



MD



## 12. MEMORIJALNI NAUČNI SKUP IZ ZAŠTITE ŽIVOTNE SREDINE

„DOCENT DR MILENA DALMACIJA“

zajedno sa

2. PROLEĆNOM ŠKOLOM UNAPREĐENIH TRETMANA  
OTPADNIH VODA - SMARTWATERTWIN

# KNJIGA RADOVA

01-03.04.2025.  
Novi Sad



# Organizatori



**Univerzitet u Novom Sadu**

**Prirodno-matematički fakultet**

**Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu  
životne sredine**

**Fondacija "Docent dr Milena Dalmacija"**

**SmartWaterTwin HE Project**



**KNJIGA RADOVA**

**IZDAVAČ  
GLAVNI UREDNIK**

**12. Memorijalni naučni skup iz zaštite životne sredine  
„Docent dr Milena Dalmacija“  
Prirodno-matematički fakultet, UNS  
dr Đurđa Kerkez, dr Dunja Rađenović,  
dr Dragana Tomašević Pilipović**

CIP - Katalogizacija u publikaciji  
Biblioteka Matice srpske, Novi Sad

502.17(082)

MEMORIЈАЛНИ научни skup iz zaštite životne sredine "Доцент др Милена Далмација" (12 ; 2025 ; Нови Сад)

Knjiga radova [Elektronski izvor] / 12. memorijalni naučni skup iz zaštite životne sredine "Docent dr Milena Dalmacija" zajedno sa 2. prolećnom školom unapređenih tretmana otpadnih voda - SmartWaterTwin, 01. - 03. 04. 2025, Novi Sad ; [glavni urednici Đurđa Kerkez, Dunja Rađenović, Dragana Tomašević Pilipović]. - Novi Sad : Prirodno-matematički fakultet, 2025. - 1 elektronski optički disk (CD ROM) ; 12 cm

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

ISBN 978-86-7031-712-3

1. Пролећна школа унапређених третмана отпадних вода - SmartWaterTwin (2 ; 2025 ; Нови Сад)  
а) Животна средина - Заштита - Зборници

COBISS.SR-ID 167381001



## **Naučni odbor:**

- dr Miladin Gligorić, redovni profesor u penziji, Tehnološki fakultet Zvornik, Univerzitet u Istočnom Sarajevu
- 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
- dr Vladimir Beškoski, redovni profesor, Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu
- dr Nataša Đurišić Mladenović, vanredna profesorka, Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu

## **Organizacioni odbor:**

- dr Đurđa Kerkez, vanredna profesorka, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Dragana Tomašević Pilipović, redovna profesorka, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Anita Leovac Mačerak, docentkinja, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Vesna Pešić, docentkinja PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Nataša Slijepčević, naučna saradnica, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Nataša Duduković, asistentkinja sa doktoratom, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Dunja Rađenović, naučna saradnica, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Jasmina Nikić, naučna saradnica, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Tijana Marjanović, istraživač saradnica, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- MSc Jovana Pešić, istraživač 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
- Nada Popsavin, stručna saradnica za odnose sa javnošću, PMF, Univerzitet u Novom Sadu

# Sadržaj



## Sekcija: Voda (V)

**V-1.** Anka Jevremović, Maja Milojević-Rakić: *Optimizacija zeolita (FAU, BEA i MFI) za uklanjanje pesticida iz vodenih sredina (Predavanje po pozivu - Laureati)*

**V-2.** Aleksandar Krstić: *Primena ugljeničnih kriogelova dopiranih azotom i sumporom za uklanjanje teških metala i farmaceutika u procesu prečišćavanja voda (Predavanje po pozivu - Laureati)*

**V-3.** Danica Jovašević, Kristina Pavičević, Maja Rajković, Ivana Jelić, Marija Janković, Marija Šljivić-Ivanović: *Primena biopolimernih hidrogelova u prečišćavanju otpadnih voda*

**V-4.** Jelena Dimitrijević, Jelena Petrović, Marija Koprivica, Marija Simić, Nikola Vuković, Sanja Jevtić: *Beta zeolit funkcionalizovan aminosilanima: Novi pristup adsorpciji teških metala iz industrijskih otpadnih voda*

**V-5.** Tijana Marjanović Srebro, Tajana Simetić, Jasmina Anojčić, Tamara Apostolović, Nina Đukanović, Sanja Mutić, Jelena Beljin: *Tečno-tečna ekstrakcija pesticida: uloga zapremine uzorka i rastvarača*

**V-6.** Olja Šovljanski, Aleksandra Ranitović, Anja Vučetić, Ana Tomić, Dragoljub Cvetković: *Inženjerski potencijal bakterijskih izolata iz urbanih sredina za bioremedijaciju industrijskih efluenata sa visokom koncentracijom uree*

**V-7.** Marija Šobić, Mirjana Petronijević, Sanja Panić, Nataša Đurišić-Mladenović: *Primena magnetnih ugljeničnih kompozitnih materijala kao adsorbenata za uklanjanje emergentnih zagađujućih supstanci iz vode*

**V-8.** Petar Vojnović: *Kvalitativne karakteristike voda sliva Trebišnjice*

**V-9.** Milica Mišić, Aleksandar Jovanović: *Rudničke vode: Uticaj na životnu sredinu i inovativne metode tretmana*

## **Sekcija: Vazduh (Va)**

**Va-1.** Kristina Pavićević, Danica Jovašević, Maja Rajković, Ivana Jelić, Marija Janković, Marija Šljivić-Ivanović: *Analiza atmosferske disperzije zagađujućih materija iz industrijskih izvora u urbanim sredinama*

**Va-2.** Predrag Kuzmanović, Sofija Forkapić, Dušan Mrđa, Jovana Knežević Radić: *Monitoring koncentracije radona u zatvorenom prostoru u Srbiji*

## **Sekcija: Zemljište (Z)**

**Z-1.** Marijana Kragulj Isakovski, Jelena Beljin, Snežana Maletić: *Procena potencijalne primene otpadnog mulja i komposta dobijenog od otpadnog mulja kao organskih dodataka za zemljište*

**Z-2.** Ivana Bajić, Snežana Maletić, Tijana Zeremski, Marijana Kragulj Isakovski, Jelena Beljin, Stanko Milić: *Energetske biljke kao alat za fitoremedijaciju kontaminiranih zemljišta*

**Z-3.** Kristina Kokotović, Dragan Radnović, Marijana Kragulj Isakovski, Snežana Maletić, Stanko Milić, Dragana Tamindžija: *Izolacija i identifikacija bakterija degradera nafte i fenantrena iz zemljišta*

**Z-4.** Nataša B. Sarap, Marija M. Janković, Goran D. Češljar, Ilija Đ. Đorđević, Jelena D. Krneta Nikolić, Milica M. Rajačić: *Antropogeni radionuklidi u zemljištu i biomaterijalu šumskog ekosistema Nacionalni park Kopaonik*

**Z-5.** Stefan Mijatović, Snežana Maletić, Marijana Kragulj Isakovski, Srđan Rončević, Jelena Beljin: *Uticaj biougla na kvalitet zemljišta*

**Z-6.** Jovana Knežević Radić, Sofija Forkapić, Danijel Velimirović, Jan Hansman, Dušan Mrđa, Kristina Demirhan, Boja Knežević, Miloš Garabandić: *Ispitivanje sadržaja radionuklida i jačine ambijentalnog ekvivalenta doze zemljišta na delu područja Fruške Gore*

## Sekcija: Upravljanje otpadom (UO)

**UO-1.** Slaven Tenodi, Dejan Krčmar, Srđan Rončević: *Višekriterijumski model za prioritizaciju deponija komunalnog otpada: SAW-FUCOM (Predavanje po pozivu - Laureati)*

**UO-2.** Aleksandra Kulić Mandić, Anita Leovac Maćerak, Nataša Slijepčević, Nataša Duduković, Milena Bečelić-Tomin, Vesna Pešić, Đurđa Kerkez: *Valorizacija mulja sa postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda: hidrougalj – Strukturne karakteristike*

**UO-3.** Teodora Subić, Dragana Lukić, Vesna Vasić, Marina Šćiban, Jelena Prodanović: *Potencijal prerađenih ostataka drveta kestena iz proizvodnje tanina kao biosorbenta za uklanjanje jona hroma*

**UO-4.** Dragana Žmukić, Anita Leovac Maćerak, Nataša Duduković, Nataša Slijepčević, Dragana Tomašević Pilipović, Aleksandra Kulić Mandić, Đurđa Kerkez: *Pregled metoda ekstrakcije ekstra polimernih supstanci iz mulja i njihova dalja primena*

## Sekcija: Održivi razvoj (OR)

**OR-1.** Jelena Rmuš Mravik, Sandra Kurko: *Elektrolitičko izdvajanje vodonika na hidrotermalno sintetisanom molibden-disulfidu modifikovanom ozračivanjem jonskim snopovima srednjih energija i mehanohemijским postupkom (Predavanje po pozivu - Laureati)*

**OR-2.** Danka Kostadinović, Marina Jovanović, Vukman Bakić: *Eksperimentalno istraživanje uticaja vegetacije na temperaturu površine krova*

**OR-3.** Zorana Trivunović, Jelena Dodić: *Valorizacija efluenta industrije biogoriva u biotehnološkom postupku dobijanja bakterijskog biopolimera*

**OR-4.** Vladimir Vlatković, Saša Lazović, Tijana Milićević, Darija Obradović: *Procena faktora biokoncentracije izbranih fenolnih jedinjenja biljnog porekla primenom imobilizovane veštačke membrane*

## Sekcija: Sediment (S)

**S-1.** Đorđe Pejin, Tijana Stojanović, Slaven Tenodi, Dejan Krčmar, Dragana Tomašević Pilipović: *Tehnike uzorkovanja porne vode sedimenta*

## Sekcija: Zakonodavstvo u oblasti zaštite životne sredine (Zak)

**Zak-1.** Kristina Stamenković, Bojana Šašić, Sanja Harhaji, Vesna Mijatović Jovanović, Dragana Milijašević, Tanja Tomašević, Maja Lazović, Milana Jović: *Zakonodavstvo u oblasti javnog zdravlja i zaštite životne sredine*

## OPTIMIZACIJA ZEOLITA (FAU, BEA i MFI) ZA UKLANJANJE PESTICIDA IZ VODENIH SREDINA

Anka Jevremović<sup>1</sup>, Maja Milojević-Rakić<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Beogradu-Fakultet za fizičku hemiju, Studentski trg 12-16, 11158 Beograd, anka@ffh.bg.ac.rs

### Izvod

U radu je ispitano uklanjanje pesticida iz vodenih sredina pomoću funkcionalizovanih FAU (Y), BEA ( $\beta$ ) i MFI (ZSM-5) zeolita, koristeći adsorpciju kao jednostavnu i efikasnu metodu prečišćavanja voda. Zeoliti su modifikovani katjonskim surfaktantima (benzalkonijum-hlorid, cetilpiridinium-hlorid, tetrapropilamonijum-hlorid), jonima gvožđa i kalijum-volframofosfatom, čime su dobijeni novi adsorbenti i katalizatori. Ispitana je njihova efikasnost u adsorpciji herbicida nikosulfurona, insekticida acetamiprida i polifenola taninske kiseline, kao i katalitička aktivnost Fe-modifikovanih zeolita u heterogenom Fenton sistemu. Pokazano je da prisustvo zeolita značajno smanjuje toksičnost adsorbovanog acetamiprida, dok Fe-ZSM-5 dominantno katalizuje razgradnju, Fe-Y adsorpciju, a Fe- $\beta$  utiče na oba procesa. Sintezom bifunkcionalnih kompozita (kalijum-volframofosfat/ZSM-5) istražen je njihov potencijal kao adsorbenata za nikosulfuron i katalizatora za dobijanje etena. Utvrđeno je da interakcija između zeolita i aktivne faze poboljšava stabilnost i aktivnost materijala. Rezultati pokazuju da različite modifikacije zeolita mogu da unaprede njihovu adsorpcionu i katalitičku efikasnost, otvarajući mogućnost primene u tretmanu otpadnih voda i zaštiti životne sredine.

**Ključne reči:** zeolit, pesticid, adsorpcija, citotoksičnost, otpadne vode

### Uvod

Globalne promene u poljoprivredi i potreba za većom produktivnošću dovele su do široke upotrebe pesticida, u šumarstvu, prehrambenoj industriji i veterini. Iako doprinose povećanju prinosa, njihova nekontrolisana primena izaziva ozbiljne ekološke i zdravstvene posledice. Pesticidi zagađuju zemljište, vodu i vazduh, ulaze u lanac ishrane i mogu imati dugoročne efekte na ljudsko zdravlje. Putem udisanja, gutanja i kontakta sa kožom, ljudi su izloženi supstancama koje se dovode u vezu sa imunološkim poremećajima, alergijama i autoimunim bolestima [1-3]. Prisutnost pesticida u vodenim resursima postala je veliki ekološki problem, zbog čega su metode za njihovo uklanjanje od ključnog značaja. Zbog raznovrsnih hemijskih struktura pesticida, ne postoji univerzalna metoda uklanjanja, već se razvijaju specifični pristupi za različite zagađujuće supstance [4]. Među različitim metodama, adsorpcija se ističe kao najrasprostranjenija zbog svoje jednostavnosti i efikasnosti u tretmanu površinskih i otpadnih voda. Zeoliti, kao porozni materijali sa velikom specifičnom površinom, visokim adsorpcionim kapacitetom i niskom cenom, predstavljaju odlične adsorbente za jone i organske materije. Njihova adsorpciona svojstva zavise od hemijske strukture, odnosa Si/Al, vrste vanmrežnog katjona i prisustva aktivnih centara. Hemijski tretmani, poput kiselinsko-bazne obrade i impregnacije surfaktantima, omogućavaju prilagođavanje hidrofobnih i hidrofilnih osobina zeolita, čime se optimizuje njihova efikasnost za uklanjanje različitih jona i organskih jedinjenja. Zahvaljujući tim

modifikacijama, zeoliti se mogu prilagoditi specifičnim potrebama prečišćavanja, što ih čini značajnim materijalima u zaštiti životne sredine. Njihova adsorpciona svojstva zavise od hemijskog sastava i mogu se poboljšati ciljanim modifikacijama. Pesticidi su izuzetno problematični zagađivači zbog svoje postojanosti i bioakumulacije. Studije pokazuju da samo 0,3% primenjenih pesticida dospeva do ciljanih organizama, dok 99,7% odlazi u okruženje. Evropska unija, kroz Zelenu agendu, planira smanjenje upotrebe hemijskih pesticida za 50% do 2030. godine i radi na proširenju organske poljoprivrede na 25% ukupnih poljoprivrednih površina [5].

## Eksperimentalni deo

### Materijali

#### FAU zeoliti modifikovanih katjonskim surfaktantima

Katjonski surfaktanti (benzalkonijum-hlorid (BZC), cetilpiridinium-hlorid (CPC) i tetrapropilamonijum-hlorid (TPA)) proizvođača Sigma Aldrich korišćeni su za modifikaciju dva Y zeolita koja pripadaju FAU zeotipu sa  $H^+$  kao van-mrežnim katjonom,  $Y_5$  ( $SiO_2/Al_2O_3=5,2$ ) i  $Y_{80}$  ( $SiO_2/Al_2O_3=80$ ) (Zeolyst International).

#### FAU, BEA i MFI zeolita sa izolovanim centrima gvožđa

Y zeolit koji pripada FAU zeotipu,  $Y_{600}$  ( $SiO_2/Al_2O_3=5,2$ ,  $660 m^2 g^{-1}$ ), sušen na  $550 ^\circ C$  u roku od 3 sata, HBEA koji pripada BEA zeotipu, HBEA ( $SiO_2/Al_2O_3=25$ ,  $680 m^2 g^{-1}$ ) i HZSM-5 koji pripada MFI zeotipu, HZSM-5 ( $SiO_2/Al_2O_3=23$ ,  $425 m^2 g^{-1}$ ) (Zeolyst International), acetamiprid (99%), (Agrosava), Fe (III)-citrat and Fe (II)-oksalat (Sigma Aldrich).

#### MFI zeoliti modifikovani kalijum-volframfosfatom

Pripremljena je hidratisana  $\alpha$ -dodekavolframofosforna kiselina ( $H_3[\alpha-PW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ ) uz neprestano mešanje, polako je dodata smeša od 5 mL 80%  $H_3PO_4$  i 40 mL koncentrovane HCl. Kao nosač za KPW korišćen je HZSM-5 zeolit koji pripada MFI zeotipu,  $Z_{30}$  ( $SiO_2/Al_2O_3=30$ ),  $Z_{50}$  ( $SiO_2/Al_2O_3=50$ ) i  $Z_{80}$  ( $SiO_2/Al_2O_3=80$ ), sušen na  $550 ^\circ C$  u periodu od 4 sata, proizvođača Zeolyst International.

### Eksperimentalne metode

Modifikovani materijali su okarakterisani sledećim metodama: infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR), ramanska spektroskopija, rendgenska difrakciona analiza (RA), termogravimetrijska analiza (TGA), mikroskopija atomskih sila (AFM), analiza specifične površine materijala na osnovu njihovog kapaciteta (BET analiza), induktivno spregnuta plazma – optičko emisiona spektrometrija (ICP-OAS). Adsorpcioni i katalitički procesi su praćeni tečnom hromatografijom visokih performansi sa ultraljubičastom detekcijom (HPLC-UV) i sa ultraljubičastom-vidljivom spektrofotometrijom (UV-Vis). Eksperimenti citotoksičnosti su praćeni *in vitro* MTT (3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difenil tetrazolijum bromid) kolorimetrijskom tehnikom (redukcija tetrazola).

### Rezultati i diskusija

#### Adsorpcija taninske kiseline (TA) na modifikovanim i nemodifikovanim FAU zeolitima

Cilj ispitivanja je bila adsorpcija TA u onim količinama koje bi bile realno prisutne u sistemima zajedno sa pesticidima, npr. kada se TA koristi u formulacijama pesticida.

Langmuir, Freundlich i Langmuir-Freundlich-ovi modeli izoterme su korišćeni za opisivanje eksperimentalnih podataka. Najveća količina adsorbovane TA je izmerena za BZC/Y<sub>5</sub>,  $q_{\text{exp}} = 67,7 \text{ mg/g}$ , što odgovara 85% inicijalno prisutne količine TA. Izoterme snimljene za uzorke iz serije Y<sub>80</sub> zeolita prate drugačiju raspodelu rezultata. Dobro slaganje sa Freundlich modelom ukazuje na heterogenost adsorpcionih centara na površini zeolita. Uzorak CPC/Y<sub>80</sub> je adsorbovao najveću količinu ( $q_{\text{exp}} = 36,3 \text{ mg/g}$ ) taninske kiseline među uzorcima iz serije Y<sub>80</sub> zeolita, što je dva puta manje nego za uzorke u seriji Y<sub>5</sub> zeolita.

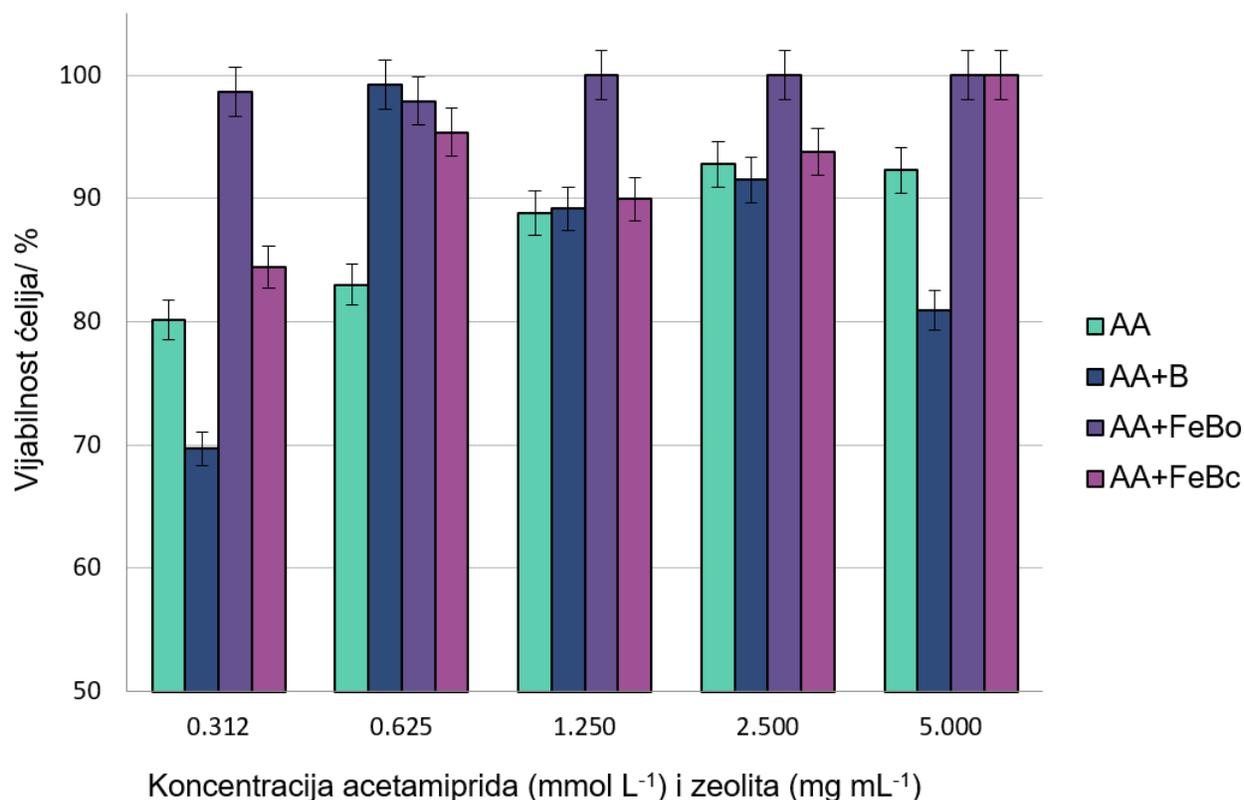
CPC/Y<sub>80</sub> modifikovan sa cetilpiridinium katjonom, pokazuje najveću konstantu ravnoteže za proces adsorpcije. Najmanje adsorbovane količine taninske kiseline ( $q_{\text{exp}} = 51,6$  i  $10,7 \text{ mg g}^{-1}$ ) su dobijene za uzorke TPA/Y<sub>5</sub> i TPA/Y<sub>80</sub>, čime se pokazuje da efikasnost ugradnje surfaktanata nije presudna za kapacitete adsorpcije, već da struktura surfaktanata igra važniju ulogu. BZC i CPC imaju benzenov prsten, dok ga TPA ne sadrži, te je  $\pi$ - $\pi$  interakcija taninske kiseline sa hidrofobnim repovima surfaktanata dominantan tip interakcije u procesu adsorpcije.

Modifikacija surfaktantima zeolita Y<sub>80</sub> dovela do značajnijeg povećanja količine adsorbovane taninske kiseline (48% u poređenju sa čistim zeolitom za CPC) nego što je to slučaj kod uzoraka serije Y<sub>5</sub> (11% u poređenju sa čistim zeolitom za BZC). Međutim, serija uzoraka Y<sub>5</sub> predstavlja daleko efikasnije adsorbente od serije Y<sub>80</sub>. Veće razlike u rezultatima dobijenim za uzorke u seriji Y<sub>80</sub> potvrđuju neujednačenu modifikaciju površine Y<sub>80</sub> zeolita.

### **Modulacija citotoksičnosti pesticida – Fe modifikovani zeoliti**

Analizom dva glavna načina za uklanjanje zagađujućih supstanci, adsorpcije i katalisane razgradnje u Fenton sistemu, ustanovljeno je da uticaji različitih struktura zeolita i Fe-modifikacija dovode do izražene adsorpcije (Y), katalitičke razgradnje (Z) ili udruženog efekta oba procesa (B). Iz tog razloga, ispitivanje citotoksičnih efekata započeto je sa uzorcima B serije, jer su u njima kombinovane fizičke i hemijske metode remedijacije. Ispitani su citotoksični efekti uklonjenog acetamiprida (AA) iz vode sa B, Y i Z zeolitima na ćelije humanih fibroblasta MRC-5 linije.

B uzorci su odabrani jer su pogodni za kombinaciju fizičkih i hemijskih metoda remedijacije. Na slici 1. se može videti da svi B uzorci zasićeni pesticidima u svojim Fe-modifikovanim oblicima smanjuju toksičnost pesticida više od samog B zeolita. Vijabilnost ćelija je bila veća kod FeBo zeolita nego kod uzorka FeBc. Za uzorak FeBo zeolita nije zabeležen skoro nikakav citotoksični efekat do koncentracije acetamiprida od  $5 \text{ mmol L}^{-1}$ . Na prethodnim uzorcima pokazano je, na istim ćelijama MRC-5 humanih fibroblasta, da se sa acetamipridom na Y zeolitu postiže vijabilnost ćelija od otprilike 60%, što je ~20 % manje od zabeleženog procenta za uzorak B zasićenog acetamipridom. Može se zaključiti da je B zeolit efikasniji u smanjenju toksičnosti acetamiprida od Y zeolita, što može biti uzrokovano većim odnosom Si/Al, tj. manjim sadržajem Al.



Slika 1. Citotoksičnost pesticida u prisustvu B zeolita i njegovih Fe-modifikovanih oblika na ćelijama humanih fibroblasta

## Zaključak

U ovom radu uspešno su modifikovani i okarakterisani različiti uzorci na bazi zeolita i ispitana je njihova primena u zaštiti životne sredine, kao adsorbenata i katalizatora za uklanjanje zagađujućih supstanci iz vode.

Y zeoliti (FAU struktura) modifikovani su katjonskim surfaktantima: benzalkonijum-hloridom, cetilpiridinijum-hloridom i tetrapropilamonijum-bromidom. Spektroskopska ispitivanja pokazala su da modifikacija ne menja strukturu zeolita, već se surfaktanti vezuju na površinu. Ispitivana je adsorpcija taninske kiseline na Y zeolite ( $\text{Si}/\text{Al} = 5,2$  i  $80$ ), pri čemu su svi uzorci pokazali visok adsorpcioni kapacitet. Najveću adsorpciju ostvarili su BZC/ $Y_5$  ( $\text{Si}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,2$ ) sa  $67,7 \text{ mg g}^{-1}$  i CPC/ $Y_{80}$  ( $\text{Si}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$ ) sa  $36,3 \text{ mg g}^{-1}$ . Pokazano je da taninska kiselina nije ključna za modulaciju citotoksičnosti pesticida, već prisustvo zeolita. Materijali su ispitani kao adsorbenti i Fenton katalizatori za uklanjanje acetamiprida. Fe-modifikovani ZSM-5 zeoliti dominantno katalizuju razgradnju ( $142 \text{ mg g}^{-1}$  za 1 h), dok je ZSM-5 modifikovan oksalatnim prekursorom pokazao skoro 100% razgradnju acetamiprida ( $200 \text{ mg L}^{-1}$ ) za 20 h. BEA uzorak modifikovan oksalatnim prekursorom uklonio je do  $134 \text{ mg g}^{-1}$  acetamiprida, dok FAU i BEA uzorci modifikovani citratnim prekursorom nisu pokazali značajan katalitički potencijal. Y zeoliti su imali najveći adsorpcioni kapacitet (do  $160 \text{ mg g}^{-1}$ ), ali slabije katalitičke performanse. FeB uzorak pokazao je najmanju citotoksičnost, dok je FeYo, iako efikasan adsorbent, pokazao veću toksičnost pri koncentracijama pesticida iznad 1 mM. Sintezom kompozita kalijum-

volframofosfata i ZSM-5 zeolita dobijeni su materijali sa optimizovanim adsorpcionim i katalitičkim svojstvima. Vezujući KPW na ZSM-5 zeolite različitih Si/Al odnosa, formirani su aktivni centri za katalitičke i adsorpcione procese. Z<sub>30</sub> zeoliti su se pokazali efikasnijim adsorbentima od Z<sub>50</sub> i Z<sub>80</sub>. Najbolji rezultati u reakciji dehidracije etanola i uklanjanju nikosulfurona postignuti su za uzorak ZSM-5 sa SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 30. Veći sadržaj Al i površinsko naelektrisanje poboljšali su razmenu K<sup>+</sup> i formiranje KPW. Rezultati jasno pokazuju da se adsorpciona i katalitička svojstva zeolita mogu unaprediti optimizacijom eksperimentalnih parametara modifikacije. Dobijeni materijali imaju potencijalnu primenu u zaštiti životne sredine, posebno u tretmanu otpadnih voda.

## Literatura

- [1] Tudi, M., Daniel Ruan, H., Wang, L., Lyu, J., Sadler, R., Connell, D., Chu, C., Phung, D.T. (2021). Agriculture Development, Pesticide Application and Its Impact on the Environment. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18, 1112
- [2] Hedström, A. (2001). Ion Exchange of Ammonium in Zeolites. A Literature Review. *Journal of Environmental Engineering*, 127, 673–681
- [3] Wang, S., & Wu. H. (2006). Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 482–501.
- [4] Wang, S., & Peng Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 156, 11–24.
- [5] Farm to Fork: New rules to reduce the risk and use of pesticides in the EU. (2022). [https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/QANDA\\_22\\_3694](https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/QANDA_22_3694).

# PRIMENA UGLJENIČNIH KRIOGELOVA DOPIRANIH AZOTOM I SUMPOROM ZA UKLANJANJE TEŠKIH METALA I FARMACEUTIKA U PROCESU PREČIŠĆAVANJA VODA

Aleksandar Krstić

*Institut za nuklearne nauke „Vinča” - Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju,  
Mike Petrovića Alasa 12-14, Beograd; aleksandar.krstic@vin.bg.ac.rs*

## Izvod

U ovom radu ispitana je primena sintetisanih N-dopiranih i N, S kodopiranih ugljeničnih kriogelova kao adsorbenata u procesu uklanjanja odabranih teških metala (Zn, Cd, Hg) i farmaceutika (karbamazepin, naproksen, diazepam i diklofenak) iz voda. Rezultati strukturne i površinske analize su pokazali da je: ugradnjom azota/azota-sumpora sačuvana turbostratična struktura ugljeničnog kriogela, došlo do značajnog povećanja specifične površine i promene u površinskoj hemiji za dopirane/kodopirane uzorke. U cilju ispitivanja adsorpcionih performansi i optimizacije procesa urađena je serija adsorpcionih eksperimenata. Rezultati su pokazali da najbolje adsorpcione performanse pokazuju dopirani/kodopirani uzorci sa najvećom vrednosti specifične površine i veličinom pora. Njihovi adsorpcioni kapaciteti, dobijeni primenom Lengmirove izoterme, su veći za uklanjanje i teških metala i farmaceutika u odnosu na nemodifikovani uzorak kriogela. Dobijeni rezultati potvrdili su pozitivan uticaj ugradnje heteroatoma na površinske i strukturne karakteristike kao i na adsorptivne performanse materijala.

**Ključne reči:** ugljenični kriogel, dopiranje, kodopiranje, adsorpcija, farmaceutici, teški metali.

## Uvod

Zagađenje životne sredine i voda trenutno je jedan od najvećih problema sa kojima se suočava čovečanstvo. Zagađujuće supstance koje su prisutne u životnoj sredini su teški metali, lekovi, pesticidi, razne industrijske hemikalije, boje, deterdženti kao i zagađivači koji su posledica ljudskih aktivnosti. Teški metali su toksične komponente koje u životnu sredinu mogu dospeti iz različitih izvora, npr. direktnim ispuštanjem industrijske otpadne vode u reke, rastvaranjem minerala, iskopavanjem i preradom ruda, sagorevanjem fosilnih goriva [1]. Pored teških metala, i prisustvo farmaceutika u vodi takođe ima negativne efekte na životnu sredinu. Metode koje su do sada korišćene za uklanjanje zagađujućih supstanci iz vode su taloženje, koagulacija, flokulacija, filtracija, jonska izmena, reversna osmoza, ekstrakcija, biodegradacija, elektrohemijsko razdvajanje, ozonizacija, napredni oksidacioni procesi [1-2]. Nedostatak ovih metoda ogleda se u njihovoj slaboj ekonomičnosti i efikasnosti stoga se javlja potreba za razvojem jednostavnih i relativno jeftinih metoda kao što je adsorpcija [3-4]. Različiti tipovi obnovljivih, jeftinih, i lako dostupnih materijala se mogu koristiti kao adsorbenti npr. biougljevi, biopolimeri, polimerne smole. Pored ovih materijala, različiti ugljenični materijali mogu se koristiti kao adsorbenti. Njih karakteriše velika specifična površina, elektronska i hemijska svojstva koja poboljšavaju adsorpciju, što ih čini atraktivnim za proučavanje kao adsorbenata. Poslednjih godina značajno je povećano interesovanje za upotrebu novih ugljeničnih materijala – ugljeničnih gelova za adsorpciju teških metala i farmaceutika [4-6]. Takođe ih karakteriše dobro razvijena poroznost, mala gustina, što ih

čini dobrim kandidatima za adsorbense. Prednost ugljeničnih materijala je mogućnost kreiranja željenih karakteristika materijala tokom postupka sinteze kao i nakon, primenom različitih metoda funkcionalizacije. Veliki broj istraživanja su pokazala da ugradnja stranog atoma npr azota, sumpora, bora, fosfora u ugljeničnu strukturu drastično može uticati na površinske i elektronske osobine ugljeničnih materijala. Ugradnjom azota povećava se broj površinskih defekata u strukturi i specifične površine. Ugradnja dva heteroatoma u ugljeničnu strukturu (kodopiranje) azotom i sumporom je takođe primenljivo kao metoda modifikacije. Prisustvo slobodnog elektronskog para u atomu sumpora tokom dopiranja dovodi do promena u elektronskoj strukturi ugljeničnog materijala što utiče na njegovu reaktivnost i direktno zavisi od sadržaja sumpora. Predmet istraživanja ovog rada je sinteza ugljeničnih kriogelova dopiranih azotom i kodopiranih azotom i sumporom, njihova karakterizacija i ispitivanje primene ovako modifikovanih materijala u adsorpciji teških metala i farmaceutika.

## **Ekperimentalni deo**

### **Sinteza ugljeničnih kriogelova**

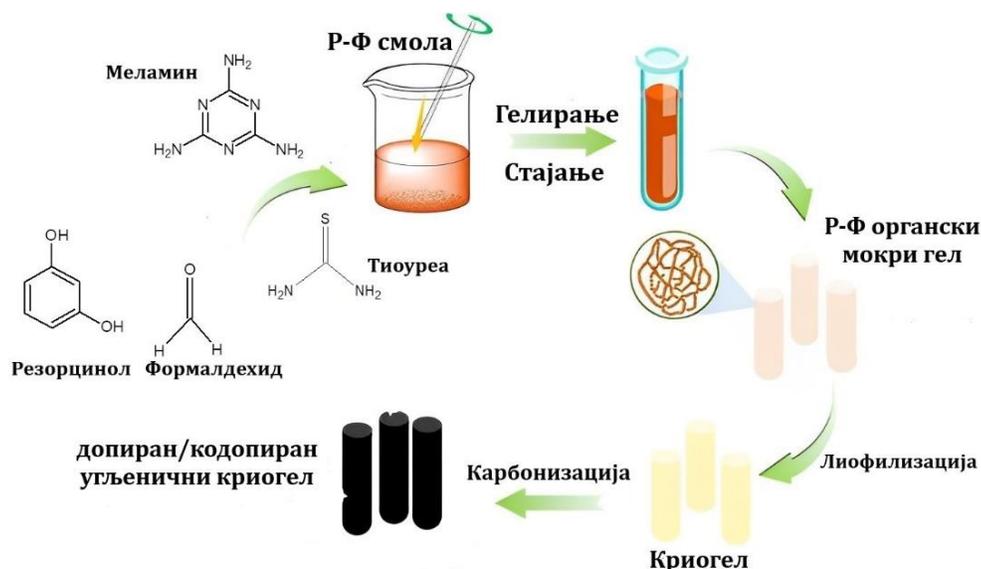
Ugljenični kriogel je sintetisan reakcijom polikondenzacije rezorcinola i formaldehida u vodenom rastvoru sa natrijum karbonatom kao baznim katalizatorom [7]. Ugljenični kriogelovi dopirani azotom su sintetisani na isti način kao i nemodifikovan kriogel, sa dodatkom melamina kao izvora azota u rastvoru karbonatnog prekursora. Melamin je dodat u količini koja odgovara nominalnim koncentracijama azota od 2, 6 i 10 mas% i označeni su CCN<sub>1</sub>, CCN<sub>2</sub> i CCN<sub>3</sub>. Ugljenični kriogelovi kodopirani azotom i sumporom sintetisani su istom procedurom kao nemodifikovan kriogel, sa dodatkom tiouree kao izvora azota i sumpora u rastvoru karbonatnog prekursora. Količina dodate tiouree je normalizovana na nominalnu koncentraciju azota od 2, 6 i 10 mas% i označeni su CCNS<sub>1</sub>, CCNS<sub>2</sub> i CCNS<sub>3</sub> [8]. Na slici 1 prikazana je shema sinteze ispitivanih materijala.

### **Karakterizacija sintetisanih materijala I adsorpcioni eksperimenti**

Sintetisani materijali karakterisani su metodama elementalne analize i BET metodom za određivanje specifične površine. U cilju ispitivanja mogućnosti upotrebe sintetisanih kriogelova kao adsorbente za uklanjanje teških metala (Zn, Cd, Hg) i farmaceutika (karbamazepin, naproksen, diazepam i diklofenak) urađeni su eksperimenti adsorpcionih izoterma [8-9]. Teški metali kvantifikovani su metodom ICP-OES, a farmaceutici metodom tačne hromatografije sa PDA detektorom (UPLC-PDA). Kapacitet adsorpcije je izračunat primenom sledeće jednačine:

$$Q_{max} \frac{C_0 - C_e}{W}$$

gde je Q<sub>max</sub> (mg/g) količina adsorbovanog analita po gramu adsorbenta; w (g) je masa adsorbenta; V (cm<sup>3</sup>) je zapremina alikvota adsorbata; C<sub>0</sub> i C<sub>e</sub> (mg/dm<sup>3</sup>) su početne i krajnje ravnotežne koncentracije analita.



**Slika 1.** Shema sinteze dopiranih i kodopiranih ugljeničnih kriogelova

## Rezultati i diskusija

Rezultati elementalne analize potvrdili su da se azot uspešno ugradio u ugljeničnu strukturu u koncentracijama od 0,45% za CCN<sub>1</sub> do 1,15% za CCN<sub>3</sub> uzorak. Kod kodopiranih uzoraka takođe je potvrđeno prisustvo azota i sumpora. Sadržaj azota je opsegu od 0,95 % za CCNS<sub>1</sub> do 1,12 % za CCNS<sub>3</sub> dok je sadržaj sumpora sličan kod sva tri uzorka i detektovan je u opsegu od 0,46 % za CCNS<sub>1</sub> do 0,52 % za CCNS<sub>3</sub>. Rezultati BET analize pokazali su da svi uzorci dominantno mezoporozni. Vrednost specifične površine za CC uzorak je 592 m<sup>2</sup>/g za dopirane 676-928 m<sup>2</sup>/g a za kodopirane 780-1530 m<sup>2</sup>/g. Vrednosti veličine čestica veće su za dopirane uzorke (1,99-3,80 nm) i kodopirane uzorke (5,53-7,05 nm) u odnosu na CC uzorak (1,91 nm). Dobijeni rezultati pokazali su drastično poboljšanje strukturnih i površinskih nastalih kao posledica ugradnje heteroatoma [8-9].

## Adsorpcione izoterme

Eksperimentalni podaci adsorpcionih izoterma su analizirani pomoću četiri modela, Lengmir, Frojndlih, Temkin i Sips. Dobijene vrednosti R<sup>2</sup> ukazuju da adsorpcija sva tri metala kod svih ispitivanih uzoraka pokazuje najbolje slaganje sa Lengmirovim i Frojndlihovim modelom. Vrednosti maksimalnog adsorpcionog kapaciteta za sve metale (Q<sub>max</sub>) koji su izračunati primenom Lengmirove izoterme, dobijene su za uzorak sa najvećom specifičnom površinom i najvećom nominalnom koncentracijom azota, CCNS<sub>3</sub> uzorak gde su dobijene vrednosti Q<sub>max</sub> za Zn 46,75 mg/g, za Cd 295,25 mg/g i Hg 250,25 mg/g.

Kod dopiranih uzoraka najbolje adsorptivne performanse je pokazao uzorak sa srednjom nominalnom koncentracijom azota, CCN<sub>2</sub>, gde su dobijene vrednosti Q<sub>max</sub> za Zn 13,47 mg/g, za Cd 82,56 mg/g i za Hg 123,25 mg/g. U početnoj fazi adsorpcije žive, površina materijala postaje heterogenija što potvrđuje smanjenje vrednosti parametra 1/nf za Cd i Hg [9].

Na osnovu dobijenih vrednosti parametara adsorpcione kinetike u slučaju adsorpcije farmaceutika, za ispitivanje adsorpcionih izoterma odabrani su uzorci CCN<sub>2</sub> i CCNS<sub>3</sub>. Na

osnovu vrednosti korelacionog koeficijenta  $R^2$ , adsorpcija karbamazepina na svim uzorcima pokazuje dobro slaganje sa svim modelima osim CCNS<sub>3</sub> uzorka gde je  $R^2$  vrednost za Lengmirovu izotermu niža. Naproksen kod svih uzoraka pokazuje najbolje slaganje sa Lengmir izotermom. Adsorpcija diazepama na CC i CCNS<sub>3</sub> pokazuje najbolje slaganje sa Lengmir i Temkin izotermom dok CCN<sub>2</sub> pokazuje bolje slaganje sa Frojndlih izotermom (Tabela 1). Adsorpcija diklofenaka na CCN<sub>2</sub> pokazuje najbolje slaganje sa Frojndlih izotermom. U poređenju sa nemodifikovanim kriogelom, najveće  $Q_{max}$  vrednosti, za sve ispitane farmaceutike dobijene su za CCN<sub>2</sub> i CCNS<sub>3</sub> uzorke osim za diklofenak gde je vrednost  $Q_{max}$  veća za CC (266,28 mg/g) u odnosu na  $Q_{max}$  CCN<sub>2</sub> (168,92 mg/g) i  $Q_{max}$  CCNS<sub>3</sub> (237,92 mg/g). Takođe je i kod adsorpcije farmaceutika potvrđeno je poboljšanje adsorpcionih performansi nastalo kao posledica ugradnje heteroatoma. Smanjenje vrednost parametra  $1/n_f$  za ukazuje na pojavu heterogenosti površine ugljeničnog kriogela nakon adsorpcije diklofenaka [9].

**Tabela 1.** Parametri Lengmir i Frojndlih izoterme za adsorpciju farmaceutika

Uzorci	Analiti	Lengmir izoterma			Frojndlih izoterma		
		$R^2$	$Q_{max}$ mg/g	$b$ dm <sup>3</sup> /mg	$R^2$	$K_F$ (mg/g) (dm <sup>3</sup> /mg) <sup>1/n</sup>	$1/n_F$
CC	CBZ	0,9758	59,75	0,9325	0,9776	26,44	0,2567
	NPR	0,9860	114,37	1,0857	0,9014	49,28	0,3063
	DZP	0,9874	104,34	0,3254	0,9446	30,73	0,2700
	DKF	0,9860	266,28	0,1409	0,9627	40,68	0,4672
CCN <sub>2</sub>	CBZ	0,9910	91,28	0,2418	0,9648	20,64	0,3218
	NPR	0,9612	120,49	0,2327	0,9492	25,64	0,3176
	DZP	0,9031	152,96	0,1344	0,9297	19,98	0,3698
	DKF	0,8925	168,92	0,1007	0,9150	20,68	0,4134
CCNS <sub>3</sub>	CBZ	0,8896	152,97	0,5467	0,9203	50,43	0,1887
	NPR	0,9925	488,06	0,1136	0,9842	49,55	0,2418
	DZP	0,9601	153,22	0,6139	0,9345	55,55	0,2919
	DKF	0,9390	237,29	0,2726	0,9198	49,28	0,2515

## Zaključak

Elementalna analiza je potvrdila uspešnost ugradnje azota i sumpora u ugljeničnu strukturu. BET analiza je pokazala da je dopiranje odnosno kodopiranje dovelo do značajnog povećanja specifične površine i veličine pora. Vrednosti  $Q_{max}$  dobijene primenom Lengmirove izoterme veće su za dopirane i kodopirane uzorke i za adsorpciju teških metala i za adsorpciju farmaceutika čime je potvrđeno povećanje adsorptivnih performansi ugljeničnih kriogelova nakon ugradnje heteroatoma. Ovaj fenomen je posebno izražen kod uzorka sa najvećom specifičnom površinom CCNS<sub>3</sub>. Dobijeni rezultati pokazali su da dopirani i kodopirani ugljenični kriogelovi mogu biti potencijalno dobro rešenje za uklanjanje teških metala i farmaceutika iz voda.

## Literatura

- [1] Zamora-Ledezma, C., Negrete-Bolagay, D., Figureoa, F., Zamora-Ledezma, E., Ni, M., Alexis, F. (2021). Heavy metal water pollution: A fresh look about hazards, novel and conventional remediation methods. *Environmental Technology & Innovation*, 22.
- [2] Joss, A., Zabczynski, S., Gobel, A., Hoffmann, B., Löffler, D., McArdell, C. S., Ternes, T. A., Thomsen, A., Siergrist, H. (2006). Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme. *Water Research*, 40(8).
- [3] Luján-Facundo, M.J., Iborra-Clar, M.I., Mendoza-Roca, J.A., Alcaina-Miranda, M.I. (2019). Pharmaceutical compounds removal by adsorption with commercial and reused carbon coming from a drinking water treatment plant, *Journal of Cleaner Production*, 238, 117866.
- [4] Ndoun, M.C., Elliott, H.A., Preisendanz, H.E., Williams, C.F., Knopf, A., Watson, J.E. (2021). Adsorption of pharmaceuticals from aqueous solutions using biochar derived from cotton gin waste and guayule bagasse. *Biochar*, 3(1).
- [5] Rusli, N.S., & Ngadi, N. (2016). Adsorptive Removal of Chromium (VI) Ions Using Cryogel Derived from Oil Palm Fronds' Lignin. *Applied Mechanics and Materials*, 818.
- [6] Ganesamoorthy, R., Vadivel, V.K., Kumar, R., Kushwaha, O.S., Mamane, H. (2021). Aerogels for water treatment: A review. *Journal of Cleaner Production*. 329, 129713.
- [7] Babić, B., Kaluderović, B., Vračar, L., Krstajić, N. (2004). Characterization of carbon cryogel synthesized by sol-gel polycondensation and freeze-drying. *Carbon*, 42, (12–13).
- [8] Kalijadis, A., Gavrilov, N., Jokić, B., Gilić, M., Krstić, A., Pašti, I., Babić, B. (2020). Composition, structure and potential energy application of nitrogen doped carbon cryogels. *Materials Chemistry and Physics*, 239
- [9] Krstić, A., Lolić, A., Mirković, M., Kovač, J., Minović Arsić, T., Babić, B., Kalijadis, A. (2022). Synthesis of nitrogen doped and nitrogen and sulfur co-doped carbon cryogels and their application for pharmaceuticals removal from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10 (6).

## PRIMENA BIOPOLIMERNIH HIDROGELOVA U PREČIŠĆAVANJU OTPADNIH VODA

Danica Jovašević, Kristina Pavićević, Maja Rajković, Ivana Jelić, Marija Janković, Marija Šljivić-Ivanović

*Institut za nuklearne nauke "Vinča", Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju-  
Univerzitet u Beogradu, Mike Petrovića Alasa 12-14, 11001 Beograd, Srbija*

### Izvod

Jedan od primarnih problema današnjice predstavlja zagađenje vode usled prisustva jona teških metala, pojedinih anjona i boja iz industrijskih otpadnih voda. U cilju prečišćavanja vode, najbolje rezultate je pokazala metoda adsorpcije za koju se najčešće biraju hidrogelovi kao izvorni materijal. Hidrogelovi su po svojoj strukturi polimerni lanci koji su umreženi u trodimenzionalne mreže, a po poreklu mogu biti prirodni (biopolimerni) i sintetski hidrogelovi. Sintetski hidrogelovi se odlikuju dobrim mehaničkim i termičkim svojstvima, ali problem kod njihove primene je emisija gasova koja se ispušta u atmosferu tokom sinteze polimernih materijala koji se koriste za dobijanje hidrogela. Zbog toga, uz koncept cirkularne ekonomije sve više se implementira zamena sintetskih hidrogelova sa biopolimernim. Iako su biorazgradivi i biokompatibilni, glavna mana ovih alternativnih hidrogelova jeste nedostatak mehaničke i termičke stabilnosti, ali se ona lako nadomesti dodatkom nanomaterijala ili kopolimerizacijom. Postoji veliki broj radova koji su dokazali potencijal primene biopolimernih hidrogelova u uklanjanju jona teških metala, anjona i boja. Međutim, potrebno je uložiti dodatni rad na njihovoj implementaciji u privredi i na daljim istraživanjima koja bi pružila detaljniji uvid o primeni hidrogelova na biopolimernoj bazi u prečišćavanju otpadnih voda.

**Ključne reči:** hidrogel, biopolimeri, adsorpcija, otpadne vode

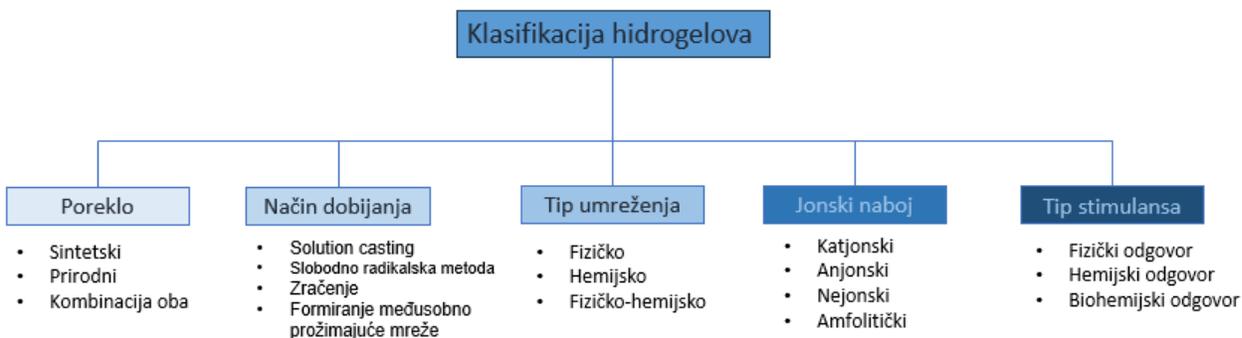
### Uvod

Kontinualan i brz razvoj tehnologije je proteklih godina značajno unapredio i povećao standard savremenog načina života. Ovako velike tehnološke promene povoljno su se odrazile na prosperitet globalne privrede i ekonomije, ali su ostavile i negativne posledice po životnu sredinu i živote ljudi. Postoji dosta štetnih aspekata koji narušavaju životnu okolinu, a to su globalno zagrevanje, zagađenje zemlje i vazduha, iscrpljivanje resursa i nestašica hrane, ali kao najučestalija u poslednje vreme izdvaja se nestašica čiste vode koja nastaje usled zagađenja površinskih i podzemnih voda [1]. Procenjuje se da oko 80% otpadnih voda iz industrije biva odbačeno bez prethodne kontrole nivoa zagađenja niti njegove sanacije. U najvećoj meri narušavanju vodenih ekosistema doprinose kožarska, tekstilna, destilerijska, metalurška, prehrambena industrija i industrija papira i boja. One izbacuju prekomernu količinu boja, organskih materija i teških metala. Usled nedostatka adekvatnih mera kontrole nivoa kontaminacije površinskih voda, prilikom kontakta sa teškim metalima i bojama, kod ljudi se javljaju mnoga akutna, subakutna i hronična oboljenja poput gastrointestinalnih bolesti, kolere, trahoma, šistosomijaze, helmintijaze i mnogih drugih [2,3]. U cilju smanjenja koncentracije polutanata u otpadnim vodama, koje

potom dopiru do zemljišta i površinskih voda, razvijeno je nekoliko metoda prečišćavanja vode, među kojima se nalazi i adsorpcija. Adsorpcija se pokazala kao brza i ekonomski isplativa metoda koja na ekološki prihvatljiv način efektivno odstranjuje polutantne, zbog čega je danas veoma zastupljena metoda u ovoj oblasti primene [4]. Prvi korišćeni adsorbenti bili su neorganskog porekla poput aktivnog uglja, minerala gline, grafena, ugljeničnih nanotuba i metalnih oksida. Sa porastom svesti o ekološkom značaju i željom da se unaprede svojstva adsorbenata, razvili su se hidrogelovi [5]. Istraživanja su pokazala da se efikasnost adsorpcije najviše ogleda kroz vrstu adsorbenta, zbog čega se fokus istraživanja prebacio na inovativne materijale za proces adsorpcije kao što su polimeri. Kada je reč o polimerima koji se koriste u prečišćavanju otpadnih voda, govori se o hidrogelovima [6]. U ovom radu će se diskutovati neka od dosadašnjih istraživanja i konstatacija koje pružaju uvid o potencijalu biopolimernih i prirodnih hidrogelova u primeni prečišćavanja otpadnih voda i zaštite životne sredine.

## Hidrogelovi

Hidrogelovi predstavljaju trodimenzionalne mreže koje nastaju fizičkim ili hemijskim umrežavanjem polimernih lanaca. Trodimenziona mreža hidrogelova je prilično porozne strukture i omogućava sposobnost bubrenja, zbog čega hidrogelovi predstavljaju odlične adsorbente [7]. U zavisnosti od porekla, hidrogelovi mogu biti sintetski i prirodni, odnosno, biopolimerni hidrogelovi. Sintetski hidrogelovi nastaju konvencionalnim procesima sinteze koji su isti onima kod konvencionalnih polimera. Polimeri koji se najviše koriste u ove svrhe su poli(akrilna kiselina), poli(akrilamid), poli(vinil alkohol), poli(etilen glikol) i slično. S druge strane, prirodni hidrogelovi nastaju umrežavanjem nekih od biopolimera koji potiču od polisaharida, proteina ili lipida (celuloza, hitin, tanini, lignin, hitozan, kolagen, pektin, skrob, alginat...) čiji su izvori biljnog ili životinjskog porekla [8]. Ove dve vrste hidrogelova se, pored osnovnih izvora sirovina, razlikuju i po njihovim mehaničkim i termičkim svojstvima, kao i po biokompatibilnosti i biorazgradivosti. Sintetski hidrogelovi poseduju odlična mehanička svojstva koja se pritom mogu na jednostavan način podešavati izmenom uslova sinteze. Pored toga imaju i dobru termičku stabilnost, a pojedini sintetski polimeri se odlikuju i biorazgradivošću. Nasuprot njima, prirodni polimeri manjkaju mehaničkim i termičkim svojstvima, ali je većina njih biorazgradiva i biokompatibilna, lako dostupna i veoma pristupačna sa ekonomskog aspekta [9]. Prema najnovijim istraživanjima, biohidrogelovi se često dizajniraju i kao kompoziti ili kopolimeri u cilju unapređenja mehaničkih svojstava i termičke stabilnosti matrice biohidrogelova [10]. Osim podele na osnovu porekla, hidrogelovi se klasifikuju i prema načinu dobijanja, tipu umreženja, jonskom naboju i odgovoru na spoljašnje stimulanse, što je prikazano na Slici 1 [11].



*Slika 1. Klasifikacija hidrogelova [11]*

## Biopolimerni hidrogelovi

U cilju smanjenja emisije štetnih gasova i sveukupnih negativnih posledica po životnu okolinu, koje proističu iz upotrebe i potrošnje neobnovljivih resursa poput plastike, pronalaze se novi materijali ili načini modifikacije postojećih materijala koji će u potpunosti ili delom zameniti konvencionalne polimerne materijale. Nove obećavajuće alternative čine biopolimeri jer se njihovom proizvodnjom ne ispuštaju štetni gasovi u atmosferu, biodegradabilni su i biorazgradivi, a pritom su netoksični i biokompatibilni. Biopolimeri se koriste u mnogim sferama privrede poput poljoprivrede, prehrambene industrije, medicine, farmacije, kozmetike i slično [12]. Ukoliko se biopolimeri upotrebe za sintezu hidrogelova, oni ispoljavaju veoma povoljne rezultate u pogledu kapaciteta bubrenja i adsorpcije teških metala i organskih materija kao što su boje. Prirodni hidrogelovi se klasifikuju prema poreklu, načinu umrežavanja, naelektrisanju, fizičkom stanju, fizičkoj konfiguraciji i sastavu. Prirodni hidrogelovi se najčešće dobijaju iz polisaharida i proteina ukoliko se posmatra aspekt porekla, dok po sastavu oni mogu biti homopolimeri, kopolimeri, interpenetrirajuće mreže i polu- interpenetrirajuće mreže [13]. Od polisaharida najčešći odabr za sintezu biohidrogela bivaju hijaluronska kiselina, hitozan i alginat, dok se od proteina najviše biraju kolagen, želatin i lizozim [13].

## Hitozan

Zahvaljujući svojim polikatjonskim svojstvima, hitozan predstavlja potencijalnu sirovinu u slučaju sorpcije jona teških metala, ali i boja zbog mogućnosti da adsorbuje amino i hidroksi grupe [14]. Milosavljević N. sa saradnicima [15]. uspešno je sintetisao hidrogelove na bazi hitozana kao prirodnog polimera i itakonske i metakrilne kiseline kao sintetskih polimera na prirodnoj bazi u cilju poboljšanja mehaničkih osobina i podesivosti bubrenja hitozan hidrogelova. Sintetisani hidrogelovi su se pokazali kao efikasni sorbenti Zn jona iz vodenih rastvora. Ključnu ulogu u procesu adsorpcije ovih hidrogelova su igrale funkcionalne grupe koje se nalaze u hitozanu, itakonskoj i metakrilnoj kiselini (-NH<sub>2</sub>, -OH, -COOH), kao i pH vrednost i temperatura [15]. Hitozan je, pored metalnih jona, sposoban da adsorbuje i mnoge boje. Skup naučnika sa dr Lopamudrom [16] objavio je rad o dekolorizaciji Kongo crvene boje korišćenjem biorazgradivog grafen-oksida/hitozan/poli (vinil alkohol) (GO/hitozan-PVA) hibridnog hidrogela. Ideja je bila dobiti hidrogel poli (vinil alkohola)

ojačan hitozanom i grafen-oksdom, koji se može na lak način odvojiti od vode i biti biorazgradiv u prirodi istovremeno. Rezultati pokazuju da pH znatno utiče na efikasnost adsorpcije gde se na nižim vrednostima pH postiže veći procenat adsorbovane Kongo crvene boje. Još jedan važan podatak jeste da se tokom adsorpcije kompozitnim hidrogelom GO/hitozan-PVA postižu bolji rezultati nego tokom adsorpcije biopolimernog hidrogela hitozan/PVA, jer dodatak grafen-oksida povećava termičku stabilnost i poroznost strukture hidrogela [16].

### Alginat

Alginat je još jedan od značajnih biopolimera koji se primenjuju u obliku hidrogela za tretiranje kontaminiranih voda. Za dobijanje hidrogelova se u najvećoj meri koristi natrijum-alginat (NaAlg) koji se izoluje iz morskih algi i ima hidrofilnu prirodu. Uz hidrofilnost, njegove prednosti su i dobro oslobađanje proteina i jako dobar kapacitet adsorpcije [13,17]. Radi ispitivanja adsorpcione moći hidrogelova na bazi NaAlg, Chengling B. i ostali [20] su pripremili grafen-oxid/alginat hidrogel membrane (GHAM) koje adsorbuju jone hroma Cr(III) i olova Pb (II). Nakon ispitivanja, zaključeno je da pored temperature i pH vrednosti, na kapacitet adsorpcije utiče i početna koncentracija jona u vodenom rastvoru. Pored toga, mogućnost recikliranja hidrogela, odnosno njegova regeneracija je bila evidentna čak i nakon pet ciklusa adsorpcija-desorpcija [18]. Spoj grafen-oksida i alginata je korišćen i kao adsorbent tokom procesa uklanjanja fluorida [19] i kristalno ljubičaste boje [20]. NaAlg može biti upotrebljen i kao početna komponentna hidrogela, kao što je to slučaj bio u radu Safuore A. i saradnika [21], koji su NaAlg iskoristili za dobijanje biokompatibilnih hidrogel perli od kalcijum-alginata i magnetnih hidrogel perli koje adsorbuju metil ljubičlastu boju. Dobijene vrednosti za kapacitet adsorpcije bile su veoma veoma velike, što sugerise na potencijal ovih hidrogelova u primeni prečišćavanja vode od metilen ljubičaste boje [21]. Jedan od inovativnih pristupa za uklanjanje teških metala upotrebom hidrogelova imali su Mahdiyari S. i drugi [22]. Njihova zamisao podrazumevala je dobijanje 3D štampanog nanokompozitnog hidrogela koji se umrežava pomoću zračenja elektronskim snopom u cilju efektivnog uklanjanja jona teških metala iz otpadnih voda. Značajna prednost ove metode sinteze hidrogelova leži u činjenici da nakon 3D štampanja, prethodno umreženog, hidrogela ne postoji potreba za ponovnim umrežavanjem. Alginatni hidrogelovi su bili ojačani nanoglinom, a dodatna termička stabilnost postignuta je umrežavanjem zračenjem elektronskim snopom. Rezultati dobijeni ispitivanjem kapaciteta adsorpcije Pb(II) jona, ukazali su na to da hidrogelovi koji su bili izloženi nižim dozama zračenja poseduju bolji kapacitet adsorpcije u poređenju sa onima koji su bili izloženi većim dozama zračenja [22].

### Zaključak

Iako današnji način života vrlo brzo isprati korak sa novim tehnologijama, on takođe i nepovoljno utiče na životnu okolinu i time ostavlja nepovratne posledice na zdravlje čoveka. Prekomerna emisija štetnih gasova, globalno zagrevanje, zagađenje vazduha i zemljišta su neki od najevidentnijih problema savremenog načina života. Međutim, sve veću pažnju

privlači i nestašica čiste vode koju prouzrokuje prekomerno zagađenje površinskih voda i nekontrolisano ispuštanje otpadnih voda. Mnoge, do danas ispitane, metode prečišćavanja kontaminiranih voda nisu dale zadovoljavajuće ishode kao adsorpcija. Za sam proces adsorpcije u najvećoj meri se koriste hidrogelovi, jer se smatraju optimalnim adsorbentima. U sklopu koncepta održivog razvoja, prioritet se stavlja na hidrogelove koji su dobijeni od prirodnih sirovina, odnosno, na biopolimerne hidrogelove. Međutim, biopolimerni hidrogelovi ne ispoljavaju zadovoljavajuća mehanička i termička svojstva kao što to čine sintetski hidrogelovi. Iz tog razloga, postoje opsežna istraživanja koja rade na novim alternativama za hidrogelove i koncipirani su uglavnom na sintezi kompozita nekih neorganskih supstanci i prirodnih polimera. Na ovaj način kombinuju se dobra adsorpciona svojstva biopolimera i mehanička i termička stabilnost neorganskih materija u okviru jedne stabilne 3D strukture. Kako su inovacije na temu biopolimernih hidrogelova još uvek nedovoljno istražene i ispitane, njihova implementacija na tržištu još uvek nije aktuelna, ali daljim radom na ovu temu mogu proisteći novi potencijali hidrogelova na prirodnoj bazi koji će biti uspešni u prečišćavanju otpadnih voda.

## Zahvalnica

Istraživanje predstavljeno u ovom radu realizovano je uz finansijsku podršku Ministarstva za nauku, tehnološki razvoj i inovacije Republike Srbije, uz finansiranje naučnoistraživačkog rada na Univerzitetu u Beogradu, Institutu za nuklearne nauke „Vinča“ (Ugovor br. 451-03-136/2025-03/200017).

## Literatura

- [1] Kamarudin, N.S., Dahalan, F.A., Hasan, M., An, O.S., Parmin, N.A., Ibrahim, N., Wikurendra, E.A. (2022). Biochar: A review of its history, characteristics, factors that influence its yield, methods of production, application in wastewater treatment and recent development. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 12(6), 7914-7926.
- [2] Anja, du P. (2022). **Persistent degradation: Global water quality challenges and required actions.** *CellPress*, 5(2), 129-131.
- [3] Li, L., Haoran, Y., Xiaocang, X. (2022). Effects of Water Pollution on Human Health and Disease Heterogeneity: A Review. *Frontiers in Environmental Science*, 10.
- [4] Singh, N.B., Nagpal, G., & Agrawal, S. (2018). Water purification by using adsorbents: a review. *Environmental technology & innovation*, 11, 187-240.
- [5] AlAqad, K.M., Abdelnaby, M.M., Tanimu, A., Abdulazeez, I., & Elsharif, A.M. (2024). Adsorbent Materials for Water Treatment: A review of Current Trends and Future Challenges. *Environmental Pollution and Management*, 2, 1-13.
- [6] Seida, Y., & Tokuyama, H. (2022). Hydrogel adsorbents for the removal of hazardous pollutants-Requirements and available functions as adsorbent. *Gels*, 8(4), 220.
- [7] Horkay, F., & McKenna, G.B. (2007). Polymer networks and gels. *Physical properties of polymers handbook*, 497-523.
- [8] Ahmaruzzaman, M., Roy, P., Bonilla-Petriciolet, A., Badawi, M., Ganachari, S.V., Shetti, N.P., Aminabhavi, T.M. (2023). Polymeric hydrogels-based materials for wastewater treatment. *Chemosphere*, 331, 138743.
- [9] Bashir, S., Hina, M., Iqbal, J., Rajpar, A.H., Mujtaba, M.A., Alghamdi, N.A., Ramesh, S. (2020). Fundamental concepts of hydrogels: Synthesis, properties, and their applications. *Polymers*, 12(11), 2702.
- [10] Elgarahy, A.M., Eloffy, M.G., Guibal, E., Alghamdi, H.M., Elwakeel, K.Z. (2023). Use of biopolymers in wastewater treatment: A brief review of current trends and prospects. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 64, 292-320.

- [11] Bashir, S., Hina, M., Iqbal, J., Rajpar, A.H., Mujtaba, M.A., Alghamdi, N.A., Ramesh, S. (2020). Fundamental concepts of hydrogels: Synthesis, properties, and their applications. *Polymers*, 12(11), 2702.
- [12] Balart, R., Garcia-Garcia, D., Fombuena, V., Quiles-Carrillo, L., Arrieta, M.P. (2021). Biopolymers from natural resources. *Polymers*, 13(15), 2532.
- [13] Varghese, S.A., Rangappa, S.M., Siengchin, S., Parameswaranpillai, J. (2020). Natural polymers and the hydrogels prepared from them. *Hydrogels based on natural polymers*, 17-47
- [14] Ali, M., Soud, S., Hameed, A. (2021). Chitosan hydrogel for removing of heavy metal ions from water: a review. *Engineering and Technology Journal*, 39(07), 1195-1205.
- [15] Milosavljević, N.B., Ristić, M.Đ., Perić-Grujić, A.A., Filipović, J.M., Štrbac, S.B., Rakočević, Z.L., Krušić, M.T.K. (2011). Sorption of zinc by novel pH-sensitive hydrogels based on chitosan, itaconic acid and methacrylic acid. *Journal of Hazardous Materials*, 192(2), 846-854.
- [16] Das, L., Das, P., Bhowal, A., Bhattacharjee, C. (2020). Synthesis of hybrid hydrogel nano-polymer composite using Graphene oxide, Chitosan and PVA and its application in waste water treatment. *Environmental Technology & Innovation*, 18, 100664.
- [17] Radoor, S., Karayil, J., Jayakumar, A., Kandel, D.R., Kim, J.T., Siengchin, S., Lee, J. (2024). Recent advances in cellulose-and alginate-based hydrogels for water and wastewater treatment: A review. *Carbohydrate Polymers*, 323, 121339.
- [18] Bai, C., Wang, L., Zhu, Z. (2020). Adsorption of Cr (III) and Pb (II) by graphene oxide/alginate hydrogel membrane: Characterization, adsorption kinetics, isotherm and thermodynamics studies. *International journal of biological macromolecules*, 147, 898-910.
- [19] Kumari, S., Singh, N., Sharma, R., Yadav, M., Khan, S. (2021). Kinetics and isotherms of adsorption of fluoride onto Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene/alginate nanocomposite hydrogel. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 16, 100590.
- [20] Pashaei-Fakhri, S., Peighambaroust, S.J., Foroutan, R., Arsalani, N., Ramavandi, B. (2021). Crystal violet dye sorption over acrylamide/graphene oxide bonded sodium alginate nanocomposite hydrogel. *Chemosphere*, 270, 129419.
- [21] Asadi, S., Eris, S., Azizian, S. (2018). Alginate-based hydrogel beads as a biocompatible and efficient adsorbent for dye removal from aqueous solutions. *ACS omega*, 3(11), 15140-15148.
- [22] Shahbazi, M., Jäger, H., Ahmadi, S.J., Lacroix, M. (2020). Electron beam crosslinking of alginate/nanoclay ink to improve functional properties of 3D printed hydrogel for removing heavy metal ions. *Carbohydrate Polymers*, 240, 116211.

## BETA ZEOLIT FUNKCIONALIZOVAN AMINOSILANIMA: NOVI PRISTUP ADSORPCIJI TEŠKIH METALA IZ INDUSTRIJSKIH OTPADNIH VODA

Jelena Dimitrijević<sup>1</sup>, Jelena Petrović<sup>1</sup>, Marija Koprivica<sup>1</sup>, Marija Simić<sup>1</sup>, Nikola Vuković<sup>1</sup>, Sanja Jevtić<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Bulevar Franšed'Eperea 86, Beograd, j.dimitrijevic@itnms.bg.ac.rs*

<sup>2</sup> *Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Karnegijeva 4, Beograd*

### Izvod

Ovaj rad istražuje adsorpcionu efikasnost modifikovanog sintetskog  $\beta$ -zeolita za uklanjanje jona teških metala ( $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$ ) iz vodenih rastvora. U cilju poboljšanja njegovih adsorpcionih svojstava ispitivana je modifikacija  $\beta$ -zeolita sa (3-aminopropil) trietoksisilanom. Dobijeni eksperimentalni rezultati ukazuju na povećanje kapaciteta vezivanja  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  jona sa 19,1 mg/g i 23,4 mg/g na 43,4 mg/g i 65,6 mg/g nakon modifikacije  $\beta$ -zeolita, respektivno. Adsorpcija jona metala prati kinetički model pseudo-drugog reda, sa visokom korelacijom ( $R^2 > 0,99$ ), što ukazuje na hemisorpciju kao mehanizam vezivanja.

**Ključne reči:**  $\beta$ -zeolit, aminosilanizacija, adsorpcija, teški metali, kinetika.

### Uvod

Industrijalizacija i urbanizacija donose niz ekoloških izazova, pri čemu zagađenje vodenih resursa predstavlja jedan od najkritičnijih problema. Industrijske otpadne vode zagađene toksičnim jedinjenjima, uključujući teške metale, kontinuirano se ispuštaju u prirodne ekosisteme, ugrožavajući kvalitet vode i biodiverzitet. Među najčešće prisutnim metalima u industrijskim otpadnim vodama su bakar ( $\text{Cu}^{2+}$ ) i olovo ( $\text{Pb}^{2+}$ ), koji potiču iz različitih sektora, kao što su rudarstvo, metalurgija, proizvodnja baterija i hemijska industrija. Njihova akumulacija u životnoj sredini izaziva dugoročne posledice zbog visoke toksičnosti, biodostupnosti i nemogućnosti prirodne razgradnje. Pored ekoloških implikacija, izloženost ovim metalima može imati ozbiljne zdravstvene posledice kod ljudi i životinja, uključujući neurološke poremećaje, kardiovaskularne bolesti i oštećenja unutrašnjih organa [1,2]. Zbog navedenih problema, efikasno uklanjanje teških metala iz otpadnih voda postaje prioritet u oblasti zaštite životne sredine. Konvencionalne metode prečišćavanja, poput hemijske precipitacije, jonske izmene i membranskih tehnologija, pokazale su određena ograničenja, uključujući visoke operativne troškove, stvaranje velikih količina sekundarnog otpada i ograničenu selektivnost prema specifičnim metalnim jonima. Stoga se intenzivno istražuju alternativni pristupi, a jedan od najperspektivnijih pravaca razvoja jeste upotreba visokoeffikasnih adsorbenasa za uklanjanje toksičnih metala iz vodenih rastvora [3]. Zeoliti, kao kristalni aluminosilikati sa poroznom strukturom, velikom specifičnom površinom i sposobnošću selektivne adsorpcije jona metala, predstavljaju izuzetno atraktivne materijale za ovu namenu. Posebno se izdvaja  $\beta$ -zeolit, visoko-silikatni zeolit, koji u svojoj strukturi poseduje kanale pravilnog oblika u koje je moguće smestiti različite organske molekule koje utiču na poboljšanje adsorpcionih svojstava. Modifikacija  $\beta$ -zeolita aminosilanima, poput (3-aminopropil) trietoksisilana (APTES), omogućava uvođenje dodatnih aktivnih centara koji poboljšavaju interakciju sa metalnim jonima i povećavaju

njegovu efikasnost kao adsorbensa [3-5]. Cilj ovog istraživanja je ispitivanje kinetičkih aspekata adsorpcije  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  na modifikovanom  $\beta$ -zeolitu, kako bi se optimizovala njegova efikasnost u uklanjanju teških metala iz vodenih rastvora i dalje primena u prečišćavanju voda.

### **Eksperimentalni deo**

Beta zeolit korišćen u ovom istraživanju predstavlja sintetski zeolit nabavljen od kompanije Clariant sa molskim odnosom  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  25. Pre same modifikacije, zeolit je kalcinisan na temperaturi od  $550\text{ }^\circ\text{C}$  tokom 2 sata, kako bi se uklonile adsorbovane površinske nečistoće i molekuli vlage prisutni u strukturi materijala. Kalcinisani zeolit je ohlađen u eksikatoru do sobne temperature i čuvan u zatvorenim staklenim posudama.

Modifikacija  $\beta$ -zeolita izvedena je hemijskom funkcionalizacijom pomoću (3-aminopropil) trietoksisilana (APTES, 99%, Sigma-Aldrich). Postupak modifikacije obavljen je tako što je 5,00 g prethodno pripremljenog  $\beta$ -zeolita suspendovan u 50 ml apsolutnog etanola (99%). U suspenziju je zatim dodato 2 ml APTES-a, a reakcioni sistem održavan na temperaturi od  $70\text{ }^\circ\text{C}$  uz konstantno mešanje na magnetnoj mešalici tokom 24 sata, kako bi se obezbedila potpuna reakcija između površine zeolita i aminosilana. Nakon završene reakcije, dobijeni modifikovani uzorak je više puta ispran čistim etanolom, a zatim filtriran. Dobijeni produkt je sušen u laboratorijskoj sušnici na  $50\text{ }^\circ\text{C}$  u trajanju od 6 sati, nakon čega je čuvan u eksikatoru [6,7].

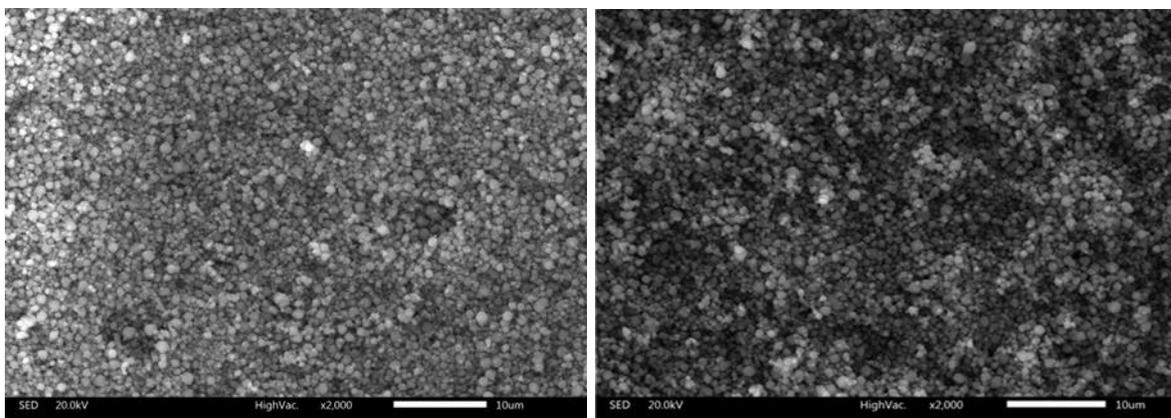
Adsorpcioni eksperimenti su vršeni u šaržnom sistemu pri sobnoj temperaturi ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) i konstantnoj pH vrednosti od 5,0 za oba polutanta. Za pripremu rastvora ispitivanih jona korišćeni su bakar(II)-nitrat  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  i olovo(II)-nitrat  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  pri čemu su sve korišćene hemikalije bile analitičkog kvaliteta. Početne koncentracije jona metala u vodenim rastvorima bile su 50 mg/L za  $\text{Cu}^{2+}$  i 100 mg/L za  $\text{Pb}^{2+}$ . U eksperimentima je korišćeno 0,02 g modifikovanog  $\beta$ -zeolita koji je dodat u 40 ml rastvora jona metala. Adsorpcioni proces vršen je mešanjem suspenzija na orbitalnom šejkeru sa brzinom od 250 rpm tokom vremenskog intervala od 15 do 1440 minuta, kako bi se ispitao uticaj vremena kontakta na efikasnost uklanjanja metala. Nakon svakog eksperimenta, suspenzije su filtrirane, a koncentracije  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  u filtratima određivane su metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije (AAS, PerkinElmer Analyst 300).

SEM analiza korišćena je za ispitivanje morfologije  $\beta$ -zeolita pomoću uređaja Tescan Mira 3 FEG.

### **Rezultati i diskusija**

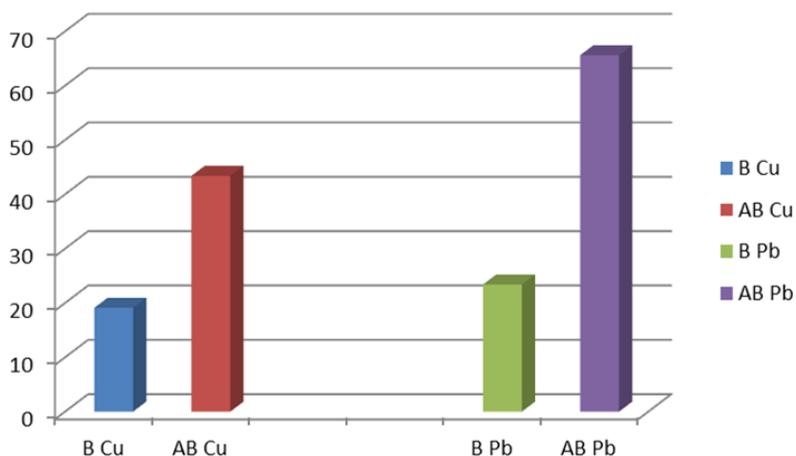
Morfološka analiza modifikovanog  $\beta$ -zeolita izvedena je pomoću SEM mikroskopije, sa ciljem da se potvrdi uticaj postupka modifikacije na morfologiju materijala. Dobijeni SEM snimci pokazuju da proces modifikacije nije uzrokovao značajne promene u morfologiji  $\beta$ -zeolita. Površinska struktura zeolita ostala je očuvana nakon primenjenog tretmana. Analizom je dodatno potvrđeno da na česticama  $\beta$ -zeolita nije došlo do vidljivih deformacija, kao ni strukturnih degradacija ili aglomeracije [8].

Dobijeni rezultati potvrđuju efikasnost primenjene metode modifikacije, čime se omogućava poboljšana funkcionalizacija bez negativnog uticaja na strukturu  $\beta$ -zeolita. Očuvanje strukturnih i morfoloških karakteristika pruža osnov za dalje ispitivanje primene materijala, posebno u oblastima katalize i adsorpcije, gde su stabilnost i integritet strukture od ključne važnosti za efikasnost procesa.



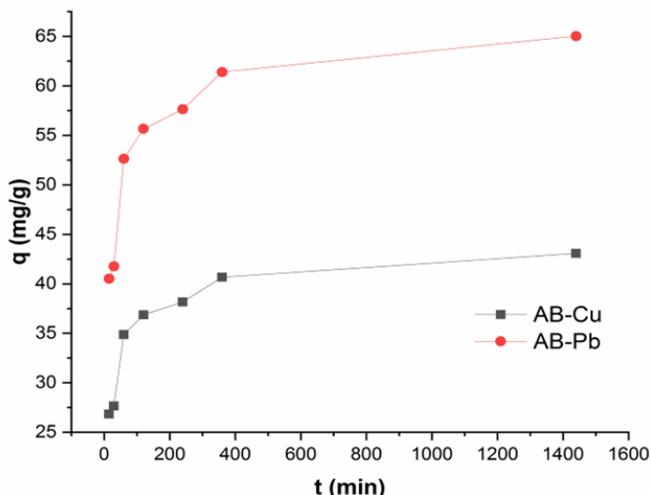
**Slika 1.** prikaz nativnog i modifikovanog  $\beta$ -zeolita

Adsorpcioni testovi su vršeni u cilju ispitivanja efikasnosti modifikovanog  $\beta$ -zeolita u uklanjanju  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  jona iz vodenih rastvora. Na osnovu eksperimentalnih rezultata dobijenih nakon 24 sata kontakta, utvrđeno je da adsorpcioni kapacitet modifikovanog  $\beta$ -zeolita iznosi 43,4 mg/g za  $\text{Cu}^{2+}$  jone, dok je za  $\text{Pb}^{2+}$  jone dostignut kapacitet od 65,6 mg/g. Testovi adsorpcije na nemodifikovanom  $\beta$ -zeolitu pokazali su značajno niže kapacitete, pri čemu je za  $\text{Cu}^{2+}$  jone utvrđena vrednost od 19,1 mg/g, a za  $\text{Pb}^{2+}$  jone 23,4 mg/g. Ovi rezultati ukazuju da modifikacija značajno povećava adsorpcioni kapacitet zeolita, posebno u slučaju olova, što sugeriše poboljšanu interakciju između jona metala i aktivnih mesta na površini adsorbensa. Dobijeni rezultati ukazuju na izražen afinitet adsorbensa prema  $\text{Pb}^{2+}$  jonima, što se može pripisati većem jonskom radijusu olova i jačim elektrostatičkim interakcijama sa aktivnim mestima na površini zeolita.



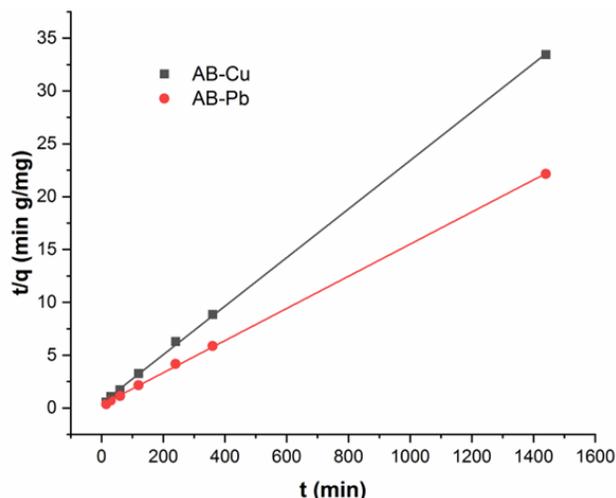
**Slika 2.** Rezultati adsorpcionih testova za jone  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$

Praćenjem promene koncentracije jona metala u rastvoru u intervalu od 15 do 1440 minuta, primećen je inicijalno ubrzan proces adsorpcije, koji se nakon šest sati usporava do dostizanja ravnoteže. Tokom početne faze, visoka brzina adsorpcije za oba polutanata može se objasniti prisustvom velikog broja dostupnih aktivnih mesta na površini modifikovanog zeolita. Kako se proces nastavlja, kapacitet adsorpcije raste sporije usled zasićenja površinskih slojeva, nakon čega dolazi do uspostavljanja adsorpcione ravnoteže [9,10].



**Slika 3.** Uticaj vremena na masu vezanih jona  $Pb^{2+}$  i  $Cu^{2+}$  pomoću modifikovanog  $\beta$ -zeolita(AB)

Kinetičke studije adsorpcije sprovedene su kako bi se dodatno razjasnio mehanizam vezivanja metalnih jona na modifikovanom  $\beta$ -zeolitu. Eksperimentalni podaci analizirani su primenom kinetičkih modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda. Adsorpcioni grafik kinetičkih modela prikazan je na slici 4, dok su izračunati parametri prikazani u tabeli 1. Rezultati su pokazali da se adsorpcioni proces bolje opisuje modelom pseudo-drugog reda za oba polutanata, što ukazuje na to da je vezivanje metala dominantno uslovljeno hemijskim interakcijama između jona zagađivača i funkcionalnih grupa prisutnih na površini adsorbensa. Visoke vrednosti koeficijenta korelacije ( $R^2 0,998$ ) dodatno potvrđuju da kinetika adsorpcije prati ovaj model, a ravnotežni kapaciteti dobijeni iz kinetičkih izračunavanja pseudo-drugog modela u saglasnosti su sa eksperimentalno utvrđenim vrednostima [11,12].



**Slika 4.** Krive adsorpcije jona  $Pb^{2+}$  i  $Cu^{2+}$  na modifikovanom  $\beta$ -zeolita(AB)

**Tabela 1.** Kinetički parametri

	AB-Cu	AB-Pb
$q_{eq, exp}$ [mg/g]	43,4	65,6
<b>Pseudo-Prvi model</b>		
$q_{eq, cal}$ [mg/g]	39,5	59,4

$k_1$ [1/min]	41,34	45,72
$R^2$	0,97759	0,98844
<b>Pseudo-Drugi model</b>		
$q_{eq,cal}$ [mg/g]	46,7	69,9
$k_2$ [g/mg min <sup>-1</sup> ]	0,0064	0,0017
$R^2$	0,9978	0,9998

## Zaključak

U ovom istraživanju je razmotrena mogućnost primene modifikovanog sintetskog  $\beta$ -zeolita kao sorbensa za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda. U cilju poboljšanja adsorpcionog kapaciteta  $\beta$ -zeolita izvršena je modifikacija sa (3-aminopropil) trietoksisilanom. Na osnovu dobijenih eksperimentalnih podataka, može se zaključiti da modifikovani  $\beta$ -zeolit pokazuje značajno poboljšanu adsorpcionu efikasnost u odnosu na nemodifikovani oblik, pri čemu je njegov afinitet prema  $Pb^{2+}$  jonima izraženiji. Kinetička studija ukazuje na to da adsorpcija prati model pseudo-drugog reda, što potvrđuje ulogu hemisorpcije u procesu vezivanja jona metala.

Pored visokih adsorpcionih kapaciteta, dodatna prednost  $\beta$ -zeolita ogleda se u očuvanju njegove strukturne stabilnosti nakon procesa modifikacije, što ga čini pogodnim za upotrebu u prečišćavanju otpadnih voda i uklanjanju toksičnih metala iz životne sredine. Ovi rezultati ukazuju na značajan potencijal modifikovanog  $\beta$ -zeolita za industrijsku primenu u sistemima za tretman vode, čime se doprinosi efikasnom i ekološki održivom pristupu u eliminaciji teških metala iz vodenih ekosistema.

## Literatura

- [1] Simić, M., Petrović, J., Šošćarić, T., Ercegović, M., Milojković, J., Lopičić, Z., Kojić, M. (2022). A Mechanism Assessment and Differences of Cadmium Adsorption on Raw and Alkali-Modified Agricultural Waste, *Processes*, 10(10), 1957.
- [2] Rajić, N., Stojaković, Đ., Jevtić, S., Zabukovec Logar, N., Kovač, J., Kaucić, V. (2009). Removal of aqueous manganese using the natural zeolitic tuff from the Vranjska Banja deposit in Serbia, *Journal of Hazardous Materials*, 172(2–3), 1450-1457.
- [3] Jevtić, S., Arčon, I., Rečnik, A., Babić, B., Mazaj, M., Pavlović, J., Matijašević, D., Nikšić, M., Rajić, N. (2014). The iron(III)-modified natural zeolitic tuff as an adsorbent and carrier for selenium oxyanions, *Microporous and Mesoporous Materials*, 197, 92-100.
- [4] Brazovskaya, E. Yu., Golubeva, O. Yu. (2017). Study of the Effect of Isomorphic Substitutions in the Framework of Zeolites with a Beta Structure on Their Porosity and Sorption Characteristics, *Glass Physics and Chemistry*, 43, 357–362.
- [5] Aguilar, G.L.D., Rodríguez Miranda, P.J., Miller, A.X.M., Astudillo, M.I.R., Muñoz, E.A.J. (2020). Removal of Zn(II) in Synthetic Wastewater Using Agricultural Wastes. *Metals*, 10, 1465.
- [6] Xu, H., Dong, C., Wang, W., Liu, Y., Li, B., Liu, F. (2023). Machine learning prediction of deep eutectic solvents pretreatment of lignocellulosic biomass. *Industrial Crops and Products*, 196, 116431.
- [7] Jelić, A., Sekulić, M., Travica, M., Gržetić, J., Ugrinović, V., Marinković, A. D., Božić, A., Stamenović, M., Putić, S. (2022). Determination of Mechanical Properties of Epoxy Composite Materials Reinforced with Silicate Nanofillers Using Digital Image Correlation (DIC). *Polymers*, 14(6), 1255.
- [8] Özel, C., Akat, C.R., Alosmanov, A., Kahveci, M. U., Emir, C., Yücel, S. (2021). Surface modification of zeolite and kaolin with 3-(aminopropyl) triethoxysilane and 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate. *Bulgarian Chemical Communications*, 53(4), 464 – 470.
- [9] Zendelska, A., Golomeova, M., Jakupi, Š., Kuvendziev, S., Lisichkov, K., Marinkovski, M. (2018). Characterization and application of clinoptilolite for removal of heavy metal ions from water resources, *Geologica Macedonica*, 32(1), 21–32.

- [10] Dimitrijević, J., Jevtić, S., Marinković, A., Simić, M., Koprivica, M., Petrović, J. (2023). Ability of Deep Eutectic Solvent Modified Oat Straw for Cu(II), Zn(II), and Se(IV) Ions Removal. *Processes*, 11(5), 1308.
- [11] Petrović, J., Stojanović, M., Milojković, J., Petrović, M., Šoštarić, T., Laušević, M., Mihajlović, L.M. (2016). Alkali modified hydrochar of grape pomace as a perspective adsorbent of Pb<sup>2+</sup> from aqueous solution. *Journal of Environmental Management*, 182, 292–300.
- [12] Jevtić, S., Arčon, I., Rečnik, A., Babić, B., Mazaj, M., Pavlović, J., Matijašević, D., Nikšić, M., Rajić, N. (2014). The iron(III)-modified natural zeolitic tuff as an adsorbent and carrier for selenium oxyanions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 197, 92–100.

## TEČNO-TEČNA EKSTRAKCIJA PESTICIDA: ULOGA ZAPREMINE UZORKA I RASTVARAČA

Tijana Marjanović Srebro<sup>1</sup>, Tajana Simetić<sup>1</sup>, Jasmina Anojčić<sup>1</sup>, Tamara Apostolović<sup>1</sup>,  
Nina Đukanović<sup>1</sup>, Sanja Mutić<sup>1</sup>, Jelena Beljin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>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: [tijanam@dh.uns.ac.rs](mailto:tijanam@dh.uns.ac.rs)

### Izvod

U ovom radu ispitan je uticaj zapremine uzorka i rastvarača na efikasnost tečno-tečne ekstrakcije atrazina i simazina iz vodene faze. Eksperimenti su izvedeni sa heksanom i metilen-hloridom kao rastvaračima, pri različitim zapreminskim odnosima. Rezultati su pokazali da veća zapremina rastvarača (npr. 20 ml heksana) uz veću zapreminu vode (200 ml) dovodi do visoke ekstrakcione efikasnosti, dok smanjenje pomenutih zapremina (50 ml vode/ 3 ml heksana) rezultira nižom efikasnošću zbog ograničenog kapaciteta ekstrakcije rastvaračem. Metilen-hlorid je pokazao veću efikasnost pri manjim zapreminama u poređenju sa heksanom, što se može pripisati njegovom većem polaritetu i boljoj rastvorljivosti organskih jedinjenja. Ovi rezultati pružaju važne smernice za optimizaciju ekstrakcionih postupaka, doprinoseći efikasnijoj pripremi uzoraka i mogu poslužiti kao osnova za dalja istraživanja u složenijim realnim matriksima. U narednoj fazi istraživanja biće sprovedena detaljna interna validacija metode kako bi se dodatno potvrdila njena pouzdanost i primenljivost u analitičkim postupcima.

**Ključne reči:** pesticidi, tečno-tečna ekstrakcija, gasna hromatografija

### Uvod

Zagađenje voda pesticidima predstavlja jedan od ekoloških izazova savremenog doba, naročito u kontekstu intenzivne poljoprivredne proizvodnje. Iako pesticidi igraju značajnu ulogu u zaštiti biljaka i povećanju prinosa, njihovo dospevanje u površinske i podzemne vode putem ispiranja sa zemljišta može imati ozbiljne posledice po ekosisteme i ljudsko zdravlje. Čak i u veoma niskim koncentracijama, pesticidi mogu narušiti biološku ravnotežu i ugroziti biljni i životinjski svet [1].

Posebno su problematični triazinski herbicidi, u koje spadaju atrazin i simazin, koji su se zbog svoje hemijske postojanosti detektovali u nekim zemljama i u vodi za piće. Njihovo prisustvo u životnoj sredini izazvalo je pooštavanje regulativa, pa je upotreba ovih herbicida u pojedinim evropskim zemljama potpuno zabranjena [2].

Praćenje i uklanjanje pesticida iz voda zahteva primenu visokoosetljivih analitičkih tehnika koje omogućavaju detekciju ovih mikropolutanata u tragovima. Metode poput tečne hromatografije visokih performansi (eng. High-performance liquid chromatography, HPLC) i gasne hromatografije (eng. Gas chromatography, GC) često se kombinuju sa tehnikama pripreme uzoraka kao što su tečno-tečna ekstrakcija (eng. Liquid-liquid extraction, LLE) i čvrsto-tečna ekstrakcija (eng. Solid-phase extraction, SPE). Pravilnim

izborom rastvarača i optimizacijom uslova ekstrakcije povećava se osetljivost i preciznost analize, što omogućava pouzdanu detekciju i kvantifikaciju pesticida čak i u složenim matriksima, poput otpadnih voda.

Ove analitičke tehnike, u kombinaciji sa naprednim pristupima u tretmanu voda, pružaju osnovu za razvoj efikasnih strategija zaštite vodnih resursa i očuvanja ekološke ravnoteže. Cilj ovog rada bio je optimizacija pripreme uzoraka primenom tečno-tečne ekstrakcije, radi što efikasnijeg ekstrahovanja atrazina i simazina iz vodenih uzoraka i postizanja maksimalne ekstrakcione efikasnosti. Istraživanje je bilo usmereno na ispitivanje uticaja zapreminskog odnosa između vode i rastvarača na efikasnost ekstrakcije ovih pesticida, kao i na izbor najpogodnijeg rastvarača u zavisnosti od njegovih fizičko-hemijskih osobina i sposobnosti rastvaranja analita. Pored toga, rad pruža smernice za dalja istraživanja i optimizaciju metoda za monitoring pesticida u složenim vodenim matriksima.

## **Eksperimentalni deo**

### **Materijali**

U eksperimentima su korišćeni standardi atrazina i simazina (Sigma Aldrich), organski rastvarači heksan i metilen-hlorid (J.T. Baker®), kao i anhidrovani natrijum-sulfat (Lach:ner). Svi eksperimenti su izvedeni u laboratorijski čistoj vodi, u duplikatu.

### **Metode**

#### **Procedura pripreme uzoraka za određivanje atrazina i simazina iz vode**

Tečno-tečna ekstrakcija sprovedena je kako bi se izdvojili atrazin i simazin iz vodenih uzoraka. Izvedena je na tri načina, pri čemu su varirane zapremine uzorka i rastvarača, a i korišćeni su različiti organski rastvarači kako bi se optimizovala efikasnost ekstrakcije.

#### **I način**

U 200 ml vodenog uzorka dodati su atrazin i simazin početnih koncentracija od 100 µg/L. Ekstrakcija je sprovedena u dve serije sa po 10 ml heksana, uz mućkanje od 10 minuta nakon svake serije. Ekstrakti su sakupljeni u odgovarajuću čašu zapremine 100 ml, dodat je anhidrovani natrijum-sulfat radi uklanjanja vlage, a zatim su ekstrakti upareni u struji azota do suva. Rekonstitucija uzorka je izvršena sa 1 ml heksana.

#### **II način**

U 50 ml vodenog uzorka dodati su atrazin i simazin početnih koncentracija od 100 µg/L. Ekstrakcija je izvršena uz dodatak 3 ml heksana, a uzorci su mešani intenzivno 15 minuta kako bi se obezbedila potpuna ekstrakcija analita. Nakon odvajanja organskog sloja, ekstrakt je uparen u struji azota do suva, a zatim rekonstituisan sa 1 ml heksana.

#### **III način**

U 50 ml vodenog uzorka dodati su atrazin i simazin početnih koncentracija od 100 µg/L. Ekstrakcija je sprovedena uz dodatak 3 ml metilen-hlorida, uz intenzivno mućkanje tokom

15 minuta. Nakon odvajanja organskog sloja, ekstrakt je uparen u struji azota do suva, a zatim rekonstituisan pomoću 1 ml smeše metilen-hlorid/heksan (1:1).

Ove procedure omogućile su poređenje efikasnosti različitih rastvarača i zapreminskih odnosa, pružajući podatke neophodne za dalju optimizaciju ekstrakcije atrazina i simazina iz vodenih uzoraka, kao i za internu validaciju analitičke metode.

### Analitička metoda

Koncentracija ispitivanih jedinjenja u uzorcima vode, analizirana nakon tečno-tečne ekstrakcije, određena je korišćenjem gasnog hromatografa sa masenim detektorom (eng. Gas chromatography/mass spectrometry, GC/MS; Agilent Technologies 7890A Gas Chromatograph/5975C Mass Spectrometer, Santa Clara, CA, USA). Parametri analize GC/MS metode prikazani su u Tabeli 1.

**Tabela 1.** Parametri analize GC/MS metode

Injektovana zapremina	2 $\mu$ l
Model	Pulsed Splitless
Tip kolone	Kapilarna kolona DB-5MS; 30 m x 0.25 $\mu$ m x 0.25 $\mu$ m;
Temperatura inleta	250°C
Temperaturni program	50°C-1 min.; 15°C/min-300°C-2min.

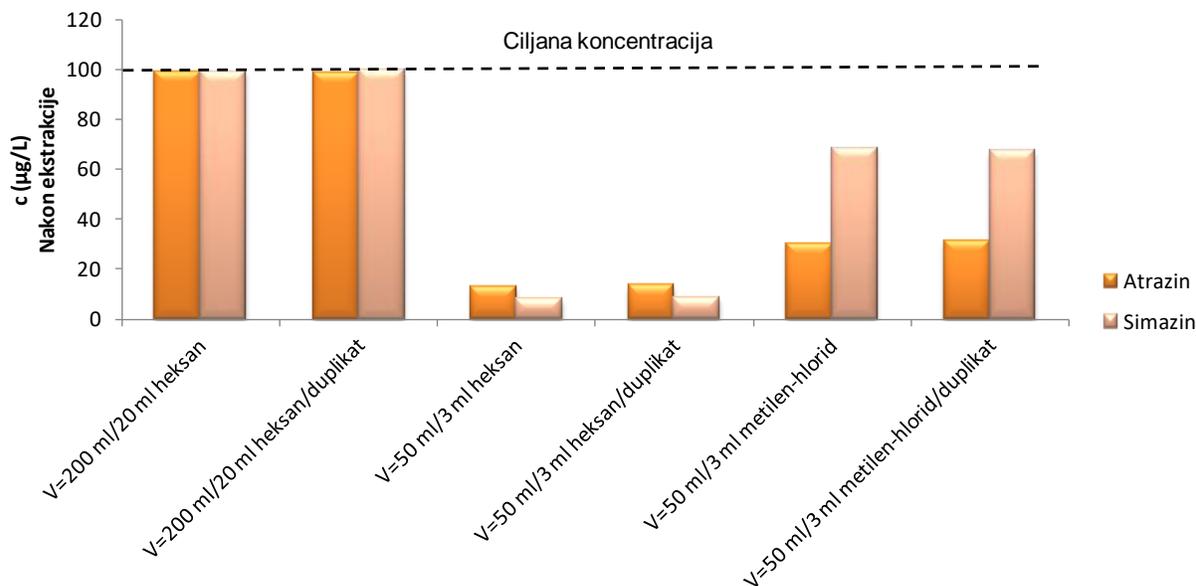
Snimanje je vršeno u SIM modu za kvantitaciju simazina i atrazina. Identifikacija pesticida vršena je pomoću target jona na tačnom retencionom vremenu (Tabela 2).

**Tabela 2.** Joni za kvantitaciju

Komponente	Jon za kvantitaciju (m/z)	Kvalitativni joni
Atrazin	200	215; 58
Simazin	201	186

### Rezultati i diskusija

Atrazin i simazin su herbicidi iz grupe triazinskih jedinjenja koji se primenjuju u poljoprivredi za suzbijanje korova, ali zbog svoje postojanosti i mobilnosti u životnoj sredini često dospevaju u površinske i podzemne vode, predstavljajući rizik po ekosisteme i ljudsko zdravlje. Zbog toga je pouzdana ekstrakcija i kvantifikacija ovih jedinjenja od suštinskog značaja za procenu zagađenja i razvoj adekvatnih metoda za tretman vode. Na slici 1 prikazane su koncentracije atrazina i simazina ( $\mu$ g/L) nakon tečno-tečne ekstrakcije pri različitim zapreminama vodenog uzorka i organskih rastvarača (heksana i metilen-hlorida), pri čemu je početna koncentracija pesticida u vodi iznosila 100  $\mu$ g/L. Nakon ekstrakcije, uzorci su analizirani primenom gasne hromatografije sa masenim detektorom.



**Slika 1.** Koncentracije atrazina i simazina ( $\mu\text{g/L}$ ) nakon tečno-tečne ekstrakcije pri različitim zapreminama vodenog uzorka i organskih rastvarača (heksana i metilen-hlorida); početna koncentracija pesticida u vodi iznosila je  $100 \mu\text{g/L}$

Rezultati pokazuju da pri većoj zapremini vode (200 ml) i većoj zapremini rastvarača (20 ml heksana) koncentracije atrazina i simazina nakon ekstrakcije ostaju blizu ciljne ( $100 \mu\text{g/L}$ ), što ukazuje na visoku efikasnost ekstrakcije u ovim uslovima. Veća zapremina rastvarača omogućava bolju ekstrakciju pesticida u organsku fazu, dok veća zapremina vode ne narušava značajno proces zbog povoljnog zapreminskog odnosa. Duplikat ovog eksperimenta dao je gotovo identične vrednosti, potvrđujući dobru ponovljivost metode.

Smanjenjem zapremine vode na 50 ml i zapremine rastvarača na 3 ml heksana, rezidualne koncentracije oba pesticida u vodenoj fazi su povećane, što ukazuje na smanjenu ekstrakcionu efikasnost. Manji zapreminski odnos vode i rastvarača (16,7:1) ograničava kapacitet rastvarača za ekstrakciju pesticida u organsku fazu, jer manja količina rastvarača ne može efikasno prevesti sve molekule analita iz vodene faze. Iako su ispitivana jedinjenja umereno hidrofobna (Log Kow za atrazin  $\approx 2,61$ , a za simazin  $\approx 2,18$  [3]), nedovoljna količina heksana smanjuje mogućnost potpunog prenosa analita iz vodene u organsku fazu, što rezultira nižom ukupnom efikasnošću ekstrakcije.

Upotrebom metilen-hlorida umesto heksana, pri istom zapreminskom odnosu (50 ml vode/3 ml rastvarača), primećeno je da su rezidualne koncentracije atrazina i simazina u vodenoj fazi nešto niže u poređenju sa heksanom, što ukazuje na bolju ekstrakcionu efikasnost. Metilen-hlorid, zbog svog većeg polariteta [3] i bolje sposobnosti da rastvara različite organske komponente, uspešnije prenosi pesticide u organsku fazu. Dodatna prednost je bila i brža separacija faza i manji gubici rastvarača zbog veće gustine i niske toplote isparavanja [3].

Dobijeni rezultati naglašavaju značaj optimizacije zapremine uzorka i rastvarača za postizanje maksimalne ekstrakcione efikasnosti. U slučaju atrazina i simazina, veći zapreminski odnos rastvarača i uzorka uz primenu niskopolarnog rastvarača poput heksana pokazao se kao najefikasniji pristup u ovom momentu.

Generalno, izbor rastvarača zavisi od specifičnih svojstava analita, kao i od kasnije analitičke tehnike (npr. GC-MS ili HPLC), što dodatno ističe važnost balansa između ekstrakcione moći i kompatibilnosti sa instrumentalnom analizom.

Ovi nalazi pružaju korisne smernice za optimizaciju metoda za monitoring pesticida u vodenim matriksima i mogu poslužiti kao osnova za dalja istraživanja koja bi uključivala složenije realne matrikse ili druge relevantne pesticide sa različitim fizičko-hemijskim osobinama.

## Zaključak

Rezultati istraživanja pokazuju da zapreminski odnos vode i rastvarača ima važnu ulogu u efikasnosti tečno-tečne ekstrakcije atrazina i simazina. Veća zapremina rastvarača (20 ml heksana) uz veću zapreminu vode (200 ml) omogućila je visoku ekstrakcionu efikasnost, pri čemu koncentracije pesticida nakon ekstrakcije ostaju blizu ciljne vrednosti. Sa druge strane, smanjenje zapremine vode i rastvarača (50 ml vode i 3 ml heksana) dovelo je do smanjenja efikasnosti ekstrakcije, jer manja količina rastvarača ima ograničen kapacitet da efikasno ekstrahuje pesticide iz vodene faze. Upotrebom metilen-hlorida pri manjim zapreminama postigla se bolja ekstrakcija u odnosu na heksan, što se pripisuje njegovom višem polaritetu i boljoj sposobnosti rastvaranja organskih mikropolutanata.

Zaključno, dobijeni rezultati naglašavaju značaj odabira adekvatnog rastvarača i optimizacije zapreminskih odnosa za postizanje maksimalne ekstrakcione efikasnosti, što je ključno za razvoj pouzdanih metoda analize pesticida u vodenim matriksima.

U narednoj fazi istraživanja biće sprovedena interna validacija analitičke metode, koja će obuhvatiti ispitivanje linearnosti, limita detekcije, praktičnog limita kvantitacije, preciznosti metode i instrumenta, kao i određivanje sistematske greške i efikasnosti ekstrakcije, čime će se dodatno potvrditi njena pouzdanost i primenljivost u analitičkim postupcima.

## Zahvalnica

Ovo istraživanje sprovedeno je uz podršku Fonda za nauku Republike Srbije, #10810, Sustainable solutions in environmental chemistry: exploring biochar potential-EnviroChar.

## Literatura

[1] da Silva Júnior, A.H., Silva de Oliveira, C.R., Lear, T.W., Mapossa, A.B., Fiates, J., de Souza, A.U., de Arruda Guelli Ulson de Souza, S.M., da Silva, A. (2024). Organochlorine pesticides remediation techniques: Technological perspective and opportunities. *Journal of Hazardous Materials*, 5, 100098.

[2] Gomes, F.B.R., Assunção, T.O.G., Dias, Á.C.L., Castro, S.R., Brandt, E.M.F. Pereira, R.O. (2023). Assessment of exposure to simazine through drinking waters in Brazil. *Environmental Advances*, 11, 100336.

[3] National Center for Biotechnology Information, PubChem Compound Database; <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2519>, pristupljeno poslednji put 09.03.2025.

## INŽENJERSKI POTENCIJAL BAKTERIJSKIH IZOLATA IZ URBANIH SREDINA ZA BIOREMEDIJACIJU INDUSTRIJSKIH EFLUENATA SA VISOKOM KONCENTRACIJOM UREE

Olja Šovljanski<sup>1</sup>, Aleksandra Ranitović<sup>1</sup>, Anja Vučetić<sup>1</sup>, Ana Tomić<sup>1</sup>, Dragoljub Cvetković<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Tehnološki fakultet Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1, 21 000 Novi Sad, Srbija;  
[oljasovljanski@uns.ac.rs](mailto:oljasovljanski@uns.ac.rs)

### Izvod

Industrijski efluenti bogati ureom predstavljaju ozbiljan ekološki izazov zbog uloge u eutrofikaciji i toksičnosti za žive organizme. U ovom radu istraživana je inženjerski potencijal bakterijskih izolata iz urbanih sredina grada Novog Sada za bioremedijaciju efluenata sa visokim sadržajem uree. Nakon dvostepene selekcije, tri izolata – *Bacillus subtilis*, *B. clausii* i *B. megaterium* – okarakterisani su kao potencijalni bioagensi koji bi efikasno vršili proces mikrobiološki indukovane precipitacije kalcijum karbonata i ostvarile visokoefikasnu hidrolizu uree u efluentima. U koraku bioremedijacije, *B. megaterium* pokazao je najvišu ureaznu aktivnost i efikasnost uklanjanja uree – sa redukcijom od 85.6% u simuliranom i 83.1% u realnom efluentu, uz formiranje do 631.8 mg/L i 617.7 mg/L taloga CaCO<sub>3</sub>, respektivno. Iako *B. clausii* i *B. subtilis* postižu niže vrednosti, oni zadržavaju stabilne biosigurnosne profile i potencijal za upotrebu u mikrobnim konzorcijumima. Rezultati ukazuju na važnost selekcije mikroorganizama na osnovu više kriterijuma – morfoloških, ekoloških i biohemijskih karakteristika, enzimske aktivnosti, rezistentnosti, te sposobnosti kolonizacije i adhezije – i otvaraju mogućnosti za razvoj efikasnih biotehnoloških rešenja za tretman industrijskih otpadnih voda.

**Ključne reči:** bioremedijacija, urbana sredina, industrijski efluenti, ureoliza, *Bacillus*, urea

### Uvod

Savremeni izazovi zaštite životne sredine sve više se fokusiraju na tretman otpadnih voda koje sadrže visok nivo azotnih jedinjenja, pre svega uree, čiji prekomerni unos u vodotokove dovodi do eutrofikacije, toksičnosti za akvatične organizme i narušavanja ravnoteže ekosistema [1]. Industrijski efluenti, naročito iz tekstilne, farmaceutske i prehrambene industrije, često sadrže velike količine uree, a njeno uklanjanje klasičnim hemijskim metodama je energetski zahtevno i ekološki diskutabilno [2]. Bioremedijacija, kao ekološki prihvatljiv pristup, koristi sposobnost mikroorganizama da metabolišu štetne supstance, a među njima se posebno ističu bakterije koje proizvode enzim ureazu. Ovaj enzim katalizuje razgradnju uree na amonijak i ugljen-dioksid, čime omogućava redukciju toksičnih komponenti i istovremeno potencira nastanak karbonatnih precipitata kroz mikrobiološku indukovanu karbonatnu precipitaciju (MICP) [3]. Naročito su zanimljivi autohtoni mikroorganizmi iz urbanih sredina, do skoro potpuno nepoznati kao bioagensi, budući da su adaptirani na ekstremne i heterogene uslove zagađenja. Njihova upotreba može doprineti razvoju lokalno optimizovanih biotehnoloških rešenja za tretman otpadnih voda [4]. Pored toga, urbano mikrobiološko okruženje često sadrži potencijalno neistražene bakterijske vrste sa specifičnim biohemijskim osobinama, uključujući visoku ureaznu aktivnost i otpornost na zagađivače [5]. U otpadnim vodama, koncentracije uree

mogu značajno premašiti prirodne nivoe i dostići čak više stotina miligrama po litru, što predstavlja rizik za vodene ekosisteme i zdravlje ljudi. Konvencionalni sistemi za prečišćavanje otpadnih voda, poput aerobne oksidacije i hemijske denitrifikacije, često nisu efikasni u prisustvu visokih koncentracija uree. Hemijski tretmani su skupi, energetski zahtevni i često dovode do sekundarnog zagađenja. Nažalost, u zemljama u razvoju, otpadne vode iz industrija se neretko ispuštaju direktno u reke i jezera bez prethodnog tretmana, dodatno pogoršavajući lokalnu ekološku situaciju [4,5]. Nasuprot tome, biološka razgradnja uree nudi održivu alternativu – ne samo da uklanja ureu iz sistema, već omogućava stvaranje karbonatnih minerala koji mogu pomoći i u vezivanju teških metala [6].

U ovom radu istražuje se inženjerski potencijal autohtonih bakterijskih izolata iz urbanih područja Novog Sada, fokusirajući se na biohemijske i metaboličke osobine, kao sposobnost degradacije uree i formiranja karbonatnih minerala u optimalnoj tečnoj hranljivoj podlozi, simulaciji otpadne vode sa visokom koncentracijom organskog opterećenja, kao i realnom uzorku tečnog efluenta iz mesne industrije.

### **Eksperimentalni deo**

Uzorci vode i sedimenta za izolaciju bakterijskih sojeva sakupljeni su sa više lokacija duž industrijskog ispusta u prirodni vodotok u Novom Sadu. Lokacije su izabrane u neposrednoj blizini prehrambenih postrojenja, a uzorci su prikupljeni sterilnim tehnikama i transportovani u laboratoriju u roku od 2 sata. Uzorci su serijski razblaženi i zasejani na hranljivu podlogu selektivnu za ureazu-pozitivne mikroorganizme – Christensenov agar. Inokulisane ploče inkubirane su na 30 °C tokom 48h u aerobnim uslovima. Pojava ružičaste halo zone oko kolonija ukazivala je na pozitivnu ureaznu aktivnost.

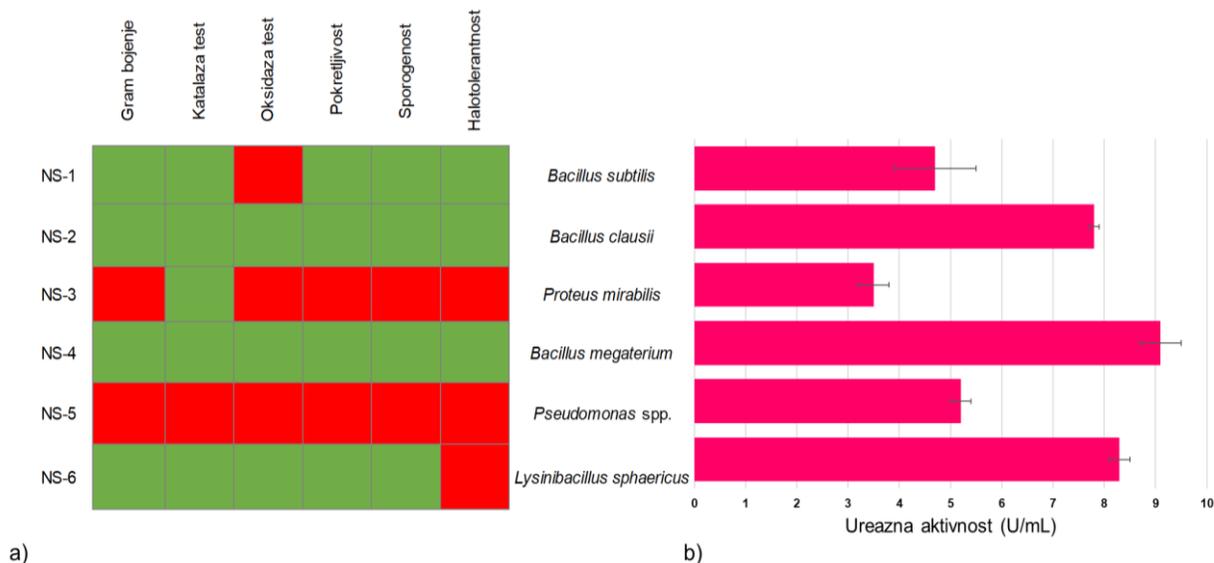
Izabrani sojevi dalje su podvrgnuti bojenju po Gramu, testovima katalaze i oksidaze, testu pokretljivosti, testu sporogenosti i testu tolerancije na prisustvo 6,5% natrijum hlorida. Kvantitativna ureazna aktivnost određena je spektrofotometrijski metodom Berthelotove reakcije. Inokulum je inkubiran u sterilnom bujonu sa 2% uree na 30 °C, a količina oslobođenog amonijaka mereno je na 630 nm. Aktivnost je izražena kao jedinice enzima (U/mL), pri čemu je jedna jedinica definisana kao količina enzima koja oslobađa 1  $\mu\text{mol}$   $\text{NH}_3/\text{min}$ . Antibiotska rezistencija testirana je disk-difuzionom metodom na Mueller-Hinton agaru u skladu sa preporukama CLSI standarda [7] upotrebom celuloznih diskčića sa ampicilin (10  $\mu\text{g}$ ), ciprofloksacin (5  $\mu\text{g}$ ) i vankomicin (30  $\mu\text{g}$ ). Sposobnost formiranja biofilma ispitana je prema kristal violet protokolu [8], koji obuhvata fiksiranje biofilma u bunarićima mikrotitar ploče pomoću 0.1% kristal violet rastvora i merenje intenzitet obojenosti spektrofotometrijski na 600 nm. Adhezija ćelija ispitivana je u polistirenskim epruvetama sa 5 mL Hranljivog bujona i inokulumom (inkubirano 24h na 30 °C u aerobnim uslovima). Nakon inkubacije, epruvete su višestruko isprane fiziološkim rastvorom, a adherentne ćelije bojene 0.1% kristal violetom (15 minuta) i ekstrahovane etanolom. Apsorbancija supernatanta određena je na 600 nm.

Kvantifikacija taloženja kalcijum karbonata ( $\text{CaCO}_3$ ) urađena je u sledećim sterilisanim medijumima: optimalnoj hranljivoj podlozi za MICP, u simuliranom efluentu (simulacija otpadne vode sa visokim sadržajem uree) kao i realnom efluentu iz mesne industrije (koncentracija uree blizu 1000 mg/L). Za simulaciju industrijskog efluenta pripremljen je model otpadne vode sa 1000 mg/L uree i dodatkom jona  $\text{Ca}^{2+}$  radi posmatranja karbonatne precipitacije. Bakterijski sojevi inokulisani su u erlenmajere sa radnim

volumenom od 200 mL, koncentracijom ćelija od 5 log CFU/mL i inkubirani 72 sata pri 30 °C u aerobnim uslovima. Nakon inkubacije, kompletna zapremina je centrifugirana na 7500 obrtaja tokom 5 minuta, a zatim su dobijeni talozi CaCO<sub>3</sub> sa primesama sušeni do konstante mase.

## Rezultati i diskusija

Rezultati biohemijske i fiziološke karakterizacije izolovanih ureaza-pozitivnih bakterijskih sojeva prikazani su na slici 1a. Većina izolata pokazala je pozitivne reakcije na testove za Gram bojenje, katalazu, pokretljivost, i sporogenost, dok su varijacije zabeležene u oksidaznoj aktivnosti i halo tolerantnosti. Na osnovu fenotipskih profila, indikativna identifikacija pomoću VITEK sistema sugeriše prisustvo sledećih vrsta: *Bacillus subtilis* (NS-1), *Bacillus clausii* (NS-2), *Proteus mirabilis* (NS-3), *Bacillus megaterium* (NS-4), *Pseudomonas* spp. (NS-5), i *Lysinibacillus sphaericus* (NS-6). Na slici 1b prikazana je kvantitativna ureazna aktivnost ovih izolata. Najvišu aktivnost pokazali su *B. megaterium*, *L. sphaericus* i *B. clausii*, sa vrednostima blizu 8–9 U/mL. Suprotno tome, *P. mirabilis* i *Pseudomonas* spp. pokazali su niže vrednosti, ispod 5 U/mL, dok je *B. subtilis* imao umerenu aktivnost od oko 5 U/mL.



**Slika 1.** Karakteristike izolata iz urbanih okruženja: a) biohemijske i fiziološke osobine sa indikativnom identifikacijom VITEK sistemom (zelena boja označava pozitivan, a crvena boja negativan rezultat testa); b) ureazna aktivnost;

Rezultati ukazuju da autohtoni bakterijski izolati iz urbanih efluenata poseduju izražene fenotipske i fiziološke razlike koje utiču na njihov bioremedijacioni potencijal. *B. subtilis*, *B. megaterium*, *L. sphaericus* i *B. clausii* pokazali su najvišu ureaznu aktivnost, što ih čini najperspektivnijim kandidatima za primenu u tretmanu otpadnih voda bogatih ureom. Ovi sojevi su u literaturi već prepoznati kao efikasni u MICP procesima i otpornosti na različite industrijske kontaminante [9]. Iako *P. mirabilis* pokazuje određeni nivo ureazne aktivnosti, njegova negativna reakcija na većinu testova (uključujući oksidazu, Gram bojenje i pokretljivost) ukazuje na ograničene mogućnosti u specifičnim primenama koje zahtevaju visoku prilagodljivost i stabilnost u industrijskim uslovima. Ova bakterija se ujedno povezuje i sa oportunističkim patogenim svojstvima, što dodatno ograničava njegovu primenu u otvorenim sistemima [10]. Interesantno je da *Pseudomonas* spp., iako često korišćen u bioremedijaciji, u ovom slučaju pokazuje nisku ureaznu aktivnost, što ukazuje

da njegova uloga u tretmanu uree može biti sekundarna. Njegova uloga u sistemima za tretman azotnih jedinjenja je više vezana za denitrifikacione procese nego za razgradnju uree [11]. Na osnovu preliminarne biohemijske, fiziološke i enzimske karakterizacije (Slika 1), odlučeno je da se izolati NS-3 i NS-5 isključe iz daljih faza eksperimenta. Ova odluka donesena je prema jasno definisanim kriterijumima relevantnim za ciljeve istraživanja, koji podrazumevaju: visoku ureaznu aktivnost kao primarni indikator potencijala za bioremedijaciju uree putem MICP procesa; stabilne biohemijske osobine koje ukazuju na adaptivnost mikroorganizama u uslovima industrijskog zagađenja; kao i ekološku bezbednost i biosigurnost potencijalnih bioagenasa.

U cilju dodatne procene biosigurnosti i funkcionalnog potencijala bakterijskih izolata odabranih za bioremedijaciju, ispitana je njihova rezistentnost na ključne antibiotike, sposobnost formiranja biofilma, kao i stepen adhezije ćelija na inertne površine. Rezultati prikazani u tabeli 1 ukazuju na razlike među izolatima kroz spomenute parametre.

**Tabela 1.** Rezistencija na antibiotike, sposobnost formiranja biofilma i adhezija ćelija odabranih bakterijskih izolata

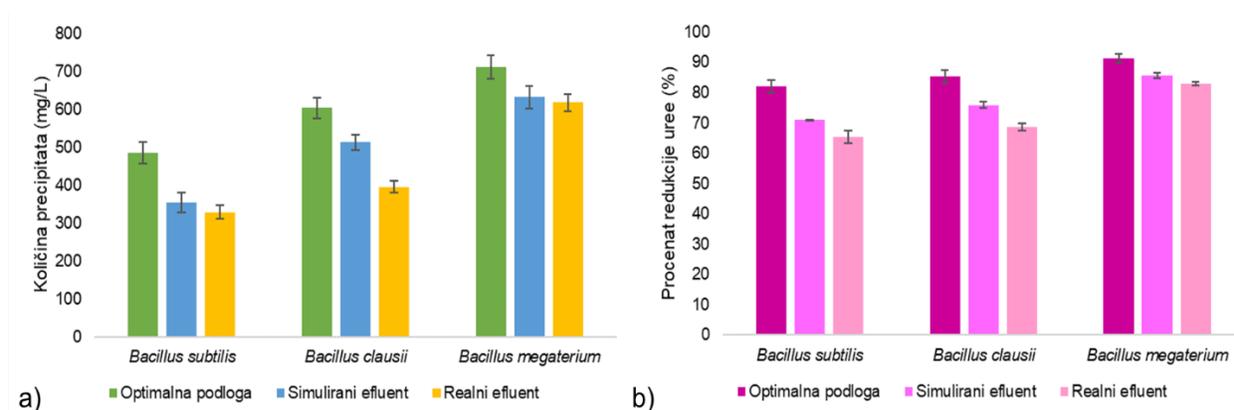
Izolat	Rezistencija na antibiotike	Potencijal stvaranjan biofilma		Adhezija na površinu (%)
		OD <sub>600</sub>	Interpretacija*	
<i>B. subtilis</i>	AMP <sup>(s)</sup> , CIP <sup>(s)</sup> , VAN <sup>(s)</sup>	0.45 ± 0.03	Umeren	38.5 ± 2.1
<i>B. clausii</i>	AMP <sup>(r)</sup> , CIP <sup>(s)</sup> , VAN <sup>(s)</sup>	0.21 ± 0.05	Nizak	17.2 ± 3.4
<i>B. megaterium</i>	AMP <sup>(s)</sup> , CIP <sup>(s)</sup> , VAN <sup>(s)</sup>	0.26 ± 0.02	Nizak	27.8 ± 1.7
<i>L. sphaericus</i>	AMP <sup>(r)</sup> , CIP <sup>(r)</sup> , VAN <sup>(r)</sup>	0.73 ± 0.04	Visok	58.6 ± 2.9

Legenda i napomene: AMP – Ampicilin, CIP – Ciprofloksacin, VAN – Vankomicin; S – osetljiv, R – rezistentan; \*Kategorizacija formiranja biofilma bazirana na vrednostima optičke gustine (OD<sub>600</sub>) prema standardizovanom kristal violet protokolu: OD < 0.3 – slab; 0.3 ≤ OD < 0.6 – umeren; OD ≥ 0.6 – jak; Adhezija na inertnu površinu izražena kao procenat adherentnih ćelija u odnosu na inokulisanu koncentraciju (protokol: ispiranje – bojenje – kvantifikacija).

Analiza antibiotske rezistencije, formiranja biofilma i sposobnosti adhezije ćelija pruža dodatne uvide u biosigurnosti i funkcionalni potencijal bakterijskih izolata koji su prethodno pokazali izraženu ureaznu aktivnost. Ovi parametri su od ključnog značaja za selekciju mikroorganizama za *in situ* i *ex situ* bioremedijacione primene [11], jer utiču na sposobnost kolonizacije, stabilnost u sistemima za prečišćavanje i bezbednost po okolinu. Najpovoljniji profil pokazao je *B. subtilis*, koji je bio osetljiv na sve testirane antibiotike, imao umeren potencijal za formiranje biofilma i srednji nivo adhezije (38.5%). Ovakav balansiran profil čini ga pogodnim kandidatom za primenu u sistemima gde je poželjna stabilna, ali kontrolisana kolonizacija bez rizika od prekomernog širenja mikrobiota. *B. clausii* je pokazao nizak potencijal za formiranje biofilma i nisku adheziju ćelija. Ovi rezultati mogu ukazivati na slabiju sposobnost trajnog zadržavanja u složenim mikroekološkim uslovima otpadnih voda, ali istovremeno smanjuju rizik od neželjenog nakupljanja biomase. *B. megaterium* imao je sličan profil, sa niskim vrednostima za oba funkcionalna parametra, ali je zadržao osetljivost na sve antibiotike, što ga čini biosigurnosno prihvatljivim. Njegova niska adhezivnost može biti ograničavajući faktor u pasivnim reaktorima, ali bi se mogao uspešno koristiti u suspenzionim sistemima ili kao deo mikrobnih konzorcijuma. Sa druge strane, *L. sphaericus* se izdvojio kao jedini izolat sa visokom sposobnošću formiranja biofilma i najvišim stepenom adhezije. Ovi rezultati ukazuju na značajan potencijal za imobilizaciju na čvrstim nosačima i formiranje stabilnih mikrobnih filmova. Iako je pokazao izrazito visoku sposobnost formiranja biofilma i adhezije na inertne površine, rezultati u okviru antibiotske rezistencije otvaraju značajna pitanja biosigurnosti. Konkretno, ovaj izolat je pokazao otpornost na sve tri testirane klase

antibiotika: ampicilin ( $\beta$ -laktami), ciprofloksacin (fluorohinoloni) i vankomicin (glikopeptidi), što ukazuje na široku višestruku rezistenciju. U kontekstu primene u bioremedijaciji, posebno *in situ* tretmana u prirodnim ili poluotvorenim sistemima, prisustvo višestruko rezistentnih mikroorganizama predstavlja ozbiljan rizik. Takvi sojevi mogu horizontalnim transferom gena preneti otpornost na druge bakterije, uključujući potencijalne patogene, čime se narušava mikrobiološka ravnoteža i ugrožava zdravlje ljudi i životinja [11]. Dodatno, iako je visok potencijal za formiranje biofilma tehnički koristan za stabilnost mikrobne populacije na čvrstim nosačima, on takođe povećava verovatnoću dugoročnog opstanka i širenja rezistentnih organizama u ekosistemima, što dodatno otežava kontrolu [8]. U skladu sa principima biosigurnosti, održivosti i regulatornim smernicama, odlučeno je da se dalji fokus istraživanja usmeri na sojeve sa dokazanim bioremedijacionim potencijalom, ali i sa povoljnijim biosigurnosnim profilom, a to su *B. subtilis*, *B. clausii* i *B. megaterium*.

Slika 2 prikazuje bioremedijacioni potencijal odabranih *Bacillus* izolata u kontekstu dva ključna parametra: količine taloženog  $\text{CaCO}_3$  i stepena redukcije uree, u tri tipa medijuma – optimalna laboratorijska podloga, simulirani efluent i realni industrijski efluent.



**Slika 2.** Potencijal odabranih izolata iz urbanih sredina za bioremedijaciju efluenata sa visokim sadržajem uree: a) kvantifikacija  $\text{CaCO}_3$  taloga; b) stepen redukcije uree;

Najveći kapacitet za taloženje  $\text{CaCO}_3$  uočava se kod izolata *B. megaterium*, koji je u svim uslovima nadmašio ostale sojeve, sa posebno izraženim učinkom u optimalnoj podlozi (preko 700 mg/L). Ovo je u skladu sa njegovim prethodno utvrđenim visokim ureaznim potencijalom i stabilnim biohemijskim osobinama. *B. clausii* pokazao je umeren kapacitet precipitacije, dok je *B. subtilis* imao najnižu efikasnost u stvaranju  $\text{CaCO}_3$ , naročito u realnim uslovima. Smanjenje precipitacije u realnim efluentima kod svih sojeva ukazuje na uticaj složenosti matriksa i moguće prisustvo inhibitora MICP procesa u industrijskoj otpadnoj vodi. Rezultati kvantifikacije redukcije uree pokazuju sličan trend kao i taloženje karbonata – *B. megaterium* je bio najefikasniji, sa više od 90% redukcije uree u optimalnim uslovima, te vrlo visokom efikasnošću i u realnim efluentima (preko 83%). *B. clausii* ostvario je 85.4% redukcije u optimalnoj podlozi i zadovoljavajuće rezultate u simuliranim i realnim efluentima. *B. subtilis* je ostvario preko 65% redukcije uree u realnim uslovima, što ukazuje na njegovu potencijalnu ulogu u manje zahtevnim sistemima ili kao deo mikrobnog konzorcijuma. Prikazani podaci potvrđuju da su uslovi medijuma ključni faktor koji usmeravaju bioremedijacioni potencijal bakterijskih izolata. Dok laboratorijski optimizovani uslovi omogućavaju maksimizaciju aktivnosti, realni efluenti predstavljaju izazov zbog kompleksnosti i mogućih inhibitora. *B. megaterium* se jasno izdvojio kao

najrobustniji kandidat za inženjersku primenu u bioremedijaciji otpadnih voda sa visokim sadržajem uree, zbog svoje visoke efikasnosti u taloženju  $\text{CaCO}_3$  i razgradnji uree u svim uslovima. Ipak, *B. clausii* i *B. subtilis* takođe pokazuju vredne karakteristike koje bi mogle biti korisne u sinergiji sa drugim sojevima.

## Zaključak

Sprovedeno istraživanje je pokazalo da autohtoni bakterijski izolati iz urbanih sredina, posebno vrste roda *Bacillus*, poseduju značajan potencijal za bioremedijaciju industrijskih efluenta bogatih ureom. Nakon morfološke, biohemijske i funkcionalne karakterizacije, izdvojena su tri perspektivna soja, *B. subtilis*, *B. clausii* i *B. megaterium*, koji su ispoljili različit nivo ureazne aktivnosti, odnosa prema dejstvu antibiotika, (ne)sposobnosti formiranja biofilma i adheziji ćelija, te taloženja  $\text{CaCO}_3$  u različitim uslovima. Najbolje rezultate u pogledu razgradnje uree i MICP procesa postigao je *B. megaterium*, sa efikasnošću redukcije uree većom od 90% i generisanjem preko 700 mg/L taloga  $\text{CaCO}_3$  u optimalnoj podlozi, kao i visokom aktivnošću i u realnim industrijskim efluentima. Ovaj rad potvrđuje da izbor odgovarajućih bakterijskih sojeva za biotehnoške aplikacije mora obuhvatiti ne samo enzimatski kapacitet, već i sposobnost kolonizacije, stabilnost u realnim uslovima i biosigurnosne karakteristike. Dobijeni rezultati otvaraju mogućnosti za dalji razvoj bioinženjerskih rešenja za efikasan tretman industrijskih otpadnih voda uz primenu lokalno adaptiranih mikroorganizama.

## Zahvalnica

Ovaj rad urađen je u okviru Programa finansiranja Ministarstva nauke, tehnološkog razvoja i inovacija (ugovorni br. 451-03-136/2025-03/ 200134 i 451-03-137/2025-03/ 200134).

## Literatura

- [1] Li, Y., Zhang, L., Liu, W., Zhou, Z. (2023). Simultaneous removal of urea nitrogen and inorganic nitrogen from high-salinity wastewater by *Halomonas* sp. H36. *Environmental Science and Pollution Research*, 30, 2544–2554.
- [2] Li, Y., Zhang, L., Liu, W., Zhou, Z. (2023). Simultaneous removal of urea nitrogen and inorganic nitrogen from high-salinity wastewater by *Halomonas* sp. H36. *Environmental Science and Pollution Research*, 30, 2544–2554.
- [3] Zhao, X., Wang, M., Wang, H., Tang, D., Huang, J. (2019). Remediation of Cd pollution by biomining of urease-producing bacteria. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(2), 268.
- [4] Afandi, A. A., Basri, H. F., Omeregje, A. I. (2024). Immobilization of Cadmium Via Ureolytic Bacteria Isolated from Greywater Waste and Horse Faeces. *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 20(5), 1–13.
- [5] Eltarahony, M., Kamal, A., Zaki, S. (2021). Heavy metals bioremediation and water softening using ureolytic strains *Metschnikowia pulcherrima* and *Raoultella planticola*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 96(11), 3152-3165
- [6] Mandal, D., Sonar, R., Saha, I., Ahmed, S., Basu, A. (2022). Isolation and identification of arsenic resistant bacteria: a tool for bioremediation. *Environmental Science and Pollution Research*, 19, 9883–9900.
- [7] CLSI (2021). Performance Standards for Antimicrobial Susceptibility Testing. Clinical and Laboratory Standards Institute, 31st ed., CLSI supplement M100.

- [8] Šovljanski, O., Pezo, L., Tomić, A., Ranitović, A., Cvetković, D., Markov, S. (2021). Contribution of bacterial cells as nucleation centers in microbiologically induced CaCO<sub>3</sub> precipitation-A mathematical modeling approach. *Journal of Basic Microbiology*, 61(9), 835–848.
- [9] Šovljanski, O., Tomić, A., Markov, S. (2022). Relationship between Bacterial Contribution and Self-Healing Effect of Cement-Based Materials. *Microorganisms*, 10, 1399.
- [10] Drzewiecka, D. (2016). Significance and Roles of *Proteus* spp. Bacteria in Natural Environments. *Microbial Ecology*, 72, 741–758.
- [11] Vidaković, A., Šovljanski, O., Vučurović, D., Racić, G., Đilas, M., Čurčić, N., Markov S. (2019). Novel denitrifying bacteria *Pseudomonas stutzeri* strain D1 - from isolation to the biomass production. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 25(4), 403-415.

## PRIMENA MAGNETNIH UGLJENIČNIH KOMPOZITNIH MATERIJALA KAO ADSORBENATA ZA UKLANJANJE EMERGENTNIH ZAGAĐUJUĆIH SUPSTANCI IZ VODE

Marija Šobić, Mirjana Petronijević, Sanja Panić, Nataša Đurišić-Mladenović

*Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad  
sobicmarija@gmail.com*

### Izvod

Konvencionalne metode prečišćavanja vode često nisu dovoljno efikasne za uklanjanje svih zagađujućih supstanci koje izazivaju rastuću zabrinutost, tzv. emergentnih zagađujućih supstanci, te se sve veća pažnja posvećuje dodatnih tretmanima prečišćavanja, uključujući i adsorpciju uz primenu magnetnih kompozita sa ugljeničnim materijalima, kao što su aktivni ugalj, biougalj, ugljenične nanocevi i drugi. Efikasnost ovih materijala u uklanjanju organskih polutanata iz vode se zasniva na kombinaciji visoke specifične površine i razvijene porozne strukture ugljeničnih adsorbenasa, dok prisustvo oksida gvožđa sa magnetnim osobinama, omogućava njihovu efikasnu separaciju iz vode uz pomoć spoljnog magnetnog polja. U ovom radu predstavljene su osobine, metode sinteze i primena magnetnih ugljeničnih kompozita za uklanjanje odabranih organskih emergentnih zagađujućih supstanci. Rezultati istraživanja ukazuju na to da magnetni kompoziti omogućavaju visoku efikasnost adsorpcije farmaceutskih jedinjenja, pesticida i drugih organskih mikropolutanata, uz istovremenu mogućnost regeneracije i ponovne upotrebe.

### Uvod

Emergentne zagađujuće supstance su jedinjenja koja dospevaju u vodene ekosisteme najvećim delom kao rezultat antropogenih aktivnosti. Jedan od najznačajnijih izvora su ispuštene komunalne i industrijske otpadne vode. U ovu grupu jedinjenja spadaju farmaceutski aktivna jedinjenja, pesticidi, proizvodi za ličnu negu, surfaktanti, industrijski aditivi, plastifikatori i dr. [1,2]. Prisustvo ovih zagađujućih supstanci je detektovano u površinskim i podzemnim vodama, čak i u resursima vode za piće, a istraživanja ukazuju na njihovu potencijalnu toksičnost za ljude i druge organizme [3].

Kako bi se odgovorilo na ovaj problem, istraživanja su usmerena na razvoj efikasnih metoda prečišćavanja otpadnih voda, među kojima se adsorpcija pomoću ekonomičnih adsorbenasa pokazala kao izuzetno efikasna [4,5]. Adsorpcija se ističe kao jedna od najperspektivnijih metoda zbog svoje jednostavnosti, visoke efikasnosti uklanjanja širokog spektra zagađujućih supstanci i mogućnosti regeneracije adsorbenasa. Ova metoda omogućava efikasno uklanjanje zagađujućih supstanci čak i pri niskim koncentracijama, a može se kombinovati sa drugim tretmanima za poboljšanje ukupne efikasnosti prečišćavanja vode. Kao adsorbensi u tretmanu vode posebno su značajni magnetni ugljenični materijali, koji imaju veliku specifičnu površinu i omogućavaju jednostavno izdvajanje iz vode pomoću spoljnog magnetnog polja [6], čime se eliminiše potreba za filtracijom ili centrifugiranjem [7]. Iako njihova proizvodnja zahteva određena investiciona ulaganja, jednostavna regeneracija i višekratna upotreba doprinose smanjenju troškova primene ovakvih materijala.

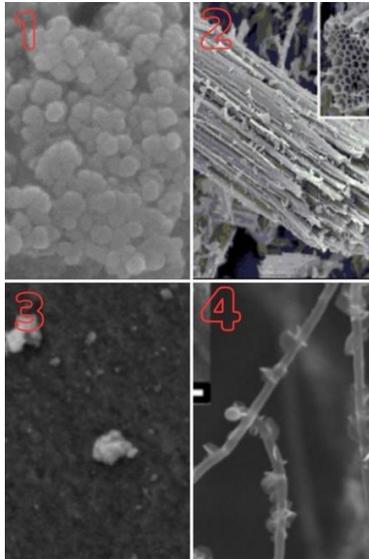
Cilj ovog rada je da pruži pregled istraživanja sprovedenih u poslednjih nekoliko godina o primeni magnetnih ugljeničnih materijala u uklanjanju emergentnih organskih polutanata iz voda. Poseban akcenat stavljen je na njihove adsorptivne karakteristike, mehanizme interakcije sa zagađujućim supstancama, kao i mogućnosti unapređenja kroz modifikaciju i integraciju sa drugim metodama tretmana vode.

### **Magnetni kompozitni materijali – dobijanje, svojstva i osobine**

Magnetni kompoziti na bazi ugljeničnih materijala se dobijaju kombinovanjem ugljeničnih materijala (ugalj, ugljenične nanocevi i slično) sa česticama oksida metala poput gvožđa (Fe), nikla (Ni) i kobalta (Co) [8,9]. Zbog niske cene, dostupnosti i magnetnih osobina, najčešće se koriste soli gvožđa [10]. Među oksidima gvožđa, magnetit i maghemit pokazuju najjača ferimagnetna svojstva, sa magnetizacijom od 100 i 60 J/T kg, redom [11,12]. Magnetit je jači magnet sa inverznom spinalnom strukturom koja sadrži Fe(III) i Fe(II) jone, dok je maghemit oksidovani oblik magnetita sa dominantnim udelom Fe(III) jona [11]. Njihova inkorporacija u strukturu ugljeničnih materijala omogućava postizanje magnetnih osobina kompozita [8,9]. Osim gvožđa, koriste se i mangan-ferit ( $MnFe_2O_4$ ) [13], kobalt-ferit ( $CoFe_2O_4$ ) [14] i nikal-ferit ( $NiFe_2O_4$ ) [15], poznati po visokoj magnetnoj permeabilnosti, električnoj otpornosti, mehaničkoj čvrstoći i hemijskoj stabilnosti [13,14]. Njihova velika specifična površina dodatno povećava adsorpcionu sposobnost [13]. Neki od magnetnih ugljeničnih materijala su prikazani na slici 1.

Postoje različiti postupci za sintezu magnetnih kompozita. Neki od procesa koji se najčešće primenjuju su [10,16,17,18]:

- Ko-precipitacija – jednostavna i ekonomična metoda za dobijanje nanočestica magnetita.
- Oksidativna hidroliza soli gvožđa – omogućava kontrolu veličine i morfologije čestica.
- Termičke metode (piroliza i kalcinacija) – ugrađivanje oksida metala u ugljeničnu strukturu.
- Mehaničko mlevenje – povećava specifičnu površinu i omogućava disperziju nanočestica.
- Kompozitne metode – kombinacija više metoda za dobijanje boljih performansi.



**Slika 1.** Različiti magnetni kompozitni materijali 1)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /grafen oksid [19], 2)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /biougalj [20], 3)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ /aktivni ugalj [15], 4) magnetne ugljenične nanocevi [21]

Magnetne ugljenične nanocevi predstavljaju kompozitne materijale u kojima su ugljenične nanocevi impregnirane magnetnim nanočesticama. Magnetne nanocevi pokazuju visoku specifičnu površinu, odličnu mehaničku čvrstoću i hemijsku stabilnost, dok prisustvo magnetnih čestica ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) omogućava njihovo brzo izdvajanje iz suspenzija. U poređenju sa drugim magnetnim nanomaterijalima, magnetne ugljenične nanocevi pokazuju veću stabilnost u neutralnim i blago kiselim uslovima, smanjujući ispiranje  $\text{Fe(II)}$  jona i osiguravajući dugoročnu efikasnost [25]. Takođe, njihova termička stabilnost do  $500^\circ\text{C}$  omogućava regeneraciju i višekratnu upotrebu, čime se smanjuju operativni troškovi [26].

Takođe, noviji pristupi kombinuju magnetne okside sa funkcionalizovanim ugljeničnim materijalima radi njihove poboljšane stabilnosti i adsorptivne efikasnosti [27,28,29]. Na primer, ko-precipitacijom  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  na površini aktivnog uglja (AC) i premazivanjem silanom, dobija se materijal sa manjom sklonošću ka ispiranju  $\text{Fe}$  jona [30]. Sličan pristup može se koristiti za:  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$  [15],  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$  [14],  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$  [13]. Kombinacija aktivnog uglja, gline i citosana daje materijale sa boljom regeneracijom i većom otpornošću na kiseline [28]. U narednom delu biće prikazana primena magnetnih kompozita kao adsorbenasa za uklanjanje emergentnih zagađujućih supstanci.

### **Primena magnetnih kompozita u tretmanu vode**

Magnetni kompoziti sve više privlače pažnju u tretmanu voda zbog svoje visoke efikasnosti u uklanjanju organskih i neorganskih polutanata iz vode [27,28,29]. Efikasnost magnetnih kompozita u uklanjanju emergentnih organskih polutanata prikazana je u *Tabeli 1*. Kombinacijom svojstava ugljeničnih adsorbenasa, kao što su aktivni ugalj i biougalj, sa magnetnim oksidima poput magnetita i maghemita, postiže se sinergijski efekat – visoka efikasnost uklanjanja farmaceutski aktivnih jedinjenja, pesticida, teških metala i drugih polutanata, uz mogućnost jednostavne regeneracije i ponovne upotrebe adsorbenasa [30].

Magnetni kompoziti mogu se regenerisati, najčešće hemijskim putem korišćenjem organskih rastvarača, kiselina ili baza. Ovaj pristup omogućava efikasno uklanjanje zagađujućih supstanci i ponovnu upotrebu ovih materijala, ali nosi rizik od sekundarnog zagađenja i mogućeg slabljenja magnetnih i adsorpcionih svojstava. Zbog toga se sve

više pažnje posvećuje razvoju ekološki prihvatljivih ("zelenih") regeneracionih metoda koje bi povećale održivost u tretmanu vode [31].

Efikasnost magnetnih kompozita u uklanjanju organskih polutanata zavisi od njihove strukturne konfiguracije, veličine pora i prisustva funkcionalnih grupa na njihovoj površini.

**Tabela 1.** Pregled efikasnosti magnetnih kompozita u uklanjanju emergentnih organskih polutanata

Polutant	Kompozitni materijal	Kapacitet/efikasnost adsorpcije	Referenca
Bisfenol A	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /grafen oksid	153,2 mg/g	[22]
Ibuprofen	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /aktivni ugalj	261,35 mg/g	[15]
Ketoprofen	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /aktivni ugalj	97,75 mg/g	[15]
Metolahlor	magnetne ugljenične nanocevi	28,55 mg/g (98%)	[23]
Ketoprofen	magnetne ugljenične nanocevi	26,67 mg/g (96%)	[23]
Tonalid	magnetne ugljenične nanocevi	27,32 mg/g (96%)	[23]
Karbamazepin	magnetni biougalj sa dodatim kvarcnim peskom	62,7 mg/g (98,4%)	[23]
Tetraciklin	magnetni biougalj	94,2 mg/g (99%)	[24]
Karbamazepin	magnetni aktivni ugalj sa dodatim kvarcnim peskom	135,1 mg/g (88,2%)	[24]
Tetraciklin	magnetni aktivni ugalj	45,3 mg/g (99%)	[24]

Kapacitet adsorpcije zavisi od više faktora, kao što su specifična površina adsorbensa, poroznost i veličine molekula zagađujuće supstance. Mehanizmi adsorpcije polutanata na adsorbensima uključuju π-π interakcije, polarnu adsorpciju, hidrofobne interakcije, van der Valsove sile, vodonične veze i elektrostatičke interakcije [32,33,34,35].

Magnetni kompoziti aktivnog uglja obogaćeni česticama elementarnog (nula-valentnog) gvožđa pokazali su izuzetnu sposobnost adsorpcije farmaceutskih zagađujućih supstanci. Primenom kompozita na bazi Fe i aktivnog uglja, uspešno je adsorbovan antibiotik hloramfenikol sa kapacitetom do 1563,97 mg/g pri optimalnim uslovima [36]. Kompozitni materijal NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/aktivni ugalj korišćen je za uklanjanje farmaceutski aktivnih supstanci iz vode, ketoprofena i ibuprofena, pri čemu su maksimalni kapaciteti adsorpcije iznosili 97,75 mg/g i 261,35 mg/g, redom. Primenom kompozita NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/aktivni ugalj uspešno je uklonjeno do 86,46% farmaceutskih ostataka iz otpadnih voda [15]. Takođe, aktivni ugalj obogaćen cink-oksikom pokazao je visoku sposobnost adsorpcije antibiotika ciprofloksacina [37].

Kompozit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/biougalj pokazao se kao efikasan u uklanjanju tetraciklina sa kapacitetom od 186,5 mg/g [26]. Pokazalo se da biougalj kao adsorbent ima visoku efikasnost u uklanjanju različitih emergentnih organskih polutanata, kao što su farmaceutski aktivna jedinjenja [1], a inkorporacijom oksida metala u stukturu biougla dodatno se poboljšavaju njegove adsorpcione karakteristike, što pokazuju i rezultati istraživanja [38,39]. Studije su pokazale da kompoziti na bazi Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/grafen oksida mogu postići visoku efikasnost u uklanjanju bisfenola A sa adsorpcionim kapacitetom od 153,2 mg/g [26]. Grafen i njegovi derivati, poput grafen oksida i redukovano grafen oksida, izdvajaju se kao efikasni adsorbenti zahvaljujući velikoj specifičnoj površini, poroznosti i prisustvu funkcionalnih grupa koje omogućavaju interakciju sa zagađujućim supstancama putem π-π interakcija, elektrostatičkih sila, hidrofobnih efekata, popunjavanja pora i vodoničnih veza [40,41].

Iako magnetne ugljenične nanocevi (tabela 1) imaju niži kapacitet adsorpcije za farmaceutski aktivna jedinjenja i pesticide (26,67–28,55 mg/g), one i dalje postižu visoku

efikasnost uklanjanja navedenih zagađujućih supstanci (96–98%), što ih čini pogodnim za uklanjanje zagađujućih supstanci u nižim koncentracijama [23].

## Zaključak

Magnetni ugljeni kompoziti predstavljaju efikasna rešenja za uklanjanje emergentnih zagađujućih supstanci iz vodnih sistema. Njihova velika specifična površina, poroznost i prisustvo funkcionalnih grupa omogućavaju interakciju sa širokim spektrom polutanata, dok magnetna svojstva omogućavaju jednostavno odvajanje iz vode pomoću spoljnog magnetnog polja. Aktivni ugalj i biougalj obogaćeni gvožđem pokazali su značajno poboljšane adsorptivne karakteristike, dok grafen i njegovi derivati nude visoke kapacitete adsorpcije za farmaceutska jedinjenja. Magnetne ugljenične nanocevi kombinuju malu gustinu i mehaničku čvrstoću sa mogućnošću višekratne upotrebe, čime se smanjuju operativni troškovi. Dalja istraživanja treba usmeriti na optimizaciju strukture i funkcionalizaciju ovih materijala kako bi se poboljšala njihova dugotrajna efikasnost i selektivnost. Integracija magnetnih kompozita sa naprednim oksidativnim procesima mogla bi dodatno unaprediti njihovu primenu u tretmanu otpadnih voda, čime bi se obezbedila održiva rešenja za uklanjanje zagađujućih materija iz životne sredine.

## Literatura

- [1] Scaria, J., Anupama, K. V., & Nidheesh, P. V. (2021). Tetracyclines in the environment: An overview on the occurrence, fate, toxicity, detection, removal methods, and sludge management. *Science of the Total Environment*, 771, 145291. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145291>
- [2] Taheran, M., Naghdi, M., Brar, S. K., Verma, M., & Surampalli, R. Y. (2018). Emerging contaminants: Here today, there tomorrow. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 10, 122-126.
- [3] Philip, J. M., Aravind, U. K., & Aravindakumar, C. T. (2018). Emerging contaminants in Indian environmental matrices—A review. *Chemosphere*, 190, 307-326. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.120>
- [4] Bolong, N., Ismail, A. F., Salim, M. R., & Matsuura, T. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, 239(1-3), 229-246. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.03.020>
- [5] Quesada, H. B., Takaoka, A., Baptista, A., Cusioli, L. F., Seibert, D., & Bezerra, C. D. O. (2019). Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: A review. *Chemosphere*, 222, 766-780. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.009>
- [6] Rai, P., & Singh, K. P. (2018). Valorization of poly(ethylene) terephthalate (PET) wastes into magnetic carbon for adsorption of antibiotic from water: Characterization and application. *Journal of Environmental Management*, 207, 249-261. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.11.047>
- [7] Yegane Badi, M., Azari, A., Pasalari, H., Esrafil, A., & Farzadkia, M. (2018). Modification of activated carbon with magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle composite for removal of ceftriaxone from aquatic solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 261, 146-154. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.04.019>
- [8] Kakavandi, B., Jafari, A.J., Kalantary, R.R., Nasseri, S., Ameri, A., & Esrafil, A. (2013). Synthesis and properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-activated carbon magnetic nanoparticles for removal of aniline from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 10, 2-10. <https://doi.org/10.1186/1735-2746-10-19>
- [9] Reguyal, F., & Sarmah, A.K. (2018). Adsorption of sulfamethoxazole by magnetic biochar: effects of pH, ionic strength, natural organic matter and 17 $\alpha$ -ethinylestradiol. *Science of The Total Environment*, 628-629, 722-730. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.323>
- [10] Siddiqui, M.T.H., Nizamuddin, S., Baloch, H.A., Mubarak, N.M., Al-Ali, M., Mazari, S.A., Bhutto, A.W., Abro, R., Srinivasan, M., & Griffin, G. (2019). Fabrication of advanced magnetic carbon nano-materials and their potential applications: a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102812>
- [11] Cornell, R.M., & Schwertmann, U. (2003). The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrences, and uses (2nd Ed.). Wiley-VCH.

- [12] Lago, R.M., Sapag, K., Fabris, J.D., Rios, R.V.R.A., Oliveira, L.C.A., & Garg, V. (2003). Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Carbon*, 40, 2177-2183. [https://doi.org/10.1016/s0008-6223\(02\)00076-3](https://doi.org/10.1016/s0008-6223(02)00076-3)
- [13] Wan, J., Deng, H.P., Shi, J., Zhou, L., & Su, T. (2014). Synthesized magnetic manganese ferrite nanoparticles on activated carbon for sulfamethoxazole removal. *Clean – Soil, Air, Water*, 42, 1199-1207. <https://doi.org/10.1002/clen.201300432>
- [14] Saucier, C., Karthickeyan, P., Ranjithkumar, V., Lima, E.C., dos Reis, G.S., & de Brum, I.A.S. (2017). Efficient removal of amoxicillin and paracetamol from aqueous solutions using magnetic activated carbon. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 5918-5932. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8304-7>
- [15] Fröhlich, A. C., Foletto, E. L., & Dotto, G. L. (2019). Preparation and characterization of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/activated carbon composite as potential magnetic adsorbent for removal of ibuprofen and ketoprofen pharmaceuticals from aqueous solutions. *Journal of Cleaner Production*, 229, 828-837. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.037>
- [16] Petrova, T.M., Fachikov, L., & Hristov, J. (2011). The magnetite as adsorbent for some hazardous species from aqueous solutions: A review. 3, 134-152.
- [17] Shan, D., Deng, S., Zhao, T., Wang, B., Wang, Y., Huang, J., Yu, G., Winglee, J., & Wiesner, M.R. (2016). Preparation of ultrafine magnetic biochar and activated carbon for pharmaceutical adsorption and subsequent degradation by ball milling. *Journal of Hazardous Materials*, 305, 156-163. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.11.047>
- [18] Thines, K.R., Abdullah, E.C., Mubarak, N.M., & Ruthiraan, M. (2017). Synthesis of magnetic biochar from agricultural waste biomass to enhance route for wastewater and polymer application: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 257-276. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.057>
- [19] Nguyen, H. H., Dang, K., & Phan, D. (2015). Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene oxide nanocomposite for the treatment of heavy metals in the contaminated wastewater. *Science and Technology Development Journal*, 18(4), 212–220.
- [20] Feng, Z., Yuan, R., Wang, F., Chen, Z., Zhou, B., & Chen, H. (2021). Preparation of magnetic biochar and its application in catalytic degradation of organic pollutants: A review. *Science of The Total Environment*, 765, 142673. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142673>
- [21] Stoner, B. R. (2011). *Scanning electron micrographs, including TEM inset, of a range of graphenated CNTs deposited via microwave plasma enhanced CVD* [SEM/TEM image]. Wikimedia, link [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:SEM\\_of\\_carbon\\_nanotubes\\_with\\_graphene\\_foliates\\_with\\_TEM\\_inset\\_deposited\\_via\\_microwave\\_plasma\\_enhanced\\_CVD\\_at\\_Duke\\_University\\_2011.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:SEM_of_carbon_nanotubes_with_graphene_foliates_with_TEM_inset_deposited_via_microwave_plasma_enhanced_CVD_at_Duke_University_2011.png)
- [22] Zhang, Y., Chen, Z., Zhou, L., Wu, P., Zhao, Y., Lai, Y., & Wang, F. (2019). Heterogeneous Fenton degradation of bisphenol A using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@β-CD/rGO composite: Synergistic effect, principle and way of degradation. *Environmental Pollution*, 244, 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.028>
- [23] Elci, S. G. (2020). Determination of cobalt in food by magnetic solid-phase extraction (MSPE) preconcentration by polyaniline (PANI) and polythiophene (PTH) coated magnetic nanoparticles (MNPs) and microsample injection system – flame atomic absorption spectrometry (MIS-FAAS). *Instrumentation Science & Technology*, 49(3), 258–275. <https://doi.org/10.1080/10739149.2020.1818577>
- [24] Dotto, G. L., & McKay, G. (2020). Current scenario and challenges in adsorption for water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103988. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103988>
- [25] Nurdin, I. (2016). The effect of pH and time on the stability of superparamagnetic maghemite nanoparticle suspensions. In MATEC Web of Conferences. EDP Sciences, p. 01001.
- [26] Zhou, J., Luo, A., & Zhao, Y. (2018). Preparation and characterisation of activated carbon from waste tea by physical activation using steam. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 68, 1269-1277.
- [27] Arya, V., & Philip, L. (2016). Adsorption of pharmaceuticals in water using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> coated polymer clay composite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 232, 273-280. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.06.033>
- [28] Danaloğlu, S.T., Bayazit, Ş., Kerkez Kuyumcu, Ö., & Salam, M.A. (2017). Efficient removal of antibiotics by a novel magnetic adsorbent: magnetic activated carbon/chitosan (MACC) nanocomposite. *Journal of Molecular Liquids*, 240, 589-596. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.131>
- [29] Rocha, L. S., Pereira, D., Sousa, É., Otero, M., Esteves, V. I., & Calisto, V. (2020). Recent advances on the development and application of magnetic activated carbon and char for the removal of pharmaceutical compounds from waters: A review. *Science of The Total Environment*, 718, 137272. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137272>

- [30] Wong, K.T., Yoon, Y., Snyder, S.A., & Jang, M. (2016). Phenyl-functionalized magnetic palm-based powdered activated carbon for the effective removal of selected pharmaceutical and endocrine-disruptive compounds. *Chemosphere*, 152, 71-80. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.090>
- [31] Ng, N., Wan Ibrahim, W. A., Sutirman, Z. A., Sanagi, M. M., & Abdul Keyon, A. S. (2023). Magnetic nanomaterials for preconcentration and removal of emerging contaminants in the water environment. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 8(1), 297–315. <https://doi.org/10.1007/s41204-022-00296-4>
- [32] Cheng, N., Wang, B., Wu, P., Lee, X., Xing, Y., Chen, M., & Gao, B. (2021). Adsorption of emerging contaminants from water and wastewater by modified biochar: A review. *Environmental Pollution*, 273, 116448. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116448>
- [33] Gil, A., Taoufik, N., García, A. M., & Korili, S. A. (2019). Comparative removal of emerging contaminants from aqueous solution by adsorption on an activated carbon. *Environmental Technology*, 40(23), 3017-3030. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1464066>
- [34] Jeirani, Z., Niu, C. H., & Soltan, J. (2017). Adsorption of emerging pollutants on activated carbon. *Reviews in Chemical Engineering*, 33(4), 491-522. <https://doi.org/10.1515/revce-2016-0027>
- [35] Moura, F. C. C., Rios, D. F., & Galvao, B. R. (2018). Emerging contaminants removal by granular activated carbon obtained from residual Macauba biomass. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 26482-26492. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2713-8>
- [36] Wu, Y., Yue, Q., Ren, Z., & Gao, B. (2018). Immobilization of nanoscale zero-valent iron particles (nZVI) with synthesized activated carbon for the adsorption and degradation of Chloramphenicol (CAP). *Journal of Molecular Liquids*, 262, 19-28. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.04.032>
- [37] Magesh, N., Renita, A. A., Siva, R., Harirajan, N., & Santhosh, A. (2022). Adsorption behavior of fluoroquinolone (ciprofloxacin) using zinc oxide impregnated activated carbon prepared from jack fruit peel: Kinetics and isotherm studies. *Chemosphere*, 290, 133227. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133227>
- [38] Zhang, R., Zheng, X., Chen, B., Ma, J., Niu, X., Zhang, D., Lin, Z., Fu, M., & Zhou, S. (2020). Enhanced adsorption of sulfamethoxazole from aqueous solution by Fe-impregnated graphited biochar. *Journal of Cleaner Production*, 256, 120662. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120662>
- [39] Wurzer, C., & Mašek, O. (2021). Feedstock doping using iron rich waste increases the pyrolysis gas yield and adsorption performance of magnetic biochar for emerging contaminants. *Bioresource Technology*, 321, 124473. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124473>
- [40] Xiang, Y., Xu, Z., Wei, Y., Zhou, Y., Yang, X., Yang, Y., Yang, J., Zhang, J., Luo, L., & Zhou, Z. (2019). Carbon-based materials as adsorbent for antibiotics removal: mechanisms and influencing factors. *Journal of Environmental Management*, 237, 128-138. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.068>
- [41] Peng, B., Chen, L., Que, C., Yang, K., Deng, F., & Deng, X. (2016). Adsorption of antibiotics on graphene and biochar in aqueous solutions induced by  $\pi$ - $\pi$  interactions. *Scientific Reports*, 6, 31920. <https://doi.org/10.1038/srep31920>

## KVALITATIVNE KARAKTERISTIKE VODA SLIVA TREBIŠNJICE

Petar Vojnović

*Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu, Dušina 7, 11000 Beograd, Srbija,*  
[petar.vojnovic@rgf.bg.ac.rs](mailto:petar.vojnovic@rgf.bg.ac.rs)

### Izvod

Terene u čijoj građi dominantnu ulogu imaju stijene karbonatnog sastava, kao što su krečnjaci i dolomiti, u literaturi su poznati kao karst. On se odlikuje izraženom heterogenošću i anizotropijom, nastalom usled tektonske aktivnosti, što u mnogome otežava njegovo proučavanje. U ovakvim terenima, usled otkirvenosti površinskih sedimenata i njihove ispucalosti, padavine se ne zadržavaju puno na površini terena, što dovodi do razvoja podzemne cirkulacije voda. Kvalitativne karakteristike tih podzemnih voda, osim inicijalnog sastava, prvenstveno će zavisi od odnosa voda-stijena. Upravo je takav slučaj i sa slivom rijeke Trebišnjice, koji zahvata prostor Istočne Hercegovine. Kao posledicu međusobnog djelovanja sedimenata i infiltrirane vode javlja se dominantno rasprostiranje  $\text{Ca-HCO}_3$  i  $\text{Ca-Mg-HCO}_3$  voda na čitavom slivu, sa tim da je u sušnom periodu godine moguća pojava  $\text{Ca-HCO}_3\text{-SO}_4$  i  $\text{Ca-Na-HCO}_3\text{-SO}_4$  tipa vode. Kada je riječ o pH vrijednosti, ona je blago povišena, što je uslovljeno prvenstvenom baznom komponentom u stijenama koje izgrađuju teren. Indikatori bakteriološkog zagađenja površinskih voda povremeno su prisutni u svim dijelovima sliva Trebišnjice, sa povećanim brojem koliformnih i aerobnih mezofilnih bakterija, prvenstveno fekalnog porijekla, fekalnih streptokoka i sulfitoredujućih anaerobnih bakterija. Generalno, podzemne vode u slivu Trebišnjice, iako lako ranjive zbog svoje otkirvenosti, dobrog su kvaliteta koji je po svim parametrima u granicama MDK (maksimalno dozvoljene koncentracije), te se mogu koristiti za vodosnabdevanje uz osnovni tretman, kojim je obično potrebno samo neutralisanje bakterija koje su u njima prisutne.

**Ključne reči:** Sliv Trebišnjice, karst, podzemne vode, kvalitet podzemnih voda

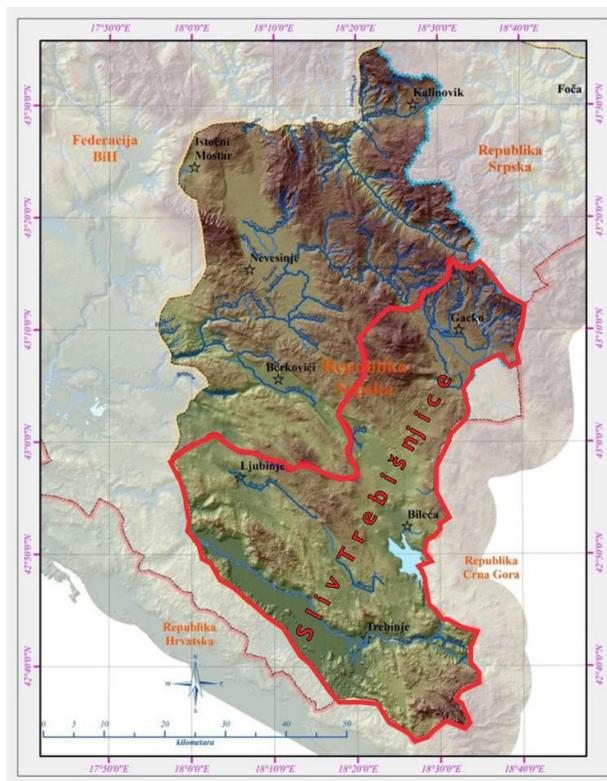
### Uvod

Područje koje obuhvata sliv rijeke Trebišnjice predstavlja specifičan karstni teren u okviru koga podzemne vode imaju veliku brzinu cirkulacije, što u određenoj mjeri utiče na njihov hemijski sastav. Trebišnjicu karakteriše složen sistem međusobno povezanih riječnih tokova, koji naizmjenično poniru i izviru više puta, pod različitim imenima. Konceptijsko opredjeljenje za upravljanje vodama na bazi principa održivog razvoja, podrazumijeva osmišljavanje kvalitetnih i usklađenih rješenja, prihvatljivih za sve dijelove vodnog sistema Trebišnjice. Kvalitet i usklađenost rješenja zavisi od ulaznih podataka i stepena izučenosti predmetnog prostora, što je značajan problem u slivu Trebišnjice, pogotovo kada je u pitanju poznavanje kvaliteta voda i identifikacija procesa koji na njega utiču. Ključni faktori koji određuju hemijski sastav voda i njihov kvalitet je svako odnos stijena-voda. Od ostalih faktora značajnu ulogu imaju padavine, režim voda, antropogeni uticaji kao i same geološke strukture. Međusobni uticaji navedenih faktora zavise od uslova u kojima se voda nalazi, i njihovo razumjevanje ima presudnu ulogu u upravljanju kvalitetom voda. S obzirom na geološku građu terena i dominantnu rasprostranjenost krečnjaka,

najzastupljeniji je  $\text{Ca-HCO}_3$  hemijski tip vode, dok terene izgrađene od dolomita karakteriše prisustvo  $\text{Ca-Mg-HCO}_3$  tipa vode.

### Opšte karakteristike područja istraživanja

Sliv Trebišnjice zahvata jugoistočni dio Republike Srpske. U najvećoj mjeri zahvata teritoriju grada Trebinja, te opština Ljubinja, Bileće i Gacko (slika 1). Područje je brdsko-planinsko sa velikim brojem uvala, brda, vrtača, pećina, ponora, izvora i svih drugih podzemnih i površinskih oblika karakterističnih za karst.



**Slika 1.** Karta sliva Trebišnjice [1]

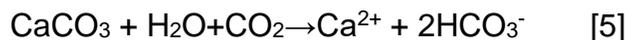
Orografske karakteristike, kraške odlike reljefa, vegetacija i blizina mora determinirajući su faktori klimatskih karakteristika Istočne Hercegovine. Dinarski pravac pružanja planinskih vijenaca jednim dijelom sprečava prodor maritimnih uticaja, a niski dio Istočne Hercegovine je pod jakim uticajem Jadranske klime. Količina padavina u pojedinim dijelovima sliva Trebišnjice za period 1961- 2010. godine u prosjeku je iznosila od 1500 mm do 2700 mm, što se može smatrati respektabilnom količinom voda koje ulaze u sistem. Sa druge strane, postoji problem predstavljen njihovim rasporedom tokom godine, koji je izrazito sezonskog karaktera. Najznačajni površinski tok predstavlja Trebišnjica, koja je sve do šesdesetih godina XX. vijeka, bila je najveća ponornica u Evropi. Složen sistem međusobno povezanih riječnih tokova, ukupne dužine 326 km, pružao se od izvora Dobra voda (tok Vrbe) na Čemernu do ušća Dubrovačke rijeke u Jadransko more i ušća Krpe u Neretvu.

Teritorija koju zahvata sliv Trebišnjice predstavlja dio mozozojskog i kenozojskog kompleksa koji sačinjava Spoljne Dinaride, nastao u miogeosinklinalnom prostoru velike mediteranske geosinklinalne. Radi se u najvećoj mjeri o sedimentnim stijenama od kojih

dominantno rasprostranjene imaju krečnjaci i dolomiti kredne i jurske starosti [2], [3]. Prema Milanoviću [4], elementi sklopa ovog prostora su podmorski diskontinuitet približno paralelan sa morskom obalom, kao i diskontinuiteti longitudinalnog pravca, koji su jasno uočljivi na satelitskim snimcima i potvrđeni geološkim kartiranjem. Sliv Trebišnjice izgrađuju stijenske mase različitih hidrogeoloških funkcija. One se mogu svrstati u tri velike grupe: hidrogeološki kolektori, hidrogeološki kompleksi i hidrogeološki izolatori. Hidrogeološki kolektori predstavljaju dobro vodopropusne stijene sa izraženim pukotinama i kavernama. Sa druge strane hidrogeološke komplekse čini kombinacija intergranularne, pukotinske i karstne poroznosti, dok hidrogeološku funkciju izolatora imaju stijenske mase koje u regionalnom smislu vrše zadržavanje ili skretanje tokova podzemnih voda, što su na ovom prostoru najčešće flišni sedimenti.

### Kvalitet podzemnih voda

Najvažniju ulogu u odvijanju hidrogeohemijskih procesa u ovakvim terenima ima ugljen-dioksid. Ovaj gas dijelom hemijski reaguje s vodom čime nastaje ugljena kiselina,  $H_2CO_3$ , koja utiče na intenzivno rastvaranje stijena kao što su krečnjaci:



Prema Banjku [6] hemijski sastav voda u slivu Trebišnjice posljedica je njihove interakcije sa okolinom. Površinski tokovi i vodne akumulacije formiraju se u gornjim dijelovima Zemljine kore i karakteriše ih intenzivna vodozamjena, atmosferski uticaji, veza sa izdani i djelovanje živog svijeta, posebno čovjeka. Hemizam podzemnih voda više je uslovljen litološkim sastavom, dubinom zalijeganja izdani, brzinom cirkulacije i miješanjem sa površinskim vodama.

Kao rezultat djelovanja ovih faktora javlja se više tipova površinskih voda u slivu, sa preovlađujućim  $Ca-HCO_3$ , dok je  $Ca-Mg-HCO_3$  drugi tip vode je po značaju, karakterističan za prostor koji izgrađuju trijaski sedimenti kao što je prostor Lastvanske antiklinale. U sušnijem dijelu godine moguća je pojava tipa vode  $Ca-HCO_3-SO_4$  i  $Ca-Na-HCO_3-SO_4$ , uglavnom na akumulacijama Bileća i Gorica i u donjem toku rijeke Mušnice.

Vode sliva Trebišnjice odlikuje povišena pH vrijednost, što je uslovljeno prevladavanjem baznih komponenti u stijenama koje ga izrađuju. Najniža pH u iznosu od 6,74 utvrđena je 05. 07. 2012. godine u uzorku iz bušotine PB764, koja se nalazi na prostoru Rudnika i Termoelektrane Gacko, i vjerovatna je posljedica antropogenih uticaja. Niska vrijednost navedenog parametra od 7,04 konstatovana je i na izvoru Omble, 26.11.2002. godine, i pokazatelj je povećanog sadržaja slobodnog  $SO_2$ . Visoka pH, koja prevazilazi uobičajene vrijednosti za rijeke i jezera, dostiže 9,1, a utvrđena je na Mušnici u Avtovcu 15.06.1999. Izražen alkalitet uočen je i na površini akumulacije Bileća iznad brane Grančarevo, 29. 09. 2008. godine, kada je pH iznosila 8,87. Najveća pH vrijednost u slivu, kao nesumnjiva posljedica zagađenja, utvrđena je na vodosabirniku Termoelektrane u Gacku, gdje dostiže iznos od 12,91. Što se tiče sadržaja kiseonika na proučavanom prostoru, on varira u rasponu od 5,19 do 27,5 mg/l [6].

Kao što se da naslutiti, dominantan katjon u površinskim vodama proučavanog sliva predstavlja kalcijum (26,3 - 92,7) mg/l, koji nastaje procesom rastvaranja krečnjaka, koji se intenzivno odvija pod uticajem ugljene kiseline. Drugi po redu, magnezijum, uglavnom nastaje rastvaranjem dolomita, i u odnosu na kalcijum karakteriše se skromnijim prisustvom u vodi (maksimalno do 48,52 mg/l). Natrijum, često bude ispod granice

detektibilnosti, te se smatra da njegovo projeklo predstavlja posledicu rastvaranja halita i eventualno sedimentata sa koncentracijom lako rastvorljive soli  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Hidrokarbonati predstavljaju najvažniju makrokomponentu hemijskog sastava voda u slivu Trebišnjice (103,1 - 457,6 mg/l), prvenstveno zahvaljujući rastvaranju krečnjaka i dolomita, a u manjoj mjeri i disosovanja ugljene kiseline. Sulfatni joni su znatno manje zastupljeni od jona hidrokarbonata. Oni potiču od jedinjenja  $\text{CaSO}_4$  i  $\text{MgSO}_4$ , mada su veoma visoke vrijednosti, od preko 200 mg/l, utvrđene u vodosabirniku Rudnika i Termoelektrane Gacko, nesumnjiva posljedica antropogenih uticaja. Hloridi su slabo zastupljeni u vodama proučavanog sliva a vezuju se za rastvaranje minerala halita, te se kreću od 0,1 do 27,8 mg/l.

U pogledu kvaliteta voda, saglasnost rezultata bakterioloških i fizičko- hemijskih analiza utvrđena je na svim mjestima u slivu. Indikatori bakteriološkog zagađenja površinskih voda povremeno su prisutni u svim dijelovima sliva Trebišnjice, ali su najizraženiji nizvodno od prečistača otpadnih voda u Trebinju, i u donjem dijelu podsliva Mušnice. Na ovim prostorima gotovo svaki uzorak vode pokazuje povećan broj koliformnih i aerobnih mezofilnih bakterija, kao i prisustvo koliformnih bakterija fekalnog porijekla, fekalnih streptokoka i sulfitoredukujućih anaerobnih bakterija [6].

### Zaključak

Na osnovu raspoloživih podataka, može se reći da je dominantni tip vode u slivu Trebišnjice kalcijumsko-hidrokarbonatni ( $\text{Ca-HCO}_3$ ) i kalcijumsko-magnezijumsko-hidrokarbonatni ( $\text{Ca-Mg-HCO}_3$ ), dok se drugi tipovi javljaju u sušnijem dijelu godine, kada je povećano učešće podzemnih voda u površinskom oticanju. Značajan koeficijent korelacije između  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{HCO}_3^-$  omogućio je identifikaciju glavnog hidrogeohemijskog procesa-rastvaranja kalcita, koji se odvija pod uticajem ugljene kiseline. Ključni faktor međusobnog razlikovanja voda u slivu je litološki sastav, upravo zbog kojeg su vode dolomitske Lastvanske antiklinale odvojene u posebnu grupu. Sa pravom se može govoriti o pogoršanju kvaliteta voda u slivnom području, posebno nizvodno od prečistača otpadnih voda Trebinja, kao i u donjem dijelu podsliva Mušnice. Kao najčešći hemijski pokazatelji zagađenja identifikovana su azotna jedinjenja, i fosfati, prisutni naročito u sušnijem dijelu godine. U skladu sa njihovim rasprostranjenjem, prisutni su i bakteriološki pokazatelji.

Sa ciljem poboljšanja kvaliteta podzemnih voda trebalo bi posvetiti pažnju sprečavanju daljih zagađenja. To se prije svega odnosi na rekonstrukciju i proširenje kanalizacione mreže u urbanim naseljima, i propisnoj izgradnji septičkih i nužničkih jama u ruralnim područjima. Takođe, trebalo bi težiti smanjenju emisije industrijskih otpadnih voda, posebno Rudnika i Termoelektrane Gacko. Bilo bi dobro, kada bi se u budućnosti radilo na povećanju broja i obima analiziranih uzoraka voda u slivu, uz uključivanje analize mikroelemenata.

### Literatura

- [1] JU „Vode Srpske“, posećeno 6.2.2025, URL: <http://www.voders.org/upravljanje-vodama/slivovi>
- [2] Natević Lj. (1970). *Tumač OGK- list Trebinje*, Savezni geološki zavod, Beograd
- [3] Mirković M., Kalvezić M., Pajović M., Rašković S., Čepić M., Vujisić P. (1980). *Tumač za list Gacko K 34-26*, Sarajevo: Institut za geološka istraživanja
- [4] Milanović P., (2006). *Karst Istočne Hercegovine i Dubrovačkog priobalja*, Beograd: ASOS

- [5] Stevanović Z., Milanović S., (2017). *Metode hidrogeoloških istraživanja*, Beograd: Rudarsko-geološki fakultet
- [6] Banjak D., (2016). *Hidrogeohemijske karakteristike i kvalitet voda sliva Trebišnjice, Republika Srpska, Bosna i Hercegovina*, doktorska disertacija u rukopisu, Beograd: Rudarsko – geološki fakultet

## RUDNIČKE VODE: UTICAJ NA ŽIVOTNU SREDINU I INOVATIVNE METODE TRETMANA

Milica Mišić, Aleksandar Jovanović

*Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Bulevar Franš d'Eperea 86, Beograd, [m.misic@itnms.ac.rs](mailto:m.misic@itnms.ac.rs), [a.jovanovic@itnms.ac.rs](mailto:a.jovanovic@itnms.ac.rs)*

### Izvod

Rudarstvo i metalurgija su industrije koje imaju značajnu ulogu u globalnoj ekonomiji. Sa druge strane, prilikom rudarskih aktivnosti proizvode se značajne količine otpadnih voda. Njihovo nekontrolisano ispuštanje može imati veoma negativan uticaj na životnu sredinu i zdravlje ljudi, usled visokog sadržaja teških metala, sulfata i drugih zagađujućih materija, kao i niske pH vrednosti. U ovom radu analiziran je uticaj otpadnih voda iz rudarskih aktivnosti na vodu, zemljište i zdravlje ljudi i prikazane su neke od novih tehnologija koje se koriste za njihov tretman. Alternativni adsorbenti, poput pirinčane ljuske, zeolita, kukuruzne stajljike, komposta od hrane i čelične šljake, pokazali su efikasnost u uklanjanju teških metala, nudeći ekonomičnu i održivu alternativu tretmana. U radu su predstavljene četiri tehnologije (SAVMIN®, SPARRO®, Biogeni H<sub>2</sub>S i DESALX®) koje su već u primeni na većim skalama i koje su se pokazale veoma uspešnim i ekonomičnim. Pored toga, prikazan je predlog jedne inovativne i obećavajuće metode, koja kombinuje fizičke, biološke i mikrobiološke procese za efikasniji tretman ovih voda.

**Ključne reči:** tretman rudničkih otpadnih voda, teški metali, adsorpcija, alternativne sirovine.

### Uvod

Stalni rast industrijske proizvodnje i ubrzan ekonomski razvoj značajno su povećali svetsku potrebu za mineralnim resursima [1]. Rudarstvo i metalurgija su ključne industrije koje obezbeđuju različite metalne i nemetalne sirovine, uključujući proizvodnju električne i toplotne energije, građevinskih materijala, vozila, nakita, itd. Ove industrije stvaraju značajnu količinu metala kao što su: aluminijum (Al), olovo (Pb), hrom (Cr), bakar (Cu), kadmijum (Cd), živa (Hg), cink (Zn), nikl (Ni) i mangan (Mn), kao i arsena (As) [2]. Olovo se koristi za proizvodnju električne opreme i baterija, bakar u građevinskoj industriji i elektronici, gvožđe je osnova automobilske i industrije čelika, dok se zlato i srebro koriste u juvelijerstvu. [2, 3]

Tehnologije rudarenja i dobijanja mineralnih sirovina iziskuju korišćenje velike količine vode, koja se nakon upotrebe vraća u životnu sredinu. Takva otpadna voda je obično kiselog karaktera i sadrži visoke koncentracije toksičnih organskih i neorganskih zagađujućih materija poput metalnih jona i različitih hemijskih reagenasa korišćenih u procesu, koje često premašuju granične vrednosti emisije [3].

Procenjeno je da širom sveta postoji između 20 i 50 hiljada rudnika [1]. Prema podacima Geološkog zavoda SAD-a, 2015. godine za rudarske operacije potrošeno je 15,14 miliona m<sup>3</sup> vode. Više od 70% te vode poreklom je iz podzemnih izvora, od kojih je 65% bilo slano. Sa druge strane, od površinskih izvora, iskorišćeno je čak 77% slatke vode. [4]

Ispuštanje ovih voda u prirodu predstavlja ozbiljan ekološki problem, jer može doći do zagađenja vodenih resursa i zemljišta, kao i ugrožavanja života ljudi, životinja i biljaka. Iz tog razloga je tretman rudarskih otpadnih voda od ključne važnosti, imajući na umu globalne izazove u snabdevanju pijaćom vodom. Prečišćavanje ovih voda i vraćanje u proces može ublažiti problem nestašice vode. [3]

### **Uticaj rudarskih otpadnih voda na životnu sredinu**

Rudarske aktivnosti, bilo podvodne, u otvorenom kopu ili podzemne, proizvode velike količine otpada. Otpadna voda iz rudarstva podrazumeva vodu čiji je hemijski sastav promenjen usled rudarskih aktivnosti ili preradom mineralnih sirovina [5]. Ove otpadne vode imaju nisku pH vrednost, sadrže visoke koncentracije sulfata, teških metala i suspendovanih čestica, kao i hemikalija koje se koriste u procesima rudarenja i prerade metala i minerala. [1, 3]

Rudarske aktivnosti mogu uzrokovati zagađenje voda na četiri načina [3]:

1. kiselo oticanje (engl. *Acid Mine Drainage* – AMD) - sumporna kiselina nastaje prirodnom oksidacijom sulfida u steni, kontaminirajući vodene izvore;
2. ispiranje teških metala - dospevanje u vodotokove i podzemne vode;
3. zagađenje procesnim hemikalijama – npr. cijanidi i sumporna kiselina koje se koriste u ekstrakciji metala;
4. erozija i odnošenje sedimenta - koji remete vodene tokove i smanjuju kvalitet vode.

Ovakvo zagađenje veoma negativno utiče na sve sfere životne sredine, a naročito na vodotokove, akvatični život i ljude kroz lanac ishrane [3]. Ovi problemi su posebno izraženi u regionima sa visokim vodenim stresom, gde rudarske aktivnosti dodatno ugrožavaju stanje slatkih voda i pitanje vodosnabdevanja [5].

### **Teški metali**

Teški metali se klasifikuju u esencijalne, koji su neophodni u malim količinama (npr. Fe i Co su sastavni delovi hemoglobina u krvi, Zn i Cu za poboljšanje imuniteta), i neesencijalne, koji nemaju biološke funkcije i toksični su čak i u niskim koncentracijama. Prekoračenje dozvoljenih nivoa bilo kog teškog metala u otpadnim vodama može imati veoma štetne posledice na zdravlje ljudi i životnu sredinu [2].

Teški metali su elementi koji su perzistentni, bionerazgradivi i „veoma pokretljivi“ u vodenim sredinama [2]. Metalni joni prisutni u otpadnim vodama olakšavaju njihovo prodiranje u vodotokove i zemljište putem procesa poput osmoze, reverzne osmoze i oticanja. Osim toga, dolazi do transformacije ovih jona kroz različite fizičke i hemijske procese (precipitacija, helacija, redoks reakcije i kompleksiranje), što dodatno doprinosi zagađenju životne sredine [1]. Zahvaljujući ovim karakteristikama, lako se rasprostiru, i tokom vremena akumuliraju u životnoj sredini i živim organizmima [6]. Veoma su toksični, izazivaju degradaciju zemljišta, smanjenje rasta vegetacije i gubitak biodiverziteta [7]. Izlaganje toksičnim teškim metalima može dovesti do ozbiljnih zdravstvenih problema, poput usporenog rasta i razvoja, oštećenja organa, poremećaja nervnog sistema, a u ekstremnim slučajevima i smrtnih ishoda [2].

### **Voda**

Otpadne vode iz rudarskih aktivnosti predstavljaju dugotrajan izvor zagađenja prirodnih voda. Ispuštanje kontaminirane otpadne vode u vodene sisteme direktno utiče na floru i faunu, pri čemu se značajno inhibira rast većine mikroorganizama [1]. Jedan od najpoznatijih primera akcidentnog zagađenja vode desio se 2000. godine u Rumuniji,

kada je tokom ekstrakcije rezidualnog zlata i srebra oko 100 hiljada m<sup>3</sup> cijanida i tečnog otpada sa visokim sadržajem teških metala izliveno u reku Lapus [6].

### Zemljište

Rudarske aktivnosti takođe značajno doprinose zagađenju zemljišta [7], pre svega kroz zakišeljavanje zemljišta, što narušava fizičke i hemijske procese koji se prirodno dešavaju. Kisela sredina negativno utiče na mikrobiološku aktivnost u zemljištu, naročito na nitrifikacione i azotofiksirajuće bakterije, što za rezultat ima degradaciju ekosistema, smanjenje rasta biljaka i opadanje prinosa useva. [1] Takođe, hronično izlaganje teškim metalima može usporiti rast biljaka, uzrokovati smanjenje površine i broja listova, kao i promene u morfologiji stabljike i listova [6].

Bioakumulacija teških metala u lancima ishrane može predstavljati ozbiljan zdravstveni rizik za više heterotrofne organizme koji koriste zagađenu vodu i niže heterotrofne ili autotrofne organizme. Ovi metali mogu biti apsorbovani od strane biljaka i akvatičnih biljaka, čime se njihova koncentracija u organizmima povećava i može biti 100 do 1000 puta veća kroz bioakumulaciju i biomagnifikaciju. [1,2]

Brojni istraživači su usmerili svoju pažnju na uticaj teških metala na ljudsko zdravlje i pokazali da oni ozbiljno utiču na ljudsko zdravlje, izazivajući bolesti nervnog sistema, bronhijalne i kardiovaskularne bolesti, posebno kod osetljivih grupa ljudi [7].

### Toksikološka istraživanja

Kontaminacija teškim metalima usled rudarskih aktivnosti privukla je značajnu pažnju u naučnim istraživanjima.

Autori Calabro i sar. [6] su proučavali hroničnu toksičnost zemljišta kontaminiranog otpadom iz napuštenog rudnika zlata u La Planta (Argentina) na biljke salate *Lactuca sativa L.*, i njenu vezu sa biodostupnošću i bioakumulacijom Zn, Cu i Pb. Iako je biodostupnost metala bila niska, rezultati su ukazali na visoku toksičnost kod salate izložene kratkotrajnim i dugotrajnim eksperimentima, što je dovelo do smanjenja rasta biljaka i inhibicije klijanja. Visoke koncentracije metala pronađene su u biljnom tkivu, uglavnom u korenu, što ukazuje na njihovu koncentraciju u određenim delovima biljke. Cink je bio najviše akumuliran u korenu biljaka, dok visoke koncentracije olova u nadzemnoj biomasi predstavljaju rizik za ljude kroz konzumaciju. Ovo istraživanje je doprinelo boljem razumevanju biodostupnosti, ekotoksikoloških rizika, bioakumulacije i potrebe za sanacijom kontaminiranih područja.

Rad autora Erasmus i sar. [3] istraživao je zdravstvene rizike od konzumacije ribe iz reke Hex (Južna Afrika), kontaminirane tragovima metala (Cr, Ni, Pt, Cu, Cd, Zn i As) iz obližnjih rudnika. Autori su dokazali negativne efekte na ljudsko zdravlje povezane sa čestom konzumacijom kontaminirane ribe.

### Tretman

#### Konvencionalne metode tretmana rudničkih otpadnih voda

Rudarska i metalurška industrija primenjuju različite metode kako bi minimizirale negativan uticaj na životnu sredinu. To postižu prečišćavanjem otpadnih voda i tretmanom nastalog mulja, kako bi ispunile stroge uslove za granične vrednosti emisija, kao i ponovnom upotrebom tretiranog efluenta [3].

Otpadne vode iz rudničkih aktivnosti imaju varijabilan sastav, pa se iz tog razloga primenjuju različite metode tretmana, u zavisnosti od vrste ruda i minerala koji se ekstrahuju, specifičnih uslova na terenu, kao i drugih faktora koji mogu uticati na kvalitet otpadne vode [5].

Zbog štetnog uticaja teških metala na ljudsko zdravlje, poslednjih godina mnogi autori su se fokusirali na istraživanje tretmana otpadnih voda, uključujući konvencionalne pristupe i inovativne tehnologije [2], sa ciljem efikasnijeg uklanjanja zagađujućih materija, iskorišćenjem kritičnih sirovina, smanjenja nestašice pijaće vode i smanjenja rizika za zdravlje ljudi. Prvi korak u tretmanu rudničkih otpadnih voda je podešavanje optimalnih pH vrednosti. Na taj način se takođe omogućava precipitacija rastvorenih metala i olakšava njihovo uklanjanje [5].

Konvencionalne metode uključuju tehnologije poput hemijske precipitacije, koagulacije/flokulacije, filtracije, adsorpcije, flotacije, jonske izmene i elektrohemijski tretman [2]. Iako ove metode mogu dati dobre rezultate, one imaju i određena ograničenja, kao što su: osetljivost na promene pH vrednosti, nemogućnost uklanjanja svih elemenata u nekim otpadnim vodama, proizvodnja velike količine toksičnog mulja i visoka potrošnja energije [2, 3].

### **Inovativne metode tretmana rudničkih otpadnih voda**

Napredne tehnologije poput nanotehnologije, fotokatalize i elektrohemijske koagulacije nude mnoge prednosti u odnosu na tradicionalne metode uklanjanja teških metala, kao što su veća efikasnost uklanjanja, bolja energetska efikasnost i veća selektivnost prema određenim zagađujućim materijama. Ipak, visoki troškovi ovih tehnologija i dalje predstavljaju veliki nedostatak [2].

Intenzivno se radi na razvoju novih, troškovno povoljnijih adsorbenata sa visokim kapacitetom za uklanjanje teških metala. U novijim istraživanjima istaknuto je korišćenje novih materijala za adsorpciju poput čelične šljake [8], komposta od hrane [9], sulfoniranog gela iz stabljike kukuruza [10], pirinčane ljuske [11] i zeolita sintetisanog od letećeg pepela uglja [12]. Čelična šljaka se pokazala kao efikasan adsorbent za uklanjanje metala iz kiselih rudničkih otpadnih voda, dok je kompost pokazao sposobnost uklanjanja teških metala kao što su Fe, Cu i Pb, bez prethodne neutralizacije. Gel napravljen od sulfonovane stabljike kukuruza, efikasno uklanja  $Pb^{2+}$  i  $Cu^{2+}$  iz rudničkih otpadnih voda, dok je pirinčana ljuska aktivirana kalijum-hidroksidom postigla visok kapacitet adsorpcije za više teških metala. Dodatno, zeolit sintetizovan iz letećeg pepela, pokazao je visoku efikasnost u adsorpciji  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  i  $Ni^{2+}$  i lakoj regeneraciji putem magnetne separacije. Ovi materijali imaju značajne prednosti u pogledu održivosti i efikasnosti, pri čemu se često koriste otpadni materijali koji ne samo da smanjuju troškove tretmana, već i doprinose zaštiti životne sredine kroz smanjenje količina otpada na deponijama.

U preglednom radu [3] autora Matebese i sar., predstavljeno je četiri tehnologije za tretman otpadnih voda iz rudarskih procesa koje su uspešno puštene u rad i koje su se pokazale uspešnim i ekonomičnim. Tehnologije SAVMIN®, SPARRO®, biogeni  $H_2S$  i DESALX® su pogodne za tretman voda bogatim Cu, Pt, As, Sb, Au, Mg, Ca i sulfatima. [3]

#### **1. SAVMIN® tehnologija**

U SAVMIN® tehnologiji, prvi korak je podešavanje pH vrednosti pomoću kreča, kako bi došlo do precipitacije hidroksida metala i gipsa. Talog se uklanja zgušnjavanjem i iz njega je moguće izdvojiti korisne metale. U drugoj fazi pH vode se dodatno povećava i dolazi do taloženja gipsa koji se odvaja kao nusproizvod. U trećem koraku, dodaje se aluminijum-hidroksid pri čemu dolazi do formiranja teško rastvornog taloga soli kalcijum-aluminijum sulfata, i odvajanja Ca i  $SO_4^{2-}$ . U četvrtom koraku, aluminijum-hidroksid se ekstrahuje

sumpornom kiselinom, dok se u poslednjem koraku dodaje CO<sub>2</sub> kako bi se smanjila pH vrednost i uklonio CaCO<sub>3</sub>. Efluent iz ovog procesa je voda koja je pogodna za piće. [3]

## 2. SPARRO® tehnologija

SPARRO® tehnologija kombinuje procese precipitacije i reverzne osmoze. pH se podešava upotrebom kreča ili kaustične sode, a kristali gipsa se dodaju kako bi se omogućila precipitacija silicijuma i kalcijumovih soli koji mogu da izazovu blokiranje membrane za reverznu osmozu. Kristalni talog se odvaja pomoću ciklona, čime je omogućena reciklaža korisnih čestica CaSO<sub>4</sub>. [3]

## 3. Biogeni H<sub>2</sub>S

Ova tehnologija koristi biogeni vodonik-sulfid za selektivno taloženje metala iz rudarskih otpadnih voda nastalih vađenjem zlata, što smanjuje upotrebu toksičnih hemikalija i omogućava reciklažu cijanida u procesu ekstrakcije zlata. U biološkoj fazi procesa, H<sub>2</sub>S se proizvodi uz pomoć sumpor-redukujućih bakterija u anaerobnom bioreaktoru. Ovako dobijeni gas se uvodi u rezervoar sa otpadnom vodom, pomoću koga se vrši taloženje metala u obliku sulfida. Talog se zatim odvaja od vode filtracijom. [3]

## 4. DESALX® tehnologija

U prvoj fazi Sb i As se uklanjaju precipitacijom pomoću kreča. Postrojenje je takođe uspešno u tretiranju tvrdoće vode i smanjenju sulfata kroz dvostepeni kontinuirani proces jonske izmene u koloni, gde se katjoni i anjoni uklanjaju iz otpadnih voda. Smole se regenerišu pomoću kolona za ispiranje i desorpciju. U ovom procesu postiže se povrat vode od preko 90%. [3]

Autori Wang i sar. [1] predložili su sveobuhvatan sistem tretmana kiselih otpadnih voda iz rudarskih aktivnosti, koji kombinuje fizičke, biološke i mikrobiološke metode tretmana. Tretman započinje mešanjem i taložnim bazenom, gde se koriste piljevina, krečnjak i aktivni mulj za preliminarno uklanjanje zagađujućih materija. Zatim, staklena kolona koristi sulfat-redukujuće bakterije i drvnu piljevinu za dalju obradu, dok vlažna polja sa vertikalnim i horizontalnim protokom, sa specifičnim supstratima, omogućavaju dodatno uklanjanje zagađujućih materija. Ovaj sistem proizvodi visokokvalitetan efluent koji je pogodan za reciklažu i ponovnu upotrebu.

Postoji nekoliko preglednih radova koji izveštavaju o napretku u razvoju tehnologija za tretman rudarskih otpadnih voda, ali još uvek ne postoji istraživanje koje obuhvata sve faze, uključujući realne, pilot i laboratorijske metode za uklanjanje toksičnih metala i regeneraciju plemenitih metala. [3]

## Zaključak

Otpadne vode iz rudarskih aktivnosti predstavljaju značajan ekološki problem usled prisustva zagađujućih materija, posebno teških metala, koje ugrožavaju vodene ekosisteme i ljudsko zdravlje. Konvencionalne metode tretmana mogu dati dobre rezultate, ali one imaju i određena ograničenja. Zbog toga mnogi istraživači rade na razvoju efikasnijih i isplativih sistema tretmana koji mogu proizvesti visokokvalitetni efluent uz minimalnu proizvodnju otpada i potrošnju energije, kao i metoda za izdvajanje dragocenih čestica, kako bi se odgovorilo na rastuću potražnju za vrednim metalima. Istraživanja pokazuju da primena alternativnih adsorbenata može predstavljati ekonomično i ekološki održivo rešenje. Takođe, integracija nekoliko jedinica u sistemu tretmana može značajno da smanji nedostatke svakog pojedinačnog procesa i na taj

način poboljša efikasnost tretmana i omogućiti ponovnu upotrebu vode. Kako bi se doprinelo unapređenju tretmana rudarskih otpadnih voda, buduća istraživanja bi trebala da budu usmerena na razvoj sistema sa više jedinica, kao i na skaliranje i spovođenje pilot testova, jer iako su mnoge metode testirane na laboratorijskom nivou, njihova primena u industriji je često ograničena zbog visokih operativnih troškova i mogućeg sekundarnog zagađenja.

## Zahvalnica

Ovaj rad je podržalo Ministarstvo nauke, tehnološkog razvoja i inovacija (broj Ugovora 451-03-136/2025-03/200023).

## Literatura

- [1] Wang, Y., Cao, J., Biswas, A., Fang, W., Chen, L. (2024). Acid mine wastewater treatment: A scientometrics review. *Journal of Water Process Engineering*, 57, 104713.
- [2] Oladimeji, T. E., Oyedemi, M., Emetere, M. E., Agboola, O., Adeoye, J. B., Odunlami, O. A. (2024). Review on the impact of heavy metals from industrial wastewater effluent and removal technologies. *Heliyon*, 10(23).
- [3] Matebese, F., Mosai, A. K., Tutu, H., & Tshentu, Z. R. (2024). Mining wastewater treatment technologies and resource recovery techniques: A review. *Heliyon*, 10(3).
- [4] Fluence: Water Use in the Mining Industry, dostupno na: <https://www.fluencecorp.com/mining-industry-water-use/>
- [5] ChemREADY: The Basics of Mining Wastewater Treatment, dostupno na: <https://www.getchemready.com/water-facts/mining-wastewater-treatment/>
- [6] Calabró, M. R., Roqueiro, G., Tapia, R., Crespo, D. C., Bargiela, M. F., Young, B. J. (2022). Chronic toxicity, bioavailability and bioaccumulation of Zn, Cu and Pb in *Lactuca sativa* exposed to waste from an abandoned gold mine. *Chemosphere*, 307, 135855.
- [7] Setu, S., & Strezov, V. (2025). Impacts of non-ferrous metal mining on soil heavy metal pollution and risk assessment. *Science of The Total Environment*, 969, 178962.
- [8] Yang, M., Lu, C., Zhang, S., Wang, Y., Xu, R., Zhang, M., Li, Z. (2024). Concurrent removal of Fe (II), Cu (II), and Zn (II) cations from acid mine drainage by an industrial solid waste-Steel slag: Behaviors and mechanisms. *Environmental Research*, 263, 120105.
- [9] Liu, W., Rast, S., Wang, X., Lan, S., Owusu-Fordjour, E. Y., & Yang, X. (2024). Enhanced removal of Fe, Cu, Ni, Pb, and Zn from acid mine drainage using food waste compost and its mechanisms. *Green and Smart Mining Engineering*, 1(4), 375-386.
- [10] Feng, Z., Li, J., Chen, N., Feng, C. (2025). Sulfonated corn stalk enhanced hydrogel adsorption for heavy metal from metal mine gallery effluent. *Separation and Purification Technology*, 357, 130160.
- [11] Hossain, N., Nizamuddin, S., Shah, K. (2022). Thermal-chemical modified rice husk-based porous adsorbents for Cu (II), Pb (II), Zn (II), Mn (II) and Fe (III) adsorption. *Journal of Water Process Engineering*, 46, 102620.
- [12] Buzukashvili, S., Sommerville, R., Hu, W., Brooks, O., Kökkılıç, O., Ouzilleau, P., Waters, K. E. (2024). Zeolite synthesis from coal fly ash and its application to heavy metals remediation from water contaminated with Pb, Cu, Zn and Ni ions. *Minerals Engineering*, 209, 108619.

## ANALIZA ATMOSFERSKE DISPERZIJE ZAGAĐUJUĆIH MATERIJA IZ INDUSTRIJSKIH IZVORA U URBANIM SREDINAMA

Kristina Pavićević, Danica Jovašević, Maja Rajković, Ivana Jelić, Marija Janković, Marija Šljivić-Ivanović

*Institut za nuklearne nauke "Vinča", Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju-  
Univerzitet u Beogradu, Mike Petrovića Alasa 12-14, 11001 Beograd, Srbija*

### Izvod

Prirodna pojava atmosferske disperzije, odnosno proces razblaživanja i rasprostiranja zagađujućih materija u atmosferi, od ključnog je značaja za dalje upravljanje kvalitetom vazduha. Međutim, zbog stohastičke prirode atmosfere i njene podložnosti promenama usled uticaja faktora kao što su vetar, temperatura, vlažnost i turbulencije, predviđanje ovog procesa predstavlja izazov. Konfiguracija urbanih područja, okruženja koja odlikuju gustom naseljenošću, višespratnim zgradama i specifičnom topografijom, dodatno komplikuje ovaj proces. Uz određena pojednostavljenja, razvoj brojnih matematičkih i fizičkih modela je doprineo smanjenju ove nepredvidivosti i obezbedio adekvatne smernice za kontrolu zagađenja. U ovom radu su predstavljena tri modela atmosferske disperzije – AERMOD (*American Meteorological Society and Environmental Protection Agency Regulatory Model*), CALPUFF (*California Puff Model*) i ADMS (*Atmospheric Dispersion Modelling System*), sa posebnim osvrtom na principe na kojima se zasnivaju, ulazne parametre koje zahtevaju, kao i njihove prednosti i ograničenja.

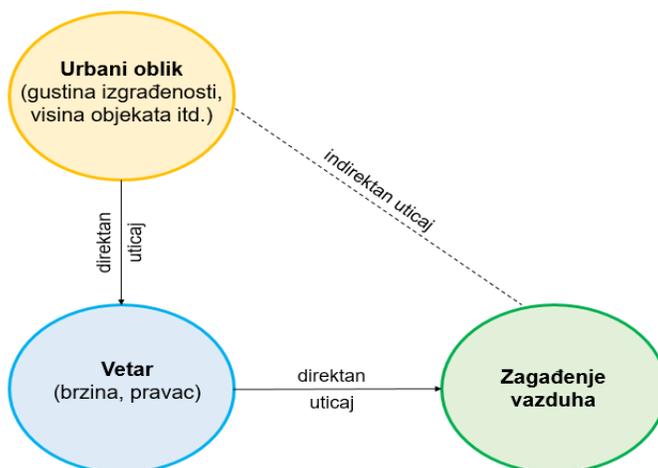
**Ključne reči:** industrijsko zagađenje, atmosferska disperzija, matematičko modelovanje

### Uvod

Iako je tehnološki i infrastrukturni napredak omogućio modernizaciju gradova i unapređenje kvaliteta života u mnogim aspektima, životna sredina postaje sve ugroženija usled neodrživog urbanog razvoja i nekontrolisane izgradnje [1]. Porast gustine naseljenosti i ekspanzija industrijskih zona značajno doprinose povećanju emisije zagađujućih materija u vazduh. Pored toga, nedostatak zelenih površina i otvorenog prostora ograničavaju cirkulaciju vazduha i sprečavaju prirodnu disperziju ovih materija u atmosferi, usled čega dolazi do njihovog zadržavanja u graničnom sloju atmosfere u kojem se odvija većina ljudskih aktivnosti [2]. Savremeni modeli disperzije, koji kombinuju napredne matematičke metode i eksperimentalna merenja, omogućavaju preciznije predviđanje koncentracije zagađujućih materija i procenu njihovog uticaja na životnu sredinu. U slučaju neočekivanih incidenata, poznavanje mehanizma atmosferskog transporta bi moglo značajno doprineti smanjenju njihovih posledica [3]. Istraživanja u različitim gradovima su pokazala da zagađenje vazduha u urbanim sredinama proizilazi iz kombinacije industrijskih emisija, izduvnih gasova i drugih zagađivača koji, u interakciji sa karakteristikama urbane infrastrukture, meteorološkim uslovima i topografijom terena, dodatno usložnjavaju ovaj problem. Stoga, razumevanje zagađenja vazduha u urbanim sredinama zahteva multidisciplinarni pristup koji prevazilazi domen tradicionalnog ekološkog inženjerstva [4].

### Specifičnost urbanih sredina u kontekstu atmosferske disperzije

Vetar je identifikovan kao glavni mehanizam za horizontalni transport zagađujućih materija. U urbanim sredinama lokalni faktori, poput rasporeda ulica, trgova i zelenih površina, kao i veličina, visina, oblik i raspored objekata, često modulišu brzinu i pravac vetra stvarajući mikroklimatske uslove koji mogu značajno promeniti obrasce disperzije [5]. Kako je prikazano na slici 1, postoji interaktivna trijadna povezanost između urbanog prostornog oblika, kretanja vazdušnih masa u gradu i zagađenja vazduha. U ovom procesu, kretanje vazduha ima ulogu „mosta“ koji posreduje između prostornog oblika grada i distribucije zagađujućih materija, omogućavajući ili ograničavajući njihovu disperziju.



**Slika 1.** Trijadna veza između urbanog oblika, vetra i zagađenja vazduha [6]

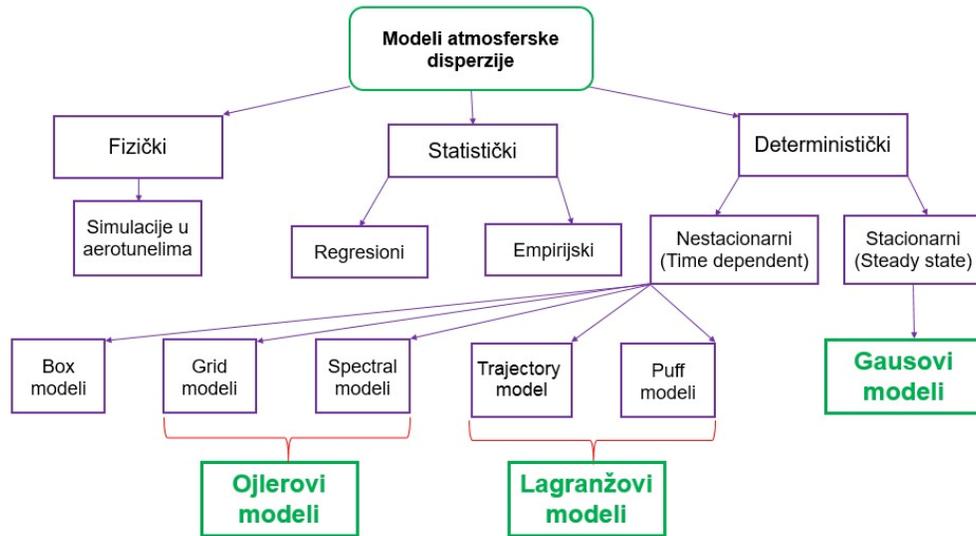
Sa sve većom primenom integrisanog urbanističkog planiranja, koje uključuje koncepte optimalnog korišćenja prostora i izgradnje u visinu, gradovi poprimaju prostornu formu karakterisanu većom gustinom naseljenosti, povećanim intenzitetom izgradnje i dominacijom visokih objekata. Ovi faktori mogu narušiti prirodni tok vazduha kroz grad, što dovodi do stvaranja različitih nepovoljnih zona vetra, poput zona usporenog ili ubrzanog protoka, kao i područja sa stagnacijom vazduha ili turbulencijom [7]. Prema Hultgren-u [8], urbano zagađenje vazduha se smara problemom na atmosferskom nivou, pri čemu se urbani oblik i struktura ne posmatraju kao direktni činoci koji utiču na atmosferu. Iako ovaj stav u izvesnoj meri ima osnova, s obzirom na to da urbana forma ne može direktno eliminisati zagađenje vazduha, brojne studije ukazuju na to da optimizacija urbanog oblika može značajno unaprediti raspršivanje zagađujućih materija [9]. Nažalost, urbanisti u fazi planiranja obično koriste tipologije koje održavaju funkcionalne i prostorne potrebe budućih naselja ali se ne bave detaljima u pogledu disperzije zagađujućih materija. Saradnja između inženjera i urbanista bi mogla značajno unaprediti proces urbanističkog planiranja omogućavajući da se u ranim fazama predvide posledice po kvalitet vazduha. Ova integracija bi doprinela stvaranju urbanih prostora koji su ne samo funkcionalni i estetski, već i održivi sa aspekta zaštite životne sredine i zdravlja ljudi.

### Modelovanje atmosferske disperzije

Pod uslovom da su poznati emisioni parametri, modeli atmosferske disperzije služe za predviđanje koncentracije zagađujućih materija u bilo koje vreme i na bilo kojoj lokaciji, zasnivajući se na poznavanju fizičkih, hemijskih i termodinamičkih principa prenosa fluida

u atmosferi [2]. Mogu se podeliti na fizičke, statističke i determinističke, a šematska ilustracija ovakve podele je prikazana na slici 2.

Razvoj računarskih tehnologija i povećanje računarskih kapaciteta učinili su determinističke modele dominantnim u ovoj oblasti. Ovakvi modeli se obično baziraju na parametrizovanju meteoroloških uslova i sistemu diferencijalnih jednačina prenosa mase koje se rešavaju numerički.



Slika 2. Šematski prikaz klasifikacije modela atmosfenske disperzije

Budući da zagađujuće materije imaju različite putanje u atmosferi, modeli koji se koriste za njihovu simulaciju treba da omoguće brzo i tačno određivanje njihove prostorne i vremenske distribucije čime bi bili primenljivi u realnom vremenu. Međutim, važno je napomenuti da se oni retko razvijaju isključivo teorijski, već se često verifikuju kroz merenja u prirodi i fizičke modele, čime većina savremenih modela ima hibridni karakter [10].

### **AERMOD (American Meteorological Society and Environmental Protection Agency Regulatory Model)**

AERMOD je regulatorni model za procenu atmosfenske disperzije zagađujućih materija, razvijen u saradnji Američke agencije za zaštitu životne sredine i Američkog meteorološkog društva. Zasnovan je na Gausovom modelu dimne perjanice koji pretpostavlja da se dimna perjanica iz nekog kontinualnog izvora širi u pravcu kretanja vetra, pri čemu je njen centar zona najveće koncentracije zagađujućih materija [11]. Kao „near-field, steady-state“ model, AERMOD je dizajniran da proceni koncentracije zagađujućih materija na udaljenostima do 50 km od izvora emisije, pri čemu se smatra da su uslovi u atmosferi stacionarni, što pojednostavljuje analizu jer se ne uzimaju u obzir dinamičke promene koje bi mogle nastati tokom dužeg vremenskog perioda. Model uzima u obzir specifične karakteristike izvora emisije, složene meteorološke i topografske aspekte, koje obrađuje u glavnim modulima (*AERMOD Meteorological Preprocessor*, *AERMET* i *AERMOD Terrain Preprocessor*, *AERMAP*), dok dodatni potprogrami (*AERMOD Surface Characteristics Preprocessor*, *AERSURFACE* i *Building Profile Input Program for PRIME*, *BPIPPRM*) služe za određivanje površinskih karakteristika i simulaciju uticaja rasporeda zgrada i infrastrukturnih objekata u okolini izvora zagađenja na aerodinamičke uslove. Međutim, pretpostavka o stacionarnosti može biti

problematična u situacijama kada dolazi do naglih promena, poput prekomernih emisija u kratkom vremenskom periodu ili kod izvora sa varijabilnim emisijama. Takođe, nije pogodan ni kada se javljaju dinamičke meteorološke promjene.

### **CALPUFF (*California Puff Model*)**

CALPUFF model je, iako se koristi u okviru aktivnosti Američke agencije za zaštitu životne sredine, klasifikovan kao alternativno rešenje usled svoje kompleksnosti. Posebno je koristan kada je potrebno dobiti podatke o raspršivanju zagađujućih materija na većim udaljenostima, čak i do 200 km. Za razliku od AERMOD- a, CALPUFF model kombinuje Lagranžovu i Gausovu metodologiju kako bi simulirao nestacionarne uslove. Lagranžov aspekt modela se ogleda u praćenju kretanja pojedinačnih oblaka (*puffs*) zagađenja kroz atmosferu, pri čemu se svaki oblak posmatra kao zasebna jedinica koja ima svoju putanju, brzinu i podložnost atmosferskim promenama. Sa druge strane, Gausov pristup se primenjuje unutar svakog pojedinačnog oblaka, pretpostavljajući da zagađujuće materije prate Gausovu (normalnu) raspodelu [12]. Integrisani sistem modela se sastoji od dve glavne komponente (*CALPUFF Meteorological Model*, CALMET i *CALPUFF Postprocessing Program*, CALPOST), dizajnirane za preciznu obradu meteoroloških i terenskih karakteristika i predstavljanje izlaznih rezultata u lako razumljivom formatu, kao i skupa pomoćnih programa. Za razliku od AERMOD-a koji se oslanja na standardne i prosečne meteorološke podatke, CALPUFF ratmatra veće promene u mikrometeorološkim uslovima i bolje može da prati situacije u kojima je vetar slab ili odsutan. Nedostatak ovog modela se ogleda u većim računarskim zahtevima. Dodatno, procena efekata na manjim razdaljinama nije tako realistična.

### **ADMS (*Atmospheric Dispersion Modelling System*)**

ADMS model je implementiran od strane Centra za ekološka istraživanja i razvoj. Reč „system“ u nazivu ovog modela odražava činjenicu da se radi o sveobuhvatnom paketu modela koji integriše više različitih metoda za simulaciju atmosferske disperzije. Svakom modelu je dodeljena specifična namena, što omogućava njihovu primenu u širokom spektru scenarija – od procene uticaja industrijskih instalacija (ADMS 6) ili saobraćajnih mreža (ADMS-Road), do određivanja kvaliteta vazduha u gradovima na osnovu svih postojećih izvora emisije (ADMS-Urban). ADMS 6 je specijalizovan za modelovanje uticaja industrijskih objekata na kvalitet vazduha, uzimajući pri tome u obzir i neophodne karakteristike urbane sredine. Zasnovan je na Gausovom modelu dimne perjanice, ali uzima u obzir i konvektivne uslove u atmosferi. U uslovima sa intenzivnim vertikalnim mešanjem, kada se zagađenje posmatra preko pojedinačnih oblaka, model primenjuje asimetričnu Gausovu raspodelu, umesto standardne, simetrične, raspodele koja se koristi kada se pretpostavlja stacionarnost. Ovaj model, kao i prethodno opisani, ima ugrađen meteorološki preprocesor. Pored toga, uključuje i napredne alate za obradu podataka o terenu i infrastrukturi a, s obzirom da je kompatibilan sa Flowstar modelom, moguće je i simulirati strujanje vazduha u blizini zgrada, strmih padina i drugih prepreka. Za vizualizaciju i analizu rezultata, ADMS sadrži integrisani alat Mapper koji podržava integraciju sa GIS (*Geographic Information System*) platformama [13].

Uporedna analiza predstavljenih modela prikazana je u tabeli 1.

**Tabela 1. Usporedna analiza ADMS 6, AERMOD i CALPUFF modela**

Parametar	ADMS 6	AERMOD	CALPUFF
<b>Meteorologija</b>			
Meteorološki preprocesori	✓	✓ (AERMET)	✓(CALMET)
<b>Disperzija</b>			
Struktura graničnog sloja	$h, L_{MO}^1$	$h, L_{MO}$	$h, L_{MO}$
Uspjon dimne perjanice	Integralni modul <sup>2</sup>	Brigsovi empirijski izrazi	Brigsovi empirijski izrazi <sup>3</sup>
Raspodela koncentracije	Napredni Gausov model	Napredni Gausov model	Lagranžov model sa elementima Gausove metodologije
<b>Kompleksni efekti</b>			
Zgrade	ADMS modul	PRIME modul	Downwash modul
Teran	FLOWSTAR,SRTM	Interpolacija <sup>4</sup>	Modul za složen teran
Vlažno i suvo taloženje	✓	✓	✓
Hemijski moduli	✓	✓	✓
<b>Ostalo</b>			
Modelovanje uticaja vetroturbina na disperziju	✓	x	x
Fluktuacije koncentracije	✓	x	x
Vidljivost dimne perjanice	✓	x	x
Temperatura i vlažnost	✓	x	x
Radioaktivnost	✓	✓	✓
Puff model	✓	x	✓
Modul obale	✓	x	x
Granični sloj morskog područja	✓	x	x
<sup>1</sup> h - visina graničnog sloja; $L_{MO}$ - Monin-Obukova dužina (opisuje stabilnost atmosfere, pozitivna vrednost-stabilni uslovi, negativna vrednost-nestabilni uslovi) <sup>2</sup> Runge Kuta metoda rešavanja diferencijalnih jednačina <sup>3</sup> koriste se matematičke formule zasnovane na empirijskim podacima o ponašanju zagađujućih materija u atmosferi pod uticajem određenih meteoroloških parametara, ali fleksibilnije nego kod AERMOD modela <sup>4</sup> između neutralnih (dimna perjanica se pomera prema visini terena) i stabilnih uslova (sudara se sa terenom) <sup>5</sup> precizno modeluje interakciju perjanice sa terenom jer prati svaki oblak zagađenja ponaosob <sup>6</sup> modelovanje radioaktivnog raspada, $\gamma$ -zračenja, koristi bazu podataka o radioaktivnim lancima raspada (posebno značajno kod nuklearnih incidenata)			

## Zaključak

Proces u kome se zagađujuće materija razblažuju i transportuju u vazduhu je veoma složen jer na njega utiče nebrojeno mnogo faktora. Ovaj visok stepen kompleksnosti predstavlja izazov za naučnu zajednicu zbog čega je i podstaknut razvoj modela koji mogu precizno predvideti kretanje i koncentracije ovih materija. Pravilan izbor modela, koji mora biti prilagođen specifičnim uslovima, odlučujuć je ne samo za tačnost prognoze, već i za uspešno donošenje strategija koje mogu efikasno smanjiti emisije i značajno poboljšati kvalitet vazduha. Bez ovog koraka, svaka mera preduzeta u cilju zaštite životne sredine rizikuje da bude neadekvatna i neuspešna.

## Zahvalnica

Istraživanje predstavljeno u ovom radu realizovano je uz finansijsku podršku Ministarstva za nauku, tehnološki razvoj i inovacije Republike Srbije, uz finansiranje naučnoistraživačkog rada na Univerzitetu u Beogradu, Institutu za nuklearne nauke „Vinča“ (Ugovor br. 451-03- 66/2024-03/200017).

## Literatura

- [1] Thunis, P. (2018). On the validity of the incremental approach to estimate the impact of cities on air quality. *Atmospheric Environment*, 173, 210-222.
- [2] Nikezić, D.P., Gršić, Z.J., Dramlić, D.M., Dramlić, S.D., Lončar, B.B., Dimović, S.D. (2017). Modeling air concentration of fly ash in Belgrade, emitted from thermal power plants TNTA and TNTB. *Process Safety and Environmental Protection*, 106, 274-283.
- [3] Barratt, R. (2013). *Atmospheric dispersion modelling: an introduction to practical applications*. Routledge. USA, New York. Taylor & Francis.
- [4] Bechle, M.J., Millet, D.B., Marshall, J.D. (2011). Effects of income and urban form on urban NO<sub>2</sub>: Global evidence from satellites. *Environmental science & technology*, 45(11), 4914-4919.
- [5] Zhang, H., Xu, T., Zong, Y., Tang, H., Liu, X., & Wang, Y. (2015). Influence of meteorological conditions on pollutant dispersion in street canyon. *Procedia Engineering*, 121, 899-905.
- [6] Yang, J., Shi, B., Shi, Y., Marvin, S., Zheng, Y., Xia, G. (2020). Air pollution dispersal in high density urban areas: Research on the triadic relation of wind, air pollution, and urban form. *Sustainable Cities and Society*, 54, 101941.
- [7] Kubota, T., Miura, M., Tominaga, Y., Mochida, A. (2008). Wind tunnel tests on the relationship between building density and pedestrian-level wind velocity: Development of guidelines for realizing acceptable wind environment in residential neighborhoods. *Building and environment*, 43(10), 1699-1708.
- [8] Hultgren, J. (2014). The “nature” of American immigration restrictionism. *New Political Science*, 36(1), 52-75.
- [9] McCarty, J., & Kaza, N. (2015). Urban form and air quality in the United States. *Landscape and Urban Planning*, 139, 168-179.
- [10] Stockie, J.M. (2011). The mathematics of atmospheric dispersion modeling. *Siam Review*, 53(2), 349-372.
- [11] Perry, S.G., Cimorelli, A.J., Lee, R.F., Paine, R.J., Venkatram, A., Weil, J.C., Wilson, R.B. (1994). AERMOD: A dispersion model for industrial source applications. Washington, D.C., United States. U.S. Environmental protection Agency (EPA).
- [12] Scire, J.S., Strimaitis, D. G., Yamartino, R. J. (2000). A user's guide for the CALPUFF dispersion model. *Earth Tech, Inc*, 521, 1-521.
- [13] Cambridge Environmental Research Consultants, (2025). ADMS 6 World leading software for modelling industrial air pollution. Dostupno na: <https://www.cerc.co.uk/environmental-software/ADMS-model.html> (Pristupljeno: 10.01.2025).

## MONITORING KONCENTRACIJE RADONA U ZATVORENOM PROSTORU U SRBIJI

Predrag Kuzmanović<sup>1,2</sup>, Sofija Forkapić<sup>1</sup>, Dušan Mrđa<sup>1</sup>, Jovana Knežević Radić<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za fiziku, Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad, [predrag.kuzmanovic@df.uns.ac.rs](mailto:predrag.kuzmanovic@df.uns.ac.rs)

<sup>2</sup>Akademija strukovnih studija Šabac, Odsek za medicinske i poslovno-tehnološke studije, Hajduk Veljkova 10, 15000 Šabac

### Izvod

Monitoring koncentracije radona u zatvorenom prostoru predstavlja ključni aspekt zaštite javnog zdravlja, s obzirom na njegov doprinos ukupnoj dozi jonizujućeg zračenja i povezanost sa povećanim rizikom od raka pluća. U ovom istraživanju analizirani su podaci o koncentracijama aktivnosti radona u zatvorenim prostorima u Srbiji u periodu od 2021. do 2023. godine. Merenja su sprovedena u 69 objekata različitih namena (stambeni objekti, škole, obdaništa) u sedam gradova Srbije tokom svake godine. Za detekciju radona korišćeni su kanisteri sa aktivnim ugljem, a koncentracija radona određena je metodom gama spektrometrije. Dobijeni rezultati ukazuju na značajne regionalne razlike u koncentracijama radona, koje zavise od geoloških karakteristika terena i tipa građevinskog materijala. U najvećem broju objekata izmerene vrednosti su bile ispod referentnih nivoa od  $300 \text{ Bq/m}^3$ , ali su u određenim objektima izmerene koncentracije koje značajno premašuju ovu vrednost, što ukazuje na povećan zdravstveni rizik. Ovo istraživanje potvrđuje potrebu za kontinuiranim monitoringom radona i proširenjem mreže mernih lokacija u cilju efikasnijeg mapiranja rizičnih područja i definisanja mera za smanjenje izloženosti stanovništva.

**Ključne reči:** Jonizujuće zračenje, radioaktivnost, radon, monitoring, Srbija.

### Uvod

Radon ( $^{222}\text{Rn}$ ) sa vremenom poluraspada od 3,824 dana prisutan je u zatvorenom prostoru pošto je njegov predak  $^{226}\text{Ra}$  (iz niza  $^{238}\text{U}$ ) prisutan u zemljištu i građevinskim materijalima [1-3]. Procenjeni doprinos radona godišnjoj efektivnoj dozi zračenja je oko 50%. Prosečna izloženost radonu tokom godine iznosi oko 1.26 mSv [4]. Posle pušenja, radon je identifikovan kao drugi vodeći uzrok raka pluća i prvi kod nepušača [5]. Nivo koncentracije radona na otvorenom je veoma nizak ( $5\text{-}15 \text{ Bq/m}^3$ ), dok se u unutrašnjosti različitih objekata može akumulirati u značajnim i visokim koncentracijama [3, 6]. Čovek oko 80% godišnjeg vremena provede u zatvorenom prostoru, te usled nagomilavanja radona u prostorijama u kojima boravi može biti dugoročno izložen ovom prirodnom gasu koji se meša sa vazduhom, nema boju, ni miris [1, 2, 7]. Najčešća mesta akumulacije radona u objektu su podrumске prostorije, prizemlja i oni delovi objekata koji su najbliži zemljištu u okolnim stenama. Zbog varijabilnosti nivoa radona u životnoj sredini, koncentracije radona u zatvorenom prostoru pokazuju značajne regionalne varijacije [3, 6]. Radon iz zemlje može ući u zatvoren prostor kroz pukotine u betonskim podovima i zidovima, kroz praznine između podova i ploča, oko odvoda i cevi, i kroz male pore zidova od šupljih blokova [6]. Merenje radona u zemljištu pokazalo je da njegov protok iz zemljišta zavisi od sadržaja  $^{226}\text{Ra}$  i njegove distribucije, zatim od propustljivosti, poroznosti, sadržaja vlage i drugih meteoroloških parametara [6, 8]. Odnos između

radona u zemljištu i koncentracije u zatvorenom prostoru varira širom sveta i razlikuje se u zavisnosti od geologija regiona, kao i od tipa objekta i načina života stanara (provetrenosti prostorija) [6, 8]. Doprinos unutrašnjem radonu daju i građevinski materijali, kao i radon usled korišćenja vode [3].

Glavne opasnosti od radona su zbog udisanja njegovih kratkživećih produkata raspada ( $^{218}\text{Po}$  i  $^{214}\text{Pb}$ ). Produkti raspada radona postaju radioaktivni aerosoli u okolnom vazduhu koje se lepe za prašinu i druge čestice u vazduhu i tako dospevaju u respiratorni sistem čoveka [3, 9]. Radon i njegovi produkti raspada, koji su u čvrstom stanju, distribuiraju se homogeno u vazduhu u zatvorenom prostoru [2]. Čovek može biti izložen radonu u svim vrstama zatvorenog prostora: kod kuće, na poslu, u školi i u drugim zgradama sa javnim pristupom. Godišnja doza koju čovek primi od udisanja radona zavisi od koncentracije radona u zatvorenom prostoru i vremena izloženosti [1]. Uočene su sezonske i godišnje varijacije koncentracija radona u zatvorenom prostoru [10].

Svetska zdravstvena organizacija (SZO) radi zaštite javnog zdravlja preporučuje prihvatljive koncentracije radona u zatvorenom prostoru u rasponu od 100-300 Bq/m<sup>3</sup> [5], što je postalo i sastavni deo Direktive Evropske unije iz 2013. [11]. Nedavne studije ukazuju da ne postoji bezbedan prag za izloženost radonu u zatvorenom prostoru, jer su njegovi karcinogeni efekti prijavljeni ispod utvrđenih referentnih nivoa [5, 12]. Pokazalo se da su deca podložnija izloženosti zračenju nego odrasli. Zbog toga se značajna pažnja posvećuje istraživanju radona u školama i vrtićima [1].

Zbog kancerogenih efekata radona usled radioaktivnog raspada, njegova precizna procena u zatvorenom prostoru je od suštinskog značaja za efikasne strategije ublažavanja i mera sanacije. Dugoročna merenja radona pružaju najpouzdanije podatke, kratkoročna merenja nude bržu i isplativiju alternativu [7]. U Srbiji se tokom sprovođenja monitoringa radona svake godine, koriste dominantno kanisteri sa aktivnim ugljem, kao jedan od najbržih načina njegove procene. U najnovijem istraživanju autora Mphaga i sar. [7] dat je kritički pregled mernih tehnika, gde su uočene njihove prednosti i mane.

Cilj ovog istraživanja je prikazati dostupne podatke o izmerenim vrednostima koncentracija aktivnosti unutrašnjeg radona u poslednje tri godine u Srbiji i poređenje sa drugim sličnim studijama.

## Materijal i metode

Merenja su obavljena u objektima starije gradnje kao i u novoizgrađenim objektima (stanovi, škole, obdaništa) u Beogradu, Subotici, Novom Sadu, Nišu, Užicu, Zaječaru i Vranju u ukupno 69 objekata tokom sve tri analizirane godine u skladu sa Pravilnikom o utvrđivanju programa sistematskog ispitivanja radioaktivnosti u životnoj sredini [13]. U Tabeli 1 prikazana su merna mesta i vrste objekata i vremenski intervju u skladu sa ovim Pravilnikom.

Merenja su sprovedena u periodu od 2021-2023. jednom godišnje [14-16]. Merenje koncentracija aktivnosti radona u boravišnim prostorima i radnoj sredini određeni su korišćenjem kanistera sa aktivnim ugljem. Kanisteri su izlagani u proseku oko 48h. Koncentracija aktivnosti radona u prostoriji određena je na osnovu koncentracije radonovih kratkoživećih potomaka  $^{214}\text{Bi}$  i  $^{214}\text{Pb}$  koji su gama emiteri. Njihova koncentracija aktivnosti određena je metodom gama spektrometrije [17].

Interventni nivoi za hronično izlaganje radonu u stanovima jednaki su godišnjoj prosečnoj koncentraciji od 200 Bq/m<sup>3</sup> u novoizgrađenim stambenim objektima, a 400 Bq/m<sup>3</sup> u vazduhu za postojeće stambene object (tzv. "staru gadnju") [18].

**Tabela 1. Merna mesta i vrste objekata za ispitivanje nivoa izlaganja radonu u boravišnim prostorima i radnoj sredini [18].**

Merno mesto	Vrsta objekta	Broj objekata	Ukupan broj ispitivanja godišnje	Merno mesto	Vrsta objekta	Broj objekata	Ukupan broj ispitivanja godišnje
Beograd	Stambeni objekat	15	15	Užice	Stambeni objekat	5	5
	Obdanište	3	3		Obdanište	2	2
	Škola	3	3		Škola	1	1
Subotica	Stambeni objekat	5	5	Zaječar	Stambeni objekat	5	5
	Obdanište	2	2		Obdanište	2	2
	Škola	1	1		Škola	1	1
Novi Sad	Stambeni objekat	5	5	Vranje	Stambeni objekat	5	5
	Obdanište	2	2		Obdanište	2	2
	Škola	1	1		Škola	1	1
Niš	Stambeni objekat	5	5				
	Obdanište	2	2				
	Škola	1	1				

## Rezultati i diskusija

U Tabeli 2 prikazane su maksimalne izmerene i srednje vrednosti koncentracija aktivnosti radona za 7 gradova u kojima je u periodu od 2021-2023. vršen monitoring radona u zatvorenim prostorijama u skladu sa Pravilnikom [13].

**Tabela 2. Izmerene vrednosti koncentracija aktivnosti radona ( $Bq/m^3$ ) u radnim i boravišnim prostorima u period od 2021-2023. godine [14-16].**

	Beograd	Novi Sad	Niš	Zaječar	Subotica	Vranje	Užice
Broj uzoraka	21	8	8	8	8	8	8
<b>2021. godina</b>							
SV $\pm$ SD	86 $\pm$ 69	47 $\pm$ 27	53 $\pm$ 23	340 $\pm$ 303	77 $\pm$ 63	219 $\pm$ 250	112 $\pm$ 57
MV	<b>319</b>	<b>98</b>	<b>83</b>	<b>845</b>	<b>228</b>	<b>800</b>	<b>196</b>
<b>2022. godina</b>							
SV $\pm$ SD	116 $\pm$ 151	95 $\pm$ 62	325 $\pm$ 238	156 $\pm$ 110	177 $\pm$ 120	153 $\pm$ 130	56 $\pm$ 32
MV	<b>530</b>	<b>191</b>	<b>793</b>	<b>326</b>	<b>429</b>	<b>352</b>	<b>110</b>
<b>2023. godina</b>							
SV $\pm$ SD	124 $\pm$ 132	93 $\pm$ 48	113 $\pm$ 48	100 $\pm$ 55	94 $\pm$ 59	129 $\pm$ 117	129 $\pm$ 158
MV	<b>483</b>	<b>186</b>	<b>187</b>	<b>178</b>	<b>215</b>	<b>383</b>	<b>504</b>

SV-srednja vrednost, SD-standardna devijacija, MV-maksimalna vrednost.

Izmerene unutrašnje koncentracije aktivnosti radona u najvećem broju ispitanih objekata su bile ispod vrednosti interventnih nivoa za hronično izlaganje radonu u stanovima [18]. Navodi se da je u objektima u kojima su izmerene vrednosti iznad interventnih nivoa (200 i  $400 Bq/m^3$  u zavisnosti od vrste objekta), preporučene mere za snižavanje koncentracije radona u zatvorenom prostoru [14-16].

Takom sve tri analizirane godine na području Novog Sada izmerene su znatno niže koncentracije radona u odnosu na druge lokacije, dok su u Nišu uočene znatne varijacije u koncentracijama radona. Maksimalna izmerena koncentracija radona u analiziranom periodu je bila u Vranju i iznosila je  $800 Bq/m^3$  koja drastično prevazilazi graničnu vrednost od  $300 Bq/m^3$  koju je postavila Svetska zdravstvena organizacija [5] kao u vrednost od  $400 Bq/m^3$  koliko je maksimalna prema pravilniku u Srbiji [18]. Većina dobijenih prosečnih vrednosti je oko i ispod  $300 Bq/m^3$ . Varijacije u koncentracijama radona među različitim mestima direktna su posledica različitosti geologije podloge širom

Srbije. Vrednosti ukazuju da u pojedinim objektima postoji znatan radijacioni rizik od prekomerne izloženosti radonu u zatvorenom prostoru.

U svetu se veliki broj studija bazira na merenju radona pretežno pomoću pasivnih CR-39 detektora [1, 8, 19] koji zahtevaju znatno duže vreme ekspozicije u poređenju sa adsorpsijom radona na aktivnom uglju, što svakako može uticati na dobijene rezultate jer su u pitanju pre svega dve potpuno različite merne tehnike. Iz ovog razloga postoji doza opreza kada se vrši upoređivanje dobijenih rezultata sa ove dve metode merenja. Pored ovoga rezultati prikazani u Tabeli 2 tokom sve tri godine ne prikazuju rezultate za iste lokacije jer se svake godine vrši odabir drugih lokacija i objekata za merenje radona u okviru istog grada, te se prikazani rezultati moraju razmatrati nezavisno jedni od drugih. Autori Bossew i sardadnici u period od 2008 do 2010. sprovedli su istraživanje merenja radona u 13 opština u tri okruga u južnoj Srbiji, Izmerene vrednosti su bile u rasponu od 30 do 607 Bq/m<sup>3</sup> sa prosečnom vrednosti od 121±78 Bq/m<sup>3</sup> [20]. Izmerene vrednosti u okviru monitoring radona u Srbiji u poslednje tri godine su uporedive sa ovim nalazima. Takođe, u ruralnom delu južne Srbije sprovedeno je istraživanje merenje unutrašnjeg radona u Sokobanjskom okrugu u period od 2010-2012. godine u 108 stanova u 12 sela i gradova [21]. Izmerene su niže vrednosti u poređenju sa rezultatima prikazanim in Tabeli 2.

Izmerene vrednosti su uporedive sa nalazima prijavljenim u Hrvatskoj (korišćenjem *Airthings Corentium Pro airborne instrument*) [6] i Ruminskim kućama (upotrebom CR-39 detektora) [9]. Izmerene vrednosti su više u poređenju sa nalazima u istraživanju sprovedenom u Pekingu, Kina, gde su izmerene vrednosti u rasponu od 12-119 Bq/m<sup>3</sup> (korišćenjem CR-39 detektora) [19], kao i u pustinjskoj klimi u Jordanu sa rasponom od 20-47 Bq/m<sup>3</sup> (korišćenjem CR-39 detektora) [8]. U prethodnom istraživanju unutrašnjih koncentracija radona u centralnoj u južnoj Srbiji (mesta: Kruševac, Brus, Blace, i Kuršumlija), korišćenjem *UFO* detektora, izmerene su vrednosti u rasponu od 15-358 Bq/m<sup>3</sup> [2]. Izmerene vrednosti u Novom Sadu su uporedive sa nalima u našem prethodnom istraživanju [17]. U školama u Plovdivu, Bugarska izmerene su umutrašnje koncentracije radona u rasponu od 24-995 Bq/m<sup>3</sup> sa prosekom od 160±175 Bq/m<sup>3</sup> [1] (korišćenjem CR-39 detektora) što je uporedivo sa nalazima u ovom istraživanju, Table 2.

Prijavljene vrednosti indoor radon koncentracija u iniverzitetском kampusu u Intanbulu, Turska su ispod 40 Bq/m<sup>3</sup>, sa procenjenim godišnjim dozama ispod 1 mSv. Maksimalna vrednost izmerena je u podrumskoj prostoriji na jednom od fakulteta koja iznosi 32.5 ± 8.5 Bq/m<sup>3</sup> uređajem AlphaGuard. Navodi da su glavni uzročnici za ovako niske koncentracije indoor radona građevinski material, dovoljna ventilacija prostorija i struktura tra u ovom regionu [3].

## Zaključak

Duža izloženost povećanim koncentracijama radona može izazvati ozbiljne zdravstvene posledice, zbog čega je neophodno kontinuirano praćenje ovog gasa u zatvorenim prostorijama. U skladu sa zakonima Republike Srbije, u periodu od 2021. do 2023. godine sprovedeno je aktivno merenje radona na teritoriji sedam gradova. Izmerene vrednosti pokazuju značajne varijacije u koncentracijama radona. Dobijeni rezultati su uporedivi ili viši u odnosu na prijavljene vrednosti u drugim zemljama, što je direktna posledica geoloških karakteristika tla i primenjene merne tehnike, koja često može biti vremenski zahtevna. Sedam odabranih lokacija, definisanih podzakonskim aktom, nije dovoljno da bi se stekla sveobuhvatna slika o koncentraciji radona na nivou države. Zbog toga je u

budućnosti potrebno proširiti monitoring radona na veći broj mernih mesta kako bi se obuhvatili potencijalno rizični objekti i sprečile negativne zdravstvene posledice po stanovništvo. Odabir merne tehnike takođe je od izuzetnog značaja kako bi se omogućila preciznija uporedna analiza dobijenih rezultata sa referentnim vrednostima i podacima iz drugih studija.

## Literatura

- [1] Ivanova, Stojanovska, Z., Djunakova, D., Djounova, J. (2021). Analysis of the spatial distribution of the indoor radon concentration in school's buildings in Plovdiv province, Bulgaria. *Building and Environment*, 204, 108122.
- [2] Vuckovic, B., Gulan, L., Milenkovic, B., Stajic, J.M., Milic, G. (2016). Indoor radon and thoron concentrations in some towns of central and South Serbia. *Journal of Environmental Management*, 183, 938–944.
- [3] Günay, O., Aközcan, S., Kulali, F. (2019). Measurement of indoor radon concentration and annual effective dose estimation for a university campus in Istanbul. *Arabian Journal of Geosciences*, 12(5). doi:10.1007/s12517-019-4344-x
- [4] UNSCEAR. (2008). *Sources and effects of ionizing radiation. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation*. United Nations Publication, New York
- [5] WHO. 2009. *Handbook on Indoor Radon: A Public Health Perspective*; World Health Organization: Geneva, Switzerland, 2009.
- [6] Siročić A.P, Stanko D, Sakač N, Dogančić D, Trojko T. (2020). Short-Term Measurement of Indoor Radon Concentration in Northern Croatia. *Applied Sciences*. 10(7):2341.
- [7] Mphaga K.V., Mbonane T.P., Utembe W., Rathebe PC. Short-Term vs. Long-Term: A Critical Review of Indoor Radon Measurement Techniques. *Sensors*, 2024; 24(14):4575.
- [8] Al-Khateeb, H.M., Aljarrah, K.M., Alzoubi, F.Y., Alqadi, M.K., Ahmad, A.A. (2017). The correlation between indoor and in soil radon concentrations in a desert climate. *Radiation Physics and Chemistry*, 130, 142–147.
- [9] Cucuș, A., Dicu, T., Moldovan, M., Dobrei, G., Țenter, A., Florică, Ș., Lupulescu, A., Maloș, C., Papp, B., Hening, K., Pap, I., Moldovan, A., Burghel, B., Sainz, C. (2025). A comparative analysis of indoor radon activity concentrations in Romanian houses and educational institutions, *Heliyon*, 11(4), e42659.
- [10] Kellenbenz, K.R., Shakya, K.M. (2021). Spatial and temporal variations in indoor radon concentrations in Pennsylvania, USA from 1988 to 2018, *Journal of Environmental Radioactivity*, 233, 106594.
- [11] Euratom. 2013. Council Directive 2013/59/Euratom of 5 Dec. 2013 *Laying down basic safety standards for protection against the dangers arising from exposure to ionising radiation*, and repealing directives 89/618/Euratom, 90/641/Euratom, 96/29/Euratom, 97/43/Euratom and 2003/122/Euratom. L13, vol 57.
- [12] Riudavets, M., Garcia de Herreros, M., Besse, B., Mezquita, L. (2022). Radon and Lung Cancer: Current Trends and Future Perspectives. *Cancers*, 14, 3142.
- [13] Službeni glasnik RS br. 100/10, 2010. *Pravilnik o utvrđivanju programa sistematskog ispitivanja radioaktivnosti u životnoj sredini*.
- [14] SRBATOM. (2022). *Izveštaj o izlaganju stanovništva jonizujućem zračenju u 2021. god.* Direktorat za radijacionu i nuklearnu sigurnost i bezbednost Srbije, Beograd, Srbija.
- [15] SRBATOM. (2023). *Izveštaj o izlaganju stanovništva jonizujućem zračenju u 2022. god.* Direktorat za radijacionu i nuklearnu sigurnost i bezbednost Srbije, Beograd, Srbija.
- [16] SRBATOM. (2024). *Izveštaj o izlaganju stanovništva jonizujućem zračenju u 2023. god.* Direktorat za radijacionu i nuklearnu sigurnost i bezbednost Srbije, Beograd, Srbija.
- [17] Forkapic, S., Maletić, D., Vasin, J., Bikit, K., Mrdja, D., Bikit, I., Udovičić, V., Banjanac, R. (2017). Correlation analysis of the natural radionuclides in soil and indoor radon in Vojvodina, Province of Serbia. *Journal of Environmental Radioactivity*, 166, 403–411.
- [18] Službeni glasnik RS, br. 86/11 i 50/18, 2018. *Pravilnik o granicama izlaganja jonizujućim zračenjima i merenjima radi procene nivoa izlaganja jonizujućim zračenjima*.
- [19] Wang, H., Zhang, L., Gao, P., Guo, Q., (2022). A pilot survey on indoor radon concentration in Beijing, *Radiation Medicine and Protection*, 3(1), 22-25.
- [20] Bossew, P., Žunić, Z. S., Stojanovska, Z., Tollefsen, T., Carpentieri, C., Veselinović, N., Komatina, S., Vaupotić, J., Simović, R.D., Antignani, S., Bochicchio, F. (2014). Geographical distribution of the annual mean radon concentrations in primary schools of Southern Serbia – application of geostatistical methods. *Journal of Environmental Radioactivity*, 127, 141–148.

[21] Žunić, Z.S., Bossew, P., Bochicchio, F., Veselinovic, N., Carpentieri, C., Venoso, G., Antignani, S., Simovic, R., Ćurguz, Z., Udovičić, V., Stojanovska, Z., Tollefsen, T. (2017). The relation between radon in schools and in dwellings: A case study in a rural region of Southern Serbia. *Journal of Environmental Radioactivity*, 167, 188–200.

## Procena potencijalne primene otpadnog mulja i komposta dobijenog od otpadnog mulja kao organskih dodataka za zemljište

Marijana Kragulj Isakovski, Jelena Beljin, Snežana Maletić

<sup>1</sup>Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića 6, Novi Sad, [marijana.kragulj@dh.uns.ac.rs](mailto:marijana.kragulj@dh.uns.ac.rs)

### Izvod

Organski dodaci zemljišta (eng. Organic Soil Amendments, OSA) su materijali bogati organskim ugljenikom te mogu značajno unaprediti fizičko-hemijska svojstva zemljišta i podstaći biološku aktivnost. Otpadni mulj i kompost predstavljaju potencijalne organske dodatke, ali je njihova primena u poljoprivredi moguća tek nakon detaljne fizičko-hemijske karakterizacije. Ova karakterizacija uključuje određivanje pH vrednosti, sadržaja policikličnih aromatičnih ugljovodonika (PAH), prisustva mineralnih ulja, kao i sadržaja teških metala. Dobijeni rezultati pokazuju da su i mulj i kompost neutralni do blago kiseli. Otpadni mulj ima veći sadržaj PAH jedinjenja, dok kompost sadrži manje PAHs, ali viši nivo mineralnih ulja (0.29 mg/kg). Sadržaj metala je bio ispod granice detekcije metode, osim gvožđa. Ovi rezultati ukazuju na važnost sveobuhvatne analize kako bi se procenio rizik i definisala bezbedna upotreba ovih materijala kao organskih dodataka u poljoprivrednoj praksi.

**Ključne reči:** otpadni mulj, kompost, zemljište, nutrijenti, metali, organski polutanti

### Uvod

Zdravo zemljište je temelj održive poljoprivrede, a organski ugljenik predstavlja ključnu komponentu njegove plodnosti. Organski ugljenik poboljšava strukturu zemljišta, omogućava bolje zadržavanje vode i predstavlja izvor hranljivih materija za biljke. Osim toga, organski ugljenik predstavlja izvor hrane za mikroorganizme u zemljištu i poboljšava strukturu zemljišta, čime se smanjuje erozija i poboljšava otpornost zemljišta na ekstremne vremenske uslove (Srivatsav et al., 2020; Jha et al., 2023).

Nažalost, poslednjih decenija uočen je trend smanjenja sadržaja organskog ugljenika, posebno u regionu Zapadnog Balkana, gde oko 10% poljoprivrednog zemljišta ima nizak sadržaj ugljenika. Organski dodaci zemljišta (eng. Organic Soil Amendments – OSA), kao što su kompost i otpadni mulj, daju mogućnost da se ovaj negativni trend zaustavi. Ovi materijali ne samo da obogaćuju zemljište hranljivim materijama, već poboljšavaju i njegove fizičke, hemijske i biološke karakteristike (Petrović i Živanović, 2015).

Cilj ovog rada bio je se ispita da li se kompost i otpadni mulj mogu bezbedno i efikasno koristiti kao OSA. U tu svrhu izvršena je analiza fizičko-hemijskih svojstava, uključujući elementarni sastav i prisustvo potencijalnih organskih polutanata.

### Eksperimentalni deo

U okviru ovog istraživanja korišćeni su uzorci otpadnog mulja uzorkovani iz postrojenja za preradu otpadnih voda u Srbiji, a kompost je dobijen od istog otpadnog mulja. Uzorci su podvrgnuti sveobuhvatnoj fizičko-hemijskoj karakterizaciji kako bi se procenila njihova pogodnost kao OSA. Analize su obuhvatile određivanje, specifične površine i zapremine pora, elementarnog sastava, sadržaja metala i prisustva organskih polutanata.

Specifična površina (SSA) je merena primenom adsorpcije azota na 77 K upotrebom analizatora za određivanje specifične površine (Autosorb<sup>TM</sup> и Quantochrome Instruments, USA). SSA je izračunata pomoću BET metode (eng. Brunauer-Emmett-Teller). CHNS elementalna analiza materijala sprovedena je primenom elementarnog analizatora Vario EL III CHNS.

Određivanje sadržaja metala u uzorcima izvršeno je nakon pripreme uzoraka metodom mikrotalasne digestije nakon čega je kvantitativna analiza metala sprovedena primenom atomsko-apsorpcione spektroskopije (AAS) na instrumentu PerkinElmer AAnalyst 700.

Sadržaj PAH i mineralnih ulja kao i kvalitativna analiza organskih polutanata odnosno skrining metoda sprovedena je nakon ekstrakcije uzoraka heksanom. Dobijeni ekstrakti analizirani su primenom gasne hromatografije (GC/MS i GC/FID).

### Rezultati i diskusija

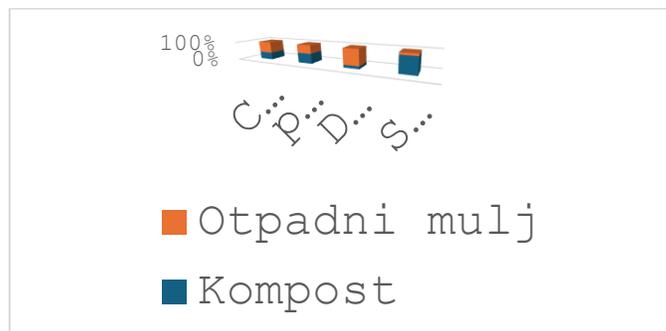
Fizičko-hemijska karakterizacija komposta i otpadnog mulja pružila je uvid u njihov potencijal za primenu kao organskih dodataka zemljišta (Tabela 1). Kompost je pokazao znatno veću specifičnu površinu (4.20 m<sup>2</sup>/g) u poređenju sa muljem (0.631 m<sup>2</sup>/g), što ukazuje na njegovu veću sposobnost zadržavanja vode i hranljivih materija. Iako je mulj imao nešto veći prosečan radijus pora (333 Å naspram 249 Å), ovo može doprineti boljoj infiltraciji vode. Elementarni sastav pokazuje značajne razlike u sadržaju ugljenika (32.9% u mulju, 16.9% u kompostu), azota i sumpora. Viši sadržaj ugljenika u otpadnom mulju potencijalno doprinosi većem kapacitetu za dugoročno skladištenje ugljenika u zemljištu, dok viši odnos O/C dobijen za kompost ukazuje na njegov hidrofilniji karakter i pogodnost za mikrobiološku aktivnost. S druge strane, niži O/C i viši H/C odnos kod mulja ukazuju na prisustvo više hidrofobnih odnosno alifatičnih struktura organskih frakcija.

Tabela 1. Rezultati fizičko-hemijske analize

OSA	SSA m <sup>2</sup> /g	t-test	Pore rad. Å	BJH cm <sup>3</sup> /g	C	H	O	N	S	O/C	H/C
Fizičke karakteristike				Elementarni sastav (%)							
Otpadni mulj	0.631	nd	333	0.005	32.9	4.19	54.5	5.71	2.63	1.24	1.51
Kompost	4.20	nd	249	0.027	16.9	1.46	79	1.44	1.17	5.50	1.01

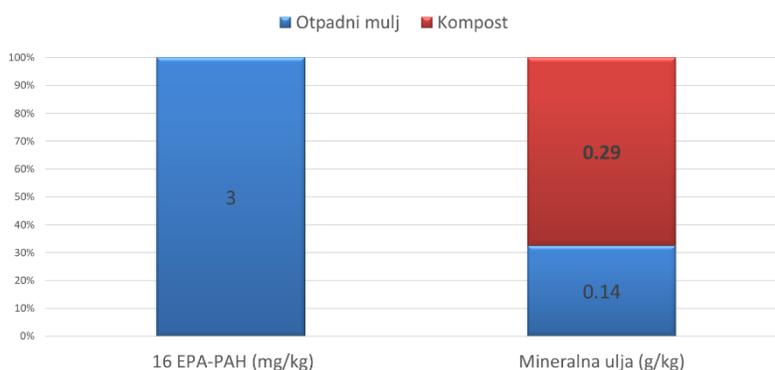
ND- nije detektovano

Testovi izluživanja (leaching tests) su pokazali da je u slučaju komposta izmerena pH vrednosti bila u neutralnom opsegu (7.2), što ga čini pogodnim za većinu poljoprivrednih kultura (slika 1). Za mulj je izmerena blago kisela pH vrednost, što može biti korisno kod zemljišta koja zahtevaju korekciju pH. Rastvoreni organski ugljenik (DOC) i specifična UV apsorbancija na 254 nm ukazali su na hidrofilan karakter izluženih organskih materija, sa vrednostima ispod 2 za SUVA<sub>254</sub>, što sugeriše da su prisutne hidrofilnije komponente koje se lakše razgrađuju.



Slika 1. Rezultati testovi izluživanja

Rezultati ukazuju na značajne razlike i u sadržaju policikličnih aromatičnih ugljovodonika (16 EPA-PAHs) i mineralnih ulja između otpadnog mulja i komposta (slika 2). U otpadnom mulju detektovana je ukupna koncentracija od 3 mg/kg 16 EPA-PAHs, dok u kompostu ova jedinjenja nisu detektovana iznad granice detekcije. Ovo ukazuje na to da otpadni mulj može biti potencijalni izvor ovih jedinjenja. S druge strane, kada je reč o sadržaju mineralnih ulja, u kompostu je detektovan njihov veći sadržaj (0.29 g/kg) u poređenju sa muljem (0.14 g/kg). Ova razlika može biti posledica prisustva komponenti koje sadrže alifatične ugljovodonike iz biootpada i dodatnih izvora tokom procesa kompostiranja. Prisustvo mineralnih ulja u kompostu može zahtevati dodatnu kontrolu kvaliteta, s obzirom na to da dugotrajna akumulacija može imati negativan uticaj na zemljište i biljni svet.



Slika 2. Suma PAHs i mineralnih ulja u otpadnom mulju i kompostu

Kada je reč o metalima, sadržaj metala bio je ispod granice detekcije, osim gvožđa. Gvožđe je u većim količinama detektovano u kompostu (13 mg/kg) u poređenju sa muljem (10 mg/kg), a njegov sadržaj može doprineti vezivanju fosfora iz zemljišta i sprečavanju njegovog izluživanja odnosno ispiranja. Fosfor je detektovan u mulju u većoj koncentraciji (12,3 mg/kg) u poređenju sa kompostom (5,73 mg/kg), što potvrđuje njegov potencijal kao đubrivo bogato fosforom, posebno za kulture sa visokim zahtevima za ovim elementom. Ipak, dostupnost fosfora u mulju zavisi od oblika neorganskih formi, dok kompost obezbeđuje sporije, ali stabilnije oslobađanje fosfora.

Sveobuhvatna analiza ukazuje na to da i kompost i mulj imaju određene prednosti i ograničenja u svojoj primeni. Dok kompost pokazuje stabilniji hemijski sastav i manji rizik od kontaminacije, otpadni mulj ima visoke koncentracije nutrijenata, ali zahteva pažljiviju kontrolu zbog potencijalnih polutanata.

GC/MS skrining pokazao je prisustvo različitih jedinjenja u mulju, uključujući jedinjenja iz grupe PAH, heksadekan, holesterol i skvalen. U kompostu, PAH jedinjenja nisu detektovana, dok su holesterol i skvalen identifikovani, što može ukazivati na biološko poreklo. Prisustvo ftalata, posebno bis(2-etilheksil) ftalata, u mulju predstavlja potencijalni rizik zbog njihove sposobnosti da deluju kao endokrini disruptori. Stoga je neophodna stalna kontrola kvaliteta pre primene na poljoprivrednim površinama.

## Zaključak

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da kompost predstavlja pogodnu opciju za poboljšanje kvaliteta zemljišta zbog umerenog sadržaja hranljivih materija, stabilnog pH i niskog nivoa kontaminanata. S druge strane, otpadni mulj poseduje veći potencijal kao

izvor fosfora i organskog ugljenika, ali zahteva strogu kontrolu zbog prisustva organskih polutanata i potencijalnih teških metala. Dalja istraživanja bi trebalo usmeriti na procenu biodostupnosti ovih elemenata i ponašanje polutanata u realnim uslovima u zemljištu, kako bi se omogućila bezbedna i efikasna primena ovih materijala u poljoprivredi i remedijaciji zemljišta.

#### Zahvalnica

This research was supported by the Science Fund of the Republic of Serbia, #6769. Natural based efficient solution for remediation and revitalization of contaminated locations using energy crops – ReNBES.

#### Literatura

1. Petrović B., Živanović V. (2015) Impact of riverbank filtration on alluvial groundwater quality: a case study of the Velika Morava River in central Serbia. *Annales géologiques de la péninsule balkanique*, 76, 85-91. DOI:[10.2298/GABP1576085P](https://doi.org/10.2298/GABP1576085P)
2. Jha S, Gaur R, Shahabuddin S, Tyagi I. Biochar as Sustainable Alternative and Green Adsorbent for the Remediation of Noxious Pollutants: A Comprehensive Review. *Toxics*. 2023; 11(2):117. <https://doi.org/10.3390/toxics11020117>
3. Srivatsav P, Bhargav BS, Shanmugasundaram V, Arun J, Gopinath KP, Bhatnagar A. Biochar as an Eco-Friendly and Economical Adsorbent for the Removal of Colorants (Dyes) from Aqueous Environment: A Review. *Water*. 2020; 12(12):3561. <https://doi.org/10.3390/w12123561>

## ENERGETSKE BILJKE KAO ALAT ZA FITOREMEDIJACIJU KONTAMINIRANIH ZEMLJIŠTA

*Ivana Bajić<sup>1\*</sup>, Snežana Maletić<sup>2</sup>, Tijana Zeremski<sup>1</sup>, Marijana K. Isakovski<sup>2</sup>, Jelena Beljin<sup>2</sup>, Stanko Milić<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Institut za ratarstvo i povrtarstvo, Maksima Gorkog 30, 21000 Novi Sad, Srbia,  
\*ivana.bajic@ifvcns.ns.ac.rs*

<sup>2</sup>*Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovića 3,  
Novi Sad, 21000, Srbija Trg Dositeja Obradovića 3, 21000 Novi Sad, Serbia*

### Izvod

Korišćenje energetskih useva i PGPR kao alata za fitoremedijaciju, predstavlja isplativu i održivu alternativu za sanaciju kontaminiranih zemljišta u poređenju sa konvencionalnim tehnologijama, koje su često skupe i mogu negativno uticati na kvalitet zemljišta. U ispitivanju su korišćena dva energetska useva — *Cannabis sativa* (konoplja), *Sorghum halepense* (krmni sirak), koja su uzgajana u zemljištu kontaminiranim kanalizacionim muljem. Neki tretmani su tretirani bakterijskim i gljivičnim inokulantima koji podstiču rast biljaka (PGPR). Analize zemljišta pre kontaminacije i nakon primene mulja/žetve, otkrile su značajne varijacije u hemijskim svojstvima, pristupačnim mikroelementima, kapacitetu izmenljivih katjona (CEC), ukupnom organskom ugljeniku (TOC) i raspoloživom boru (u H<sub>2</sub>O), u različitim tretmanima. Dobijeni rezultati doprinose istraživanju fitoremedijacionog potencijala krmnog siraka i konoplje, kao i razumevanju efikasnosti PGPR-a u poboljšanju remedijacije kontaminiranih zemljišta.

**Ključne reči:** kanalizacioni mulj, fitoremedijacija, energetski usevi, kontaminirana zemljišta

### Uvod

Industrijski razvoj i rapidno povećanje broja stanovnika, posebno u gradskim sredinama, dovelo je do narušavanja životne sredine. Najveći uzrok kontaminacije zemljišta je nestručno upravljanje otpadom, stoga bi smanjenje njegove proizvodnje i gomilanja, na prvom mestu, moglo da smanji štetni uticaj. Nesavesno delovanje antropogenog faktora, dovelo je do povećanja broja komunalnih deponija, deponija industrijskog otpada, kanalizacionog mulja. Atmosferske vode proceđujući se kroz telo ovih deponija, bivaju kontaminirane i kao takve dolaze u dodir sa zemljištem, infiltriraju se u podzemne vode izazivajući značajno zagađenje vodonosnog sloja i zemljišta [1]. Kontaminirana zemljišta posebno su nepogodna za poljoprivrednu proizvodnju, odnosno proizvodnju hrane. Sanacija kontaminiranog zemljišta predstavlja izazov, jer dosadašnja rešenja nisu ekonomski i društveno opravdana. Uzgajanje energetskih useva, koji nisu deo lanca ishrane, na kontaminiranim zemljištima, nameće se kao jedna od ekološki prihvatljivih alternativa, kojom bi se pristupilo rešavanju ovog problema. Problem povećanja površina kontaminiranih zemljišta i potreba za energijom, mogao bi biti rešen istovremeno, primenom principa cirkularne ekonomije, upotrebom potencijalnih energetski useva u programima fitoremedijacije, koje bi osim sanacije kontaminiranih zemljišta, dalje mogle biti korišćene za proizvodnju biogoriva [2].

Cilj ovog ispitivanja je da se istraži potencijal fitoremedijacije dve biljne vrste: *Sorghum halepense* (krmnog sirka) i *Cannabis sativa* i PGPR. Dobijeni rezultati će doprineti razumevanju upotrebe energetskih biljaka i efikasnosti PGPR-a u poboljšanju sanacije kontaminiranog zemljišta.

## Ekperimentalni deo

### Materijal i metod

Ogled u Mičerlih-ovim sudovima, postavljen je u aprilu 2024. godine, na oglednom polju Rimski Šančevi, Instituta za ratarstvo i povrtarstvo u Novom Sadu. Korišćeno zemljište za potrebe istraživanja, uzeto je sa lokaliteta regionalne deponije u Bikovu (Subotica). Zemljište je tipa černozem, nekontaminirano, sa dodatim kanalizacionim muljm, iz postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda (PPOV) u Subotici, čime je simulirana kontaminacija.

Uzorkovanje zemljišta je sprovedeno pre dodavanja mulja, agrohemijskom sondom do dubine zemljišta od 30 cm. Analize osnovnih hemijskih svojstava (Tabela 2), pristupačnih mikroelemenata, kapacitet izmenljivih katjona (CEC), ukupni organski ugljenik (TOC) i raspoloživi bor ( $H_2O$ ) (Tabela 3), uradjeni su pre dodavanja mulja/setve i nakon vegetacije (Tabele 4, 5). Sa stanovišta plodnosti zemljišta, raspoloživi sadržaj mikroelemenata je procenjen primenom ekstrakcije zemljišta sa DTPA. Ovaj helatni agens simulira prirodni proces uzimanja hranljivih materija od strane korena biljaka i koristi se za određivanje koncentracija metala dostupnih biljci. Rezultati karakterizacije zemljišta bili su osnova za razvoj strategije fitoremedijacije i odabir odgovarajućih energetskih useva. Ekperimentalni dizajn uključivao je 8 tretmana, od kojih je svaki postavljen u tri ponavljanja, što je rezultiralo sa 24 Mičerlih-ova suda (Tabela 1). U eksperimentu su korišćene dve biljne vrste: *Cannabis sativa* (industrijska konoplja) i *Sorghum halepense* (krmni sirak). U odabranim tretmanima primenjeni su bakterijski i gljivični inokulanti rizobakterije koje podstiču rast biljaka (PGPR):

- PGPR1-GROUNDFIX, sadrži sojeve bakterija (*Bacillus subtilis*, *Bacillus megaterium* var. *phosphaticum*, *Azotobacter chroococcum*, *Enterobacter* i *Paenibacillus polymyxa*), sa ukupnim brojem živih ćelija od  $(0,5 - 1,5) \times 10^9$  CFU/cm<sup>3</sup>.
- PGPR2-MYCOFRIEND, uključuje mikorizne gljive (*Glomus* VS) i *Trichoderma harzianum*.

**Tabela 1.** Šema oglada u sudovima

Br.	Ponavljanja	Tretmani*	*Legenda
1		S/S	S/S Sirak + mulj (Sludge)
2		S/S/B	S/S/B Sirak + mulj + PGPR 1
3		S/S/F	S/S/F Sirak + mulj + PGPR 2
4		H/S	H/S Konoplja + mulj
5		H/S/B	H/S/B Konoplja + mulj + PGPR 1
6		H/S/F	H/S/F Konoplja + mulj + PGPR 2
7		S/S/C	S/S/C Sirak kontrola (bez mulja)
8		H/S/C	H/S/C Konoplja kontrola (bez mulja)

## Rezultati i diskusija

Analizirani uzorci pripadaju kategoriji slabo alkalnih zemljišta (pH 7,51), što je karakteristično za većinu zemljišta u AP Vojvodini. Sadržaj slobodnog  $\text{CaCO}_3$  u korelaciji je sa pH vrednostima zemljišta. Posmatrajući sadržaj kalcijum karbonata, zemljište sa lokaliteta Bikovo je klasifikovano kao visoko krečnjačko, sa visokim sadržajem karbonata. U pogledu sadržaja humusa, uzorci zemljišta su okarakterisani kao bogati humusom. U pogledu sadržaja fosfora dostupnog biljkama, uzorci sadrže visok do optimalan nivo dostupnog fosfora. Utvrđeno je da je sadržaj kalijuma, u svim analiziranim uzorcima na optimalnom nivou, dovoljan da podrži uzgoj ratarskih i industrijskih useva (Tabela 2).

**Tabela 2.** Osnovna hemijska svojstva za početnu karakterizaciju zemljišta.

Lokalitet	Osnovna Hemijska svojstva						
	pH u KCl	pH u $\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaCO}_3$ %	Humus %	uk. N %	$\text{P}_2\text{O}_5$ mg/100g	$\text{K}_2\text{O}$ mg/100g
Bikovo	7,51	8,25	13,97	3,35	0,24	35,22	22,6

U pogledu sadržaja biljnih mikroelemenata (bakar, gvožđe, cink i mangan), analizirano zemljište se odlikovalo dobrom dostupnošću. Vrednost bora dostupnog biljci (B) (1,2 mg/kg) bio je iznad praga dostupnosti u zemljištu (0,35 mg/kg). Analizirane vrednosti katjona, usklađene su sa osnovnim hemijskim svojstvima zemljišta. Zabeležena je izuzetno visoka koncentracija kalcijuma (Ca) (6257,7 mg/kg), dok je nivo natrijuma (Na) bio značajno nizak (6,0 mg/kg) (Tabela 3). Visoke vrednosti sadržaja organskog ugljenika (2,2%) (Tabela 3) u skladu su sa prethodno utvrđenim sadržajem humusa (3,35%), (Tabela 2).

**Tabela 3.** Pristupačni mikroelementi, kapacitet izmenljivih katjona (CEC), ukupni organski C (TOC) i raspoloživi bor ( $\text{H}_2\text{O}$ ) za početnu karakterizaciju zemljišta.

Lokalitet	Pristupačni mikroelementi DTPA (mg/kg)				CEC (ppm)				TOC %	B mg/kg
	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg	Na		
Bikovo	4,3	7,7	12,7	9,1	6257,7	308,2	282,5	6,0	2,2	1,2

Reakcija zemljišta (pH) ispitivanih tretmana u sudovima je alkalna. Sadržaj kalcijum karbonata ( $\text{CaCO}_3$ ) kretao se u rasponu od 13,79% do 15,47% (Tabela 4), što je znatno više nego u zemljištu pre kontaminacije, bez vegetacije (13,97%) (Tabela 2). Sadržaj humusa u svim tretmanima (i pre primene mulja i u ogledu sa sudovima) premašuje 3%, što ukazuje na dobro snabdevanje organskom materijom i ispunjavanje praga za srednje nivoe organske materije u zemljištu. Sadržaj ukupnog azota (N) prati sličan trend kao organska materija, pri čemu je najmanji izmeren sadržaj ukupnog azota od 0,23%, na kontrolnim varijantama (S/S/C, H/S/C) (Tabela 4). U svim tretmanima, raspoloživi sadržaj fosfora spada u visok opseg snabdevanja zemljišta. Međutim, najveće vrednosti su identifikovane u tretmanima sa PGPR-om (npr. H/S/B, H/S/F) (Tabela 4). Nasuprot tome, sadržaj lako dostupnog kalijuma, bio je u optimalnom opsegu za snabdevanje zemljišta u svim tretmanima. Tretman sa PGPR-om (S/S/B), imao je visoke vrednosti K (18,60 mg/100g) (Tabela 4), dok su vrednosti pre zagađenja i bez vegetacije iznosile čak 22,6 mg/100g (Tabela 2).

**Tabela 4.** Osnovna hemijska svojstva zemljišta u Mičerlih-ovim sudovima, nakon žetve.

Tretmani	Osnovna hemijska svojstva						
	pH u KCl	pH u H <sub>2</sub> O	CaCO <sub>3</sub> %	Humus %	uk. N %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mg/100g	K <sub>2</sub> O mg/100g
S/S	7,56	8,28	13,79	3,57	0,24	35,24	15,27
S/S/B	7,54	8,25	14,20	3,51	0,24	36,77	<b>18,60</b>
S/S/F	7,55	8,28	14,06	3,58	0,25	36,92	15,11
H/S	7,60	8,39	15,05	3,67	0,25	37,81	16,87
H/S/B	7,62	8,52	15,47	3,66	0,25	<b>38,53</b>	15,11
H/S/F	7,64	8,57	15,47	3,66	0,25	<b>40,54</b>	15,43
S/S/C	7,66	8,56	14,64	3,37	<b>0,23</b>	30,01	15,43
H/S/C	7,60	8,62	14,50	3,36	<b>0,23</b>	30,99	17,93

Analiza mikroelemenata dostupnih u zemljištu (DTPA) pokazala je da se sadržaj bakra u ogledu sa sudovima kretao od 1,07-2,43 mg/kg (Tabela 5) i bio je znatno niži u poređenju sa vrednostima zemljišta, pre postavke ogleda u sudovima (4,4 mg/kg) (Tabela 3). Sadržaj oblika Fe, u značajnoj je zavisnosti od pH vrednosti zemljišta i kapaciteta razmene katjona (CEC) [3], što je u vezi sa sadržajem gvožđa u ogledu sa sudovima čije su vrednosti daleko veće, od vrednosti zemljišta korišćenog za početnu karakterizaciju zemljišta. Posebno se ističe varijanta S/S, čija vrednost Fe iznosi 21,8 mg/kg. Najniži nivo Zn (3,6 mg/kg) i Mn (12,7 mg/kg), pronađeni su na S/S/F i H/S/F tretmanima. Što se tiče koncentracije raspoloživog bora, svi uzorci su bili u granicama adekvatne snabdevenosti zemljišta. Uzimajući u obzir sadržaj izmenljivih katjona, joni kalcijuma (Ca) su dominirali u svim ispitivanim tretmanima ogleda sa sudovima (Tabela 5). Kalijumovi izmenljivi joni, pokazali su najveću varijabilnost, krećući se u rasponu od 171,7-885,4 mg/kg u ogledu sa sudovima, odnosno 308,2 mg/kg pre postavke ogleda. Sadržaj izmenljivog magnezijuma (Mg) bio je relativno ujednačen u svim tretmanima posle žetve. Koncentracije natrijuma bile su drastično niže u uzorcima korišćenim za početnu karakterizaciju zemljišta 6,0 mg/kg (Tabela 3), u odnosu na vrednosti ogleda u sudovima (103,8-297,2 mg/kg) (Tabela 5). Pretpostavka je da su ovako visoke vrednosti, opravdane dodavanjem mulja zemljištu.

**Tabela 5.** Pristupačni mikroelementi ((DTPA), kapacitet izmenljivih katjona (CEC), ukupni organski C (TOC) i raspoloživi bor (H<sub>2</sub>O) u ispitivanim Mičerlih-ovim sudovima, posle žetve.

Tretmani	Pristupačni mikroelementi DTPA (mg/kg)				CEC (ppm)				TOC %	B mg/kg
	Cu	Fe	Mn	Zn	CEC Ca	K	Mg	Na		
S/S	1,37	<b>21,8</b>	19,3	6,1	6535,3	345,6	325,7	198,6	2,4	1,6
S/S/B	1,23	13,5	13,5	4,2	6565,2	171,7	318,5	103,8	2,4	1,4
S/S/F	1,40	14,7	15,2	3,6	6361,3	745,9	301,5	297,2	2,3	1,5
H/S	1,43	11,6	15,7	4,4	6373,9	885,4	335,0	292,6	2,3	1,3
H/S/B	1,47	8,8	13,0	4,9	6464,7	610,0	312,9	259,2	2,3	1,3
H/S/F	1,73	10,7	12,7	5,4	6539,9	336,3	364,0	159,3	2,3	1,3
S/S/C	1,07	9,1	13,4	3,9	6325,7	285,4	305,5	119,6	2,3	1,5
H/S/C	2,43	16,9	25,8	10,4	6273,5	878,3	304,8	286,7	2,3	1,7

## Zaključak

Primena *Sorghum halepense* (krmnog sirka) i *Cannabis sativa*, pokazali su potencijal u poboljšanju sanacije kontaminiranog zemljišta. Od tretmani sa PGPR-om, istakli su se oni sa PGPR2. S obzirom na varijabilnost dobijenih jednogodišnjih rezultata, ne mogu se doneti precizni zaključci, zbog čega će se istraživanja dalje nastaviti.

## ZAHVALNICA

Istraživanje sprovedeno uz podršku Fonda za nauku Republike Srbije, #6769, Natural based efficient solution for remediation and revitalization of contaminated locations using energy crops - ReNBES.

## LITERATURA

[1] Antić, K. Đ., Sremački, M., Petrović, M., Turk Sekulić, M., Adamović, D., Sakulski, D., Radonić, J. (2019). Analiza procednih voda komunalnih deponija čvrstog otpada i identifikacija farmaceutika. Zbornik radova - 5. Savetovanje sa međunarodnim učešćem "Opasan industrijski otpad, tretman industrijskih otpadnih voda, komunalni otpad i deponije komunalnog otpada", Vrdnik, Fruška gora, 124-129.

[2] Pandey, V. C., Bajpai, O., Singh, N. (2016). Energy crops in sustainable phytoremediation. [Renewable and Sustainable Energy Reviews](https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.078), 54, 58-73. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.078>

## IZOLACIJA I IDENTIFIKACIJA BAKTERIJA DEGRADERA NAFTE I FENANTRENA IZ ZEMLJIŠTA

Kristina Kokotović<sup>1</sup>, Dragan Radnović<sup>1</sup>, Marijana Kragulj Isakovski<sup>2</sup>, Snežana Maletić<sup>2</sup>, Stanko Milić<sup>3</sup>, Dragana Tamindžija<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Departman za biologiju i ekologiju, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovića 2, 21125 Novi Sad, [kristina.kokotovic@dbe.uns.ac.rs](mailto:kristina.kokotovic@dbe.uns.ac.rs)*

<sup>2</sup> *Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovića 3, 21125 Novi Sad*

<sup>3</sup> *Institut za ratarstvo i povrtarstvo Novi Sad, Maksima Gorkog 30, 21101 Novi Sad*

### Izvod

Zagađenje ekosistema naftom i njenim derivatima predstavlja veliki problem današnjice. Postoji veliki interes za ekološke metode remedijacije naftom zagađenih područja, s obzirom da su jeftinije i manje remete prirodna staništa. U našem istraživanju, iz zemljišta kontaminiranog naftom smo izolovali bakterijske sojeve sa sposobnošću razgradnje nafte i policikličnog aromatičnog ugljovodonika fenantrena tehnikom selektivnog obogaćenja. Metodom MALDI-TOF identifikovano je 16 sojeva koji imaju sposobnost razgradnje nafte i 2 soja degradera fenantrena. Neki od najčešćih bili su: *Arthrobacter pascens*, *Enterobacter ludwigii*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Rhodococcus erythropolis*, *Klebsiella oxytoca*, *Ochrobactrum intermedium*, *Stenotrophomonas maltophilia*, i *Sphingobacterium multivorum*. Izolovani sojevi mogu biti odlična ekološki prihvatljiva alternativa za bioremedijaciju kontaminiranih područja, te je u budućnosti potrebno detaljno ispitati njihovu efikasnost i spektar biodegradacije.

**Ključne reči:** bioremedijacija, biodegradacija, kontaminacija, zemljište

### Uvod

Zagađenje ekosistema naftom i njenim derivatima predstavlja veliki problem današnjice. Kao neobnovljiv strateški resurs, nafta igra ključnu ulogu u obezbeđivanju međunarodnog ekonomskog i društvenog razvoja, kao i ljudske dobrobiti. Međutim, nepravilan transport i skladištenje nafte može prouzrokovati ozbiljno zagađenje vazdušnih, zemljišnih i vodenih ekosistema [1].

Postoji veliki interes za promovisanje ekoloških metoda remedijacije naftom zagađenih područja, s obzirom da su jeftinije i ekološki podobnije, pošto manje remete prirodna staništa i ne unose dodatne hemikalije u životnu sredinu [2]. Bioremedijacija je veoma efektivna, ekonomična, ekološki prihvatljiva metoda, u kojoj se mikroorganizmi koriste za uklanjanje zagađenja i oporavak zagađenih lokaliteta. Ona je moguća samo ukoliko su uslovi sredine podobni za rast mikroorganizama, pri čemu su od najvećeg značaja pre svega temperatura, vlaga, pH, nivo nutrijenata, snabdevenost kiseonikom [3]. Potencijal za razgradnju naftnih derivata zavisi od sastava organskih komponenti i koncentracije uljanih komponenti [1]. Kompleksna jedinjenja kao što su cikloalkani, linearni alkani, policiklični aromatični ugljovodonici, smole, asfalteni ulaze u sastav nafte [4]. S obzirom na sposobnost brze adaptacije na uslove životne sredine, alge, bakterije i gljive su trenutno preovlađujući mikroorganizmi koji se koriste u biodegradaciji [5]. Tokom

mikrobiološke degradacije, policiklični aromatični ugljovodonici se transformišu u manje složene metabolite, a u pojedinim slučajevima i u potpunosti razgrađuju do prostih jedinjenja kao što su H<sub>2</sub>O i CO<sub>2</sub> u aerobnim uslovima, ili CH<sub>4</sub> u anaerobnim uslovima [6]. Cilj istraživanja bio je da izolujemo i identifikujemo sojeve koji imaju sposobnost biorazgradnje nafte i fenantrena iz uzoraka zemljišta.

## Materijal i metode

### Uzorkovanje zemljišta

Izolacija degradera vršena je iz zemljišta u sklopu pot (saksijskih) eksperimenata fitobioremedijacije sa tri osnovna tretmana: 1) zemljište kontaminirano naftom, 2) zemljište zagađeno teškim metalima, 3) zemljište sa dodatkom mulja iz prečistača otpadnih voda. U pot eksperimentima su primenjivani različiti tretmani zemljišta, kao što su dodatak bakterijskog i fungalnog promotera biljnog rasta i sadnja određenih biljnih vrsta (industrijska konoplja *Cannabis sativa* i krmni sirak *Arundo donax*).

Izolacija bakterijskih sojeva koji vrše razgradnju nafte i fenantrena izvršena je iz sva 24 tretmana zemljišta na kraju pot eksperimenta. Uzorkovanje je vršeno sterilisanim priborom u sterilne kese, pri čemu su uklonjeni čvrsti ostaci poput ostataka korena ili kamenja. Uzorci su transportovani u laboratoriju u ručnom frižideru i čuvani na 4°C do mikrobiološke analize.

### Izolacija biodegradera

Za kultivaciju i izolaciju mikroorganizama biodegradera korišćen je MSM medijum (Mineral Salt Medium) uz dodatak dizel goriva kao jedinog izvora ugljenika u koncentraciji v:v 1% [7]. U 47,5 ml podloge je odmereno 5 g uzorka zemljišta i inkubacija je vršena 2 nedelje, na 26° uz konstantno mešanje na mešalici (New Brunswick Scientific, SAD). Nakon pojave rasta u tečnom medijumu (Slika 1), uzorci su presejavani u odgovarajućim razređenjima na čvrstu MSM podlogu sa dodatkom dizela ili fenantrena.

Na podlozi sa dizelom, pozitivnim rezultatom smatrana je pojava rasta, odnosno vidljivih kolonija, dok je pozitivan rezultat na podlozi sa fenantrenom bila pojava prosvetljene zone u filmu fenantrena oko kolonija (Slika 2). Nakon pojave rasta na čvrstim podlogama, metodom iscrpljivanja, odabrane kolonije su presejavane na isti tip podloge više puta, kako bi se dobila čista kultura. Dobijene čiste kulture su potom presejane na hranljivi agar (HiMedia, Indija) i sačuvane na -75°S u hranljivom bujonu sa 20% glicerola.



Slika 1. Rast u tečnom medijumu



Slika 2. Rast na podlozi sa fenantrenom

### Identifikacija biodegradera

Ćelijska morfologija sojeva utvrđena je pomoću složenog diferencijalnog bojenja po Gramu i mikroskopiranjem pod svetlosnim mikroskopom (Olympus BX51, Japan). Identifikacija je urađena metodom matrix-assisted laser desorption ionization time-of flight

mass spectrometry (MALDI-TOF MS) na Institutu za javno zdravlje Vojvodine, na uređaju MALDI-TOF MS (Bruker Corporation, Billerica, MA, SAD), verzija servera 4.1.90 (PYTH) 116 2018-04-96\_09-21-47. Ova metoda se zasniva na analizi proteinskih profila mikroorganizama, nakon čega se dobijeni rezultati upoređuju sa postojećom bazom podataka i na osnovu nivoa pouzdanosti se određuje o kom mikroorganizmu je reč (2.00 - 3.00- visok nivo pouzdanosti; 1.70 - 1.99- nizak nivo pouzdanosti; 0.00 - 1.69- nije identifikovan nijedan mikroorganizam).

## Rezultati i diskusija

Ukupno je izolovano 35 sojeva koji su pokazali konzistentnu sposobnost rasta na nafti (31 soj), odnosno fenantrenu (4 soja) do samog kraja eksperimenta. Sojevi su poreklom bili ravnomerno raspoređeni u svim tretmanima zemljišta sprovedenim u pot eksperimentima, uključujući i nekontaminirane kontrole.

### Morfološke karakteristike kolonija i ćelija

Morfološke karakteristike kolonija izolovanih sojeva bile su slične: kružni oblik, ravne ivice i sjajna, glatka i ispupčena površina, dok je boja kolonija bila bela ili žuta. Posebna karakteristika sojeva N16B, N22B, N22P, N23P, N24-2 je prijatan cvetni miris, a svi navedeni sojevi sem N16B su imali i zelenkasti odsjaj. Nakon bojenja po Gramu, uočene su 4 morfologije bakterijske ćelije: gram pozitivne koke, gram pozitivni štapići, gram negativni štapići i gram negativni kokoidni štapići (Tabela 1).

**Tabela 1. Morfološke karakteristike ćelija izolovanih sojeva degradera na osnovu bojenja po Gramu**

Gram pozitivni sojevi		Gram negativni sojevi	
koke	štapići	štapići	kokoidni štapići
F3, F20, N2P, N4, N5, N6B, N7B, N8B, N16B, N19B, N23B	F1B, N1Ž, N2Ž, N3, N6Ž, N8Ž, N11, N14, N17-1, N17-2, N18, N24-1	F1Ž, F5, F8B, F8Ž, F11, F23, N1B, N9, N10Ž, N12B, N13, N15K, N15S, N16Ž, N19Ž, N20Ž, N21, N22B, N22P, N23P, N24-2	N20B

### MALDI-TOF identifikacija sojeva

Na analizu je poslato ukupno 25 karakterističnih uzoraka, od kojih je 16 uzoraka identifikovano sa visokim nivoom pouzdanosti (>2) i 2 sa niskim nivoom pouzdanosti (1,70-1,99) (Tabela 2). Preostalih 7 sojeva nije identifikovano, verovatno jer su u pitanju zemljišni sojevi koji nisu pokriveni u dostupnim bazama za MALDI TOF identifikaciju, pošto je metoda prvenstveno namenjena za kliničke izolate. Od 18 identifikovanih sojeva, dva su degraderi fenantrena, a 16 degraderi nafte (Tabela 2). Reprezentativni sojevi su: *Arthrobacter pascens*, *Enterobacter ludwigii*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Rhodococcus erythropolis*, *Klebsiella oxytoca*, *Ochrobactrum intermedium*, *Stenotrophomonas maltophilia*, *Sphingobacterium multivorum*.

Identifikovane vrste i rodovi su od ranije poznati u literaturi po svojoj sposobnosti da razgrađuju različite organske polutante. Rod *Arthrobacter* ne zahteva posebne uslove za rast i ima sposobnost razgradnje veoma štetnih jedinjenja, između ostalog i fenantrena [8,9]. Izolat *Enterobacter ludwigii* iz otpadnih voda rafinerije ulja ima sposobnost razgradnje fenantrena [10]. *Pseudomonas aeruginosa* koji je zastupljen u

vodi i zemljištu, svrstava se u primarne degradere ugljovodonika, pa se često koristi u različitim tretmanima bioremedijacije s obzirom da ima značajnu sposobnost razgradnje nafte [11]. Primeri sojeva koji se koriste u bioremedijaciji su i sojevi *Rhodococcus erythropolis*, koji poseduju oksigenaze za razgradnju n-alkana, izo-alkana, ciklo-alkana, koji su sastavne komponente dizela [12-16]. *Klebsiella oxytoca* izolovana iz vode za proizvodnju nafte je aerobno koristila naftu kao supstrat za rast [17]. *Ochrobactrum* vrste izolovane su iz uzoraka dizelom kontaminiranog zemljišta i korišćene su za bioremedijaciju biougljevima kontaminiranog područja u Australiji [18]. Takođe i vrste roda *Stenotrophomonas* poznate su po produkciji biosurfaktanata i mogućnosti da tolerišu zasićene ugljovodonike [19]. Hassan i sar., [20] bakteriju *Sphingobacterium multivorum* svrstavaju u sojeve koji imaju veoma brzu sposobnost razgradnje dizela.

**Tabela 2.** Rezultati MALDI-TOF identifikacije sojeva degradera fenantrena i nafte

	Soj	Poreklo*	MALDI-TOF identifikacija	Nivo pouzdanosti
<b>Fenantren degraderi</b>	F1 Ž	dizel	<i>Arthrobacter pascens</i>	1.96; 1.66
	F20	teški metali	<i>Enterobacter ludwigii</i>	2.41; 2.41
<b>Degraderi nafte</b>	N1 B	dizel	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	2.38; 2.35
	N1 Ž	dizel	<i>Rhodococcus erythropolis</i>	2.15; 2.07
	N6 B	dizel	<i>Klebsiella oxytoca</i>	2.32; 2.26
	N8 B	kontrola	<i>Ochrobactrum intermedium</i>	2.47; 1.99
	N8 Ž	kontrola	<i>Stenotrophomonas sp.</i>	2.00; 1.49
	N9	kontrola	<i>Rhodococcus erythropolis</i>	2.13; 2.01
	N11	mulj	<i>Rhodococcus erythropolis</i>	2.01; 1.93
	N12 B	mulj	<i>Stenotrophomonas maltophilia</i>	2.25; 2.19
	N14	mulj	<i>Ochrobactrum intermedium</i>	2.48; 1.94
	N15 K	mulj	<i>Rhodococcus erythropolis</i>	2.12; 2.11
	N16 B	mulj	<i>Enterobacter ludwigii</i>	2.41; 2.34
	N16 Ž	mulj	<i>Rhodococcus erythropolis</i>	2.10; 2.03
	N18	kontrola	<i>Rhodococcus erythropolis</i>	2.26; 2.20
	N20 B	teški metali	<i>Sphingobacterium multivorum</i>	2.29; 2.21
	N20 Ž	teški metali	<i>Rhodococcus erythropolis</i>	1.77; 1.71
N23 P	teški metali	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	2.37; 2.35	

\*tip kontaminiranog zemljišta u pot eksperimentu iz kog je soj izolovan

## Zaključak

- Izolovano je ukupno 35 sojeva koji su pokazali sposobnost razgradnje nafte ili fenantrena i za sve sojeve utvrđene su morfološke karakteristike ćelija bojenjem po Gramu.
- Pomoću MALDI-TOF analitičke metode, analizirano je 25 reprezentativnih sojeva, pri čemu je 18 uspešno identifikovano.
- Dobijena kolekcija sojeva daje dobru osnovu za detaljnija ispitivanja efikasnosti i spektra razgradnje različitih organskih polutanata i eventualnu dalju primenu.

## Zahvalnica

Istraživanje sprovedeno uz podršku Fonda za nauku Republike Srbije, br. projekta 6769, „Natural based efficient solution for remediation and revitalization of contaminated locations using energy crops – ReNBES“.

## Literatura

- [1] Cerqueda-García, D., García-Maldonado, J.Q., Aguirre-Macedo, L., García-Cruz, U. (2020). A succession of marine bacterial communities in batch reactor experiments during the degradation of five different petroleum types. *Marine Pollution Bulletin*, 150, 110775. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110775>
- [2] Malatova, K. (2005). Isolation and Characterization of Hydrocarbon Degrading Bacteria from Environmental Habitats in Western New York State. Sch Chem Mater Sci. MSc Thesis.
- [3] Whyte, L.G., Bourbonnière, L., Greer, C.W. (1997). Biodegradation of petroleum hydrocarbons by psychrotrophic *Pseudomonas* strains possessing both alkane (alk) and naphthalene (nah) catabolic pathways? *Applied and Environmental Microbiology*, 63(9), 3719–23.
- [4] Fathepure, B.Z. (2024). Recent studies in microbial degradation of petroleum hydrocarbons in hypersaline environments. *Frontiers in Microbiology*, 5(APR), 1–16.
- [5] Mou, B., Gong, G., Wu, S. (2023). Biodegradation mechanisms of polycyclic aromatic hydrocarbons: Combination of instrumental analysis and theoretical calculation. *Chemosphere*, 341, 140017. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140017>
- [6] Premnath, N., Mohanrasu, K., Guru Raj Rao, R., Dinesh, G.H., Prakash, G.S., Ananthi, V. (2021). A crucial review on polycyclic aromatic Hydrocarbons - Environmental occurrence and strategies for microbial degradation. *Chemosphere*, 280, 130608. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130608>
- [7] Sekar, S., Mahadevan, S., Kumar, S.S.D., Manda, A.B. (2011). Thermokinetic responses of the metabolic activity of *Staphylococcus lentus* cultivated in a glucose limited mineral salt medium. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 104(1), 149-155. doi: 10.1007/s10973-010-1121-1.
- [8] Rosenberg, E., DeLong, E.F., Lory, S., Stackebrandt, E., Thompson, F. (2014). The prokaryotes: Actinobacteria. *The Prokaryotes: Actinobacteria*, 1–1061.
- [9] Seo, J.S., Keum, Y.S., Hu, Y., Lee, S.E., Li, Q.X. (2006). Phenanthrene degradation in *Arthrobacter* sp. P1-1: Initial 1,2-, 3,4- and 9,10-dioxygenation, and meta- and ortho-cleavages of naphthalene-1,2-diol after its formation from naphthalene-1,2-dicarboxylic acid and hydroxyl naphthoic acids. *Chemosphere*. 65(11), 2388–94.
- [10] Khatoon, K., Malik, A. (2019). Screening of polycyclic aromatic hydrocarbon degrading bacterial isolates from oil refinery wastewater and detection of conjugative plasmids in polycyclic aromatic hydrocarbon tolerant and multi-metal resistant bacteria. *Heliyon*, 5(10), e02742. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02742>
- [11] Gao, H., Zhang, J., Lai, H., Xue, Q. (2017). Degradation of asphaltenes by two *Pseudomonas aeruginosa* strains and their effects on physicochemical properties of crude oil. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 122:12–22. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.04.010>
- [12] Torres, L.G., Rojas, N., Bautista, G., Iturbe, R. (2005). Effect of temperature, and surfactant's HLB and dose over the TPH-diesel biodegradation process in aged soils. *Process Biochemistry* 40(10), 3296–302.
- [13] Larkin, M.J., Kulakov, L.A., Allen, C.C.R. (2005). Biodegradation and *Rhodococcus* - Masters of catabolic versatility. *Current Opinion in Biotechnology*, 16(3 SPEC. ISS.), 282–90.
- [14] Atlas, R.M. (1981). Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: An environmental perspective. *Clinical Microbiology Reviews*, 45(1), 180-209.
- [15] Saadoun I. (2002). Isolation and characterization of bacteria from crude petroleum oil contaminated soil and their potential to degrade diesel fuel. *Journal of Basic Microbiology*, 42(6), 420–8.
- [16] Hamamura, N., Fukui, M., Ward, D.M., Inskip, W.P. (2008). Assessing soil microbial populations responding to crude-oil amendment at different temperatures using phylogenetic, functional gene (alkB) and physiological analyses. *Environmental Science & Technology*, 42(20), 7580–6.
- [17] Chamkha, M., Trabelsi, Y., Mnif, S., Sayadi, S. (2011). Isolation and characterization of *Klebsiella oxytoca* strain degrading crude oil from a Tunisian off-shore oil field. *Journal of Basic Microbiology*, 51(6), 580–9.
- [18] Dike, C.C., Rani Batra, A., Khudur, L.S., Nahar, K., Ball, A.S. (2024). Effect of the Application of *Ochrobactrum* sp.-Immobilised Biochar on the Remediation of Diesel-Contaminated Soil. *Toxics*, 12(4).
- [19] Stancu, M.M. (2023). Characterization of new diesel-degrading bacteria isolated from freshwater sediments. *International Microbiology*, 26(1), 109–22. <https://doi.org/10.1007/s10123-022-00277-2>
- [20] Hassan, I.A, Mohamedelhassan, E.E., Yanful, E.K., Weselowski, B., Yuan, Z.C. (2019). Isolation and characterization of novel bacterial strains for integrated solar-bioelectrokinetic of soil contaminated with heavy petroleum hydrocarbons. *Chemosphere*, 237:124514. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124514>

## ANTROPOGENI RADIONUKLIDI U ZEMLJIŠTU I BIOMATERIJALU ŠUMSKOG EKOSISTEMA NACIONALNI PARK KOPAONIK

Nataša B. Sarap<sup>1</sup>, Marija M. Janković<sup>1</sup>, Goran D. Češljarić<sup>2</sup>, Ilija Đ. Đorđević<sup>2</sup>, Jelena D. Krneta Nikolić<sup>1</sup>, Milica M. Rajačić<sup>1</sup>

<sup>1</sup>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@vin.bg.ac.rs](mailto:natasas@vin.bg.ac.rs)

<sup>2</sup>Institut za šumarstvo, Odeljenje za uređenje prostora, GIS i šumarsku politiku, Kneza Višeslava 3, 11030 Beograd, Srbija

### Izvod

Rad je fokusiran na ispitivanje sadržaja aktivnosti najznačajnijih antropogenih radionuklida: Sr-90 i Cs-137 u zemljištu, granama smrče sa četinarima, lišajevima i mahovinama sa područja Nacionalnog parka Kopaonik u Republici Srbiji. Kvantifikacija navedenih radionuklida je izvršena metodama nuklearne tehnike: beta spektrometrijom pomoću niskofonskog gasnog proporcionalnog brojača i gama spektrometrijom pomoću poluprovodničkog HPGe detektora. Analiza uzoraka je sprovedena u skladu sa standardom SRPS ISO/IEC 17025.2017. Kontrola stanja i procena uticaja perzistentnih zagađujućih supstanci predstavlja preventivnu meru zaštite životne sredine, koja se zasniva na izvođenju studija kakva je i sprovedena studija.

**Ključne reči:** Sr-90, Cs-137, beta spektrometrija, gama spektrometrija, životna sredina.

### Uvod

Praćenje nivoa izlaganja jonizujućem zračenju u životnoj sredini ima fundamentalni značaj sa aspekta zaštite od zračenja, jer je to osnova na kojoj se grade kriterijumi radiološke sigurnosti populacije. Prirodni radionuklidi su prisutni u svim aspektima životne sredine, a mnogi datiraju još od vremena pre nastanka Sunčevog sistema. Ovi radionuklidi se razlikuju međusobno po svojim fizičkim i geohemijskim osobinama, ali i u pogledu kumulativne depozicije i distribucije u životnoj sredini [1]. Pored prirodne radioaktivnosti, primena nuklearne energije u mirnodopske svrhe je dovela do svojevrstne tehnološke revolucije, ali i povećanog rizika kontaminacije životne sredine antropogenim (proizvedenim) radionuklidima. Antropogeni radionuklidi se oslobađaju u životnu sredinu usled testiranja i primene nuklearnog oružja, kao i u mirnodopskim akcidentima ili havarijama nuklearnih postrojenja [2].

Radionuklid Cs-137 je antropogeni radioizotop koji nastaje kao proizvod nuklearne fisije; beta-gama je emiter sa vremenom poluraspada od 30,2 godine. Hemijski je analogan kalijumu i prati njegov mineralni metabolizam u živim organizmima. Spada u grupu ekstremno toksičnih radionuklida, iako nema kritični organ, već se deponuje u svim ćelijama [1]. Pošto se radi o beta-gama emiteru, prisustvo Cs-137 se može detektovati direktno metodom gamaspektrometrije.

Radionuklid Sr-90 je takođe antropogeni radioizotop koji nastaje kao proizvod nuklearne fisije; beta je emitter sa vremenom poluraspada od 28,8 godina; spada u grupu ekstremno toksičnih radionuklida [3]. Hemijski je analogan kalcijumu i prati njegov metabolizam u organizmu, pri čemu se deponuje u kostima. Metodologija kvantifikacije Sr-90 je dosta

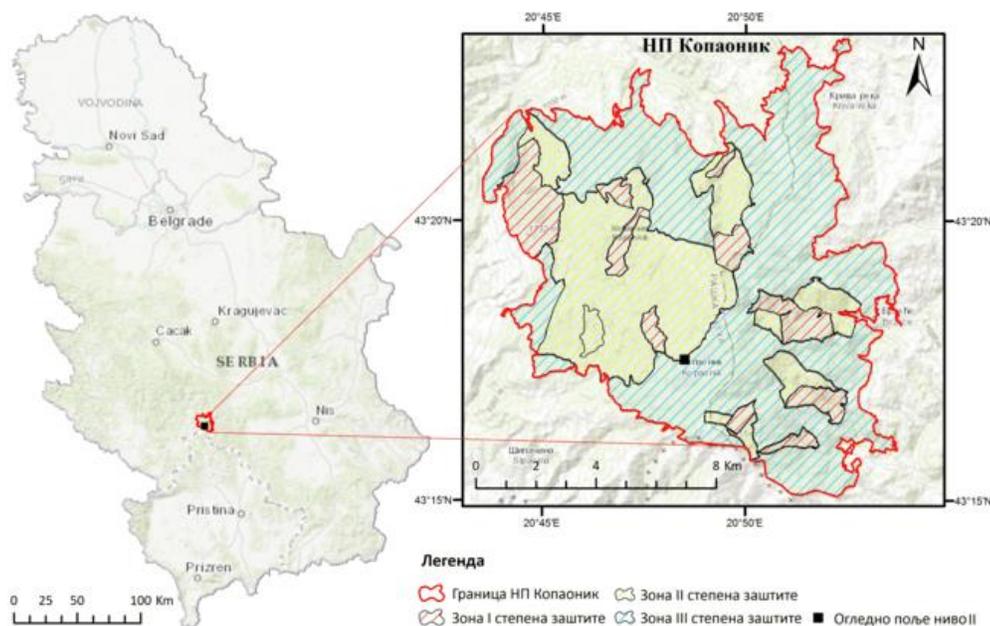
složena, pošto se radi o čistom beta emiteru koji se ne može meriti direktno. U zavisnosti od toga koja je analitičko-hemijska tehnika primenjena za određivanje aktivnosti Sr-90, za detekciju se može koristiti gasni proporcionalni brojač ili tečni scintilacioni brojač [4,5].

U proteklih nekoliko decenija stanje životne sredine se značajno promenilo usled stalno prisutnog zagađenja iz različitih izvora, te su šumski ekosistemi postali osetljiviji na promene koje se dešavaju usled brojnih prirodnih i antropogenih faktora. Stoga postoji potreba za sprovođenjem monitoringa radioaktivnih polutanata u životnoj sredini šumskih ekosistema, s obzirom da se šumski kompleksi uglavnom nalaze na većoj nadmorskoj visini i usled veće količine padavina su predisponirani da akumuliraju više radionuklida u odnosu na druge ekosisteme.

Zbog svega prethodno navedenog, a prvenstveno zbog mogućeg antropogenog uticaja, cilj ovog rada je da ukaže na prisustvo antropogenih radionuklida, Cs-137 i Sr-90, u šumskom ekosistemu područja Nacionalnog parka Kopaonik i eventualno štetno dejstvo na životnu sredinu navedenog područja.

## Eksperimentalni deo

Područje istraživanja je stalna ogledna površina (bioindikacijska tačka) postavljena u okviru Nacionalnog parka Kopaonik još od 2010. godine (slika 1), kao deo međunarodnog programa za šume [6]. Ogledna površina je izdvojena na osnovu metodologije ICP Forests [6] i nalazi se u 74. Odeljenju gazdinske jedinice „Samokovska reka“ (geografska širina 43° 17' 30"; geografska dužina 20° 48' 50"; nadmorska visina 1750 m) u čistoj sastojini smrče, *Picea abies* (L.) H. Karst. i zauzima površinu od 0,5 ha (100 m x 50 m).



**Slika 1.** Položaj lokacije NP Kopaonik sa lokalitetom istraživanja na mapi Republike Srbije

Uzorkovanje zemljišta je vršeno sa cele ogledne površine iz prikopki, pri čemu su pravljene prosečni uzorci po slojevima fiksnih dubina (0-10) cm i (10-20) cm. Pošto se ogledna površina nalazi u čistoj sastojini smrče, uzorkovane su grane sa četinama ove vrste. Pored toga, uzorkovani su i lišajevi i mahovine sa cele ogledne površine. Svi uzorci su sakupljeni dva puta tokom kalendarske godine (proleće i jesen). Do momenta pripreme uzoraka za

laboratorijske analize, uzorci su čuvani i sušeni u kontrolisanim uslovima pedološke laboratorije Instituta za šumarstvo.

Priprema uzoraka zemljišta uključuje: sušenje, mehaničko usitnjavanje u mlinu za mlevenje uzoraka, zatim i u avanu sa tučkom i na kraju prosejavanje kroz sito od nerđajućeg čelika (veličine pora 250  $\mu\text{m}$ ), čime su uzorci homogenizovani do praha. Ovako pripremljeni uzorci se odmeravaju u marineli posude zapremine 500 mL za analizu Cs-137. Za analizu Sr-90, uzorci zemljišta nakon homogenizovanja do praha se žare na temperaturi od 500°C, čime su uzorci pripremljeni za dalji radiohemijsko-analitički tretman, nakon koga se uzorci odlažu u plastičnu bocu zapremine 500 mL i stoje 18 dana radi uspostavljanja radioaktivne ravnoteže između Sr-90 i njegovog radioaktivnog potomka Y-90. Završni korak je narušavanje uspostavljene radioaktivne ravnoteže i žarenje uzoraka na temperaturi od 1200°C.

Priprema uzoraka grana smrče sa četinama uključuje: sušenje, žarenje na 450°C i homogenizaciju mineralnog ostatka. Ovako pripremljeni uzorci se odmeravaju u plastične kutije zapremine 150 mL za analizu Cs-137. Za analizu Sr-90, približno 20 g ižarenog uzorka se uzima za dalji radiohemijsko-analitički tretman. Priprema uzoraka lišajeva/mahovina uključuje: sušenje i odmeravanje uzoraka u marineli posude zapremine 500 mL za analizu Cs-137. Za analizu Sr-90, osušeni uzorci lišajeva/mahovina se pripremaju na isti način kao i grane smrče sa četinama.

Gamaspektrometrijska analiza Cs-137 u uzorcima je urađena u skladu sa metodom [7]. Merenje aktivnosti Cs-137 je sprovedeno na HPGe detektorima proizvođača Canberra Industries (Meriden, Connecticut, USA), čije su relativne efikasnosti 20% i 50% i rezolucija 1,8 keV na energiji od 1332 keV. Detektori su kalibrisani pomoću sertifikovanog radioaktivnog standarda u matriksu silikonske smole u marineli posudi zapremine 500 mL (1035-SE-40508/22) i referentnog radioaktivnog materijala u geometriji plastične kutije zapremine 150 mL (1035-SE-40507/22), koji su kupljeni od Češkog metrološkog instituta iz Praga i imaju sledljivost do BIPM. Vreme merenja uzoraka i fona iznosi 60000 s. Pre merenja uzoraka izmeri se fon pomoću prazne geometrije merenja. Spektri su analizirani pomoću softverskog paketa GENIE 2000 (Canberra Industries). Tačnost i reproduktivnost gama spektrometra se verifikuju jednom nedeljno, radioaktivnim tačkastim izvorima Co-60 i Ba-133 i sastavni su deo procedure kontrole kvaliteta.

Betaspektrometrijska analiza Sr-90 u ispitanim uzorcima je urađena u skladu sa validovanom metodom [8]. Radiohemijsko-analitička metoda određivanja aktivnosti Sr-90 zasniva se na izdvajanju Y-90 iz uzorka, nakon uspostavljanja radioaktivne ravnoteže između roditelja i potomka u trajanju od 18 dana. Merenje aktivnosti Sr-90 je sprovedeno na niskofonskom gasnom proporcionalnom brojaču Thermo Eberline FHT 770T (ESM Eberline Instruments GmbH), čija je efikasnost brojanja beta čestica 35%. Za etaloniranje detektora korišćen je sertifikovani referentni radioaktivni standard Sr-90 (9031-OL-335/11), koji je kupljen od Češkog metrološkog instituta iz Praga i ima sledljivost do BIPM. Vreme merenja uzoraka i fona iznosi 5400 s. Uzorci se mere u planšetama od nerđajućeg čelika prečnika 59 mm. Pre merenja uzoraka izmeri se fon - prazne planšete. Podaci o merenju se obrađuju pomoću softverskog paketa Thermo Eberline ESM (ESM Eberline Instruments GmbH). Tačnost i reproduktivnost mernog uređaja se verifikuju jednom nedeljno, radioaktivnim tačkastim izvorom Sr-90.

## Rezultati i diskusija

U uzorcima zemljišta za dva profila (0-10) cm i (10-20) cm, uzorkovanim u proleće i jesen 2023. godine, specifične aktivnosti su varirale od 17 Bq/kg do 115 Bq/kg za Cs-137 i od <

0,36 Bq/kg do 1,28 Bq/kg za Sr-90. Rezultati merenja su prikazani sa mernom nesigurnošću na nivou poverenja 95 % ( $k=2$ ) i izraženi su na suvu materiju. Na slici 2 su prikazani uporedni rezultati određivanja specifičnih aktivnosti Cs-137 i Sr-90, odakle možemo videti da oba radionuklida pokazuju isti trend ponašanja/migracije u ispitivanom profilu zemljišta NP Kopaonik i niže aktivnosti u dubljem sloju zemljišta. Još uvek su prisutni u zemljištu uglavnom kao posledica nuklearnog akcidenta u Černobilju, Ukrajina (1986) i Fukušimi, Japan (2011).



**Slika 2.** Uporedni trend specifične aktivnosti Cs-137 i Sr-90

Na osnovu izmerenih vrednosti specifične aktivnosti Cs-137 u zemljištu, koje su iznosile 115 Bq/kg i 17 Bq/kg za ispitivane profile u prolećnom aspektu i 112 Bq/kg i 19 Bq/kg za ispitivane profile u jesenjem aspektu, izračunate su vrednosti jačine efektivne doze usled spoljašnjeg izlaganja organizma koja potiče od Cs-137 u zemljištu na 1 m iznad tla. Procenjene vrednosti ovog parametra radijacionog rizika su u opsegu od 1,3 nSv/h do 8,8 nSv/h i u skladu su sa literaturnim podacima [1].

Rezultati merenja aktivnosti Cs-137 i Sr-90 u uzorcima grana smrče sa četinama, lišajeva i mahovina uzorkovanim u prolećnom i jesenjem aspektu 2023. godine, predstavljeni su tabeli 1. Rezultati merenja su prikazani sa mernom nesigurnošću na nivou poverenja 95 % ( $k=2$ ) i izraženi su na suvu materiju. U svim ispitanim uzorcima biljnog materijala detektovano je prisustvo oba radionuklida sa maksimalnim vrednostima Cs-137 u mahovinama, a Sr-90 u lišajevima. Ovo je očekivano, jer mahovine i lišajevi predstavljaju biomonitore/indikatore radijacionog opterećenja ekosistema. Poređenjem prikazanih vrednosti specifičnih aktivnosti detektovanih antropogenih radionuklida u biljnim vrstama na ispitivanoj oglednoj površini u NP Kopaonik sa rezultatima u svetskoj literaturi, može se zaključiti da nema većih odstupanja.

**Tabela 1.** Specifične aktivnosti Cs-137 i Sr-90 u biljnom materijalu

Sezona 2023.	Specifična aktivnost (Bq/kg suve materije)					
	Grane smrče sa četinama		Lišajevi		Mahovine	
	Cs-137	Sr-90	Cs-137	Sr-90	Cs-137	Sr-90
Proleće	109±7	3,9±0,4	33±3	10,4±0,8	/ *	/ *
Jesen	83±5	3,6±0,3	47±4	11,4±0,9	156±11	8,6±0,7

\*Nije izvršeno uzorkovanje.

## Zaključak

Sprovedena naučno-istraživačka studija je fokusirana na monitoring antropogenih radioaktivnih izotopa u NP Kopaonik, kao i generisanje informacija o radijacionom opterećenju na području ovog šumskog ekosistema. Istraživanje je obuhvatilo zemljište i biomaterijal navedenog područja, u kojima su identifikovani antropogeni radionuklidi, Cs-137 i Sr-90. U studiji su prikazane i metode za detekciju i kvantifikaciju ispitanih radioaktivnih polutanata, koje se koriste u monitoringu radioaktivnosti životne sredine, a koje zadovoljavaju kriterijume merenja niskih aktivnosti radionuklida u uzorcima iz životne sredine.

Detektovani antropogeni radionuklidi u uzorcima zemljišta ispitivanih profila, lišajeva/mahovina i grana smrče sa četinama su u opsegu vrednosti specifičnih aktivnosti karakterističnih za ispitane vrste uzoraka iz životne sredine i nema značajnijih odstupanja u odnosu na druge lokacije na našim prostorima. Na osnovu izmerene specifične aktivnosti beta-gama emitera Cs-137 u zemljištu, procenjena je jačina efektivne doze usled spoljašnjeg izlaganja organizma koja potiče od Cs-137 u zemljištu na 1 m iznad tla, kao parametra radijacionog rizika. Procenjene vrednosti ovog parametra ukazuju na to da na području NP Kopaonik nema uvećanog rizika usled izlaganja Cs-137 u zemljištu.

Neophodno je istaći da uspostavljanje dobre prakse istraživanja ovog tipa predstavlja naučnu osnovu za kreiranje politike donošenja odluka o upravljanju radioaktivnim polutantima u šumskom ekosistemu. Razumevanje zdravstvenog rizika od radioaktivnih polutanata prisutnih u životnoj sredini je od krucijalnog značaja za formiranje pouzdanih propisa u oblasti radioekologije u budućnosti.

## Zahvalnica

Ovaj rad je finansijski podržan od strane Ministarstva za nauku, tehnološki razvoj i inovacije Republike Srbije (evidencioni broj Aneksa ugovora: 451-03-136/2025-03/200017 i 451-03-136/2025-03/200027) i Javnog preduzeća "Nacionalni park Kopaonik" (ugovor broj: 670/24).

## Literatura

- [1] 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.
- [2] Lopes, I., Mourato, A., Abrantes, J., Carvalhal, G., Madruga, M.J., Reis, M. (2014). Quality control assurance of strontium-90 in foodstuffs by LSC. *Applied Radiation and Isotopes*, 93, 29-32.
- [3] Sarap, N.B. (2017). *Praćenje distribucije radionuklida <sup>90</sup>Sr u poljoprivrednom zemljištu i biljnim kulturama metodom spektrometrije beta zračenja*. Beograd, Srbija: Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju.
- [4] Vajda, N., & Kim, C.K. (2010). Determination of radiostrontium isotopes: a review of analytical methodology. *Applied Radiation and Isotopes*, 68, 2306-2326.
- [5] Wätjen, U., Spasova, Y., Altitzoglou, T. (2008). Measurement comparisons of radioactivity among European monitoring laboratories for the environment and food stuff. *Applied Radiation and Isotopes*, 66(6-7), 742-749.
- [6] ICP Forests (International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests), <http://icp-forests.net/>. Assessed on March 17, 2025.
- [7] International Atomic Energy Agency - IAEA (1989). *Measurement of radionuclides in food and the environment. A guidebook: Technical Reports Series No. STI/DOC/010/295 TRS 295*. Vienna, Austria: IAEA.
- [8] Sarap, N.B., Janković, M.M., Pantelić, G.K. (2014). Validation of radiochemical method for the determination of <sup>90</sup>Sr in environmental samples. *Water Air Soil Pollution*, 225, 2003.

## UTICAJ BIOUGLJA NA KVALITET ZEMLJIŠTA

Stefan Mijatović\*, Snežana Maletić, Marijana Kragulj Isakovski, Srđan Rončević, Jelena Beljin

*Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno- matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovica 3, 21000 Novi Sad, Republika Srbija, e-mail: [mijatovic96stefan@gmail.com](mailto:mijatovic96stefan@gmail.com)*

### Izvod

Biouglj je materijal koji se dobija pirolizom organskog materijala kao što su biljni otpad, drveni ostaci i poljoprivredni nusproizvodi, na visokim temperaturama u odsustvu kiseonika. Perkursor ili biomasa mogu biti biljni ostaci, komunalni otpad, stajnjak ili industrijski otpad. Temperatura pirolize se kreće između 300 i 1000 °C. Modifikovanjem temperature pirolize, karakteristike biouglja mogu se prilagoditi za različite namene. Na primer, prisutnost biouglja u zemljištu može uticati na sam kvalitet zemljišta tako što će smanjiti ili stimulisati rast biljaka, u zavisnosti od karakteristika biouglja i procesa pirolize u kojem je nastao. Primena biouglja u poljoprivredi mogla bi poboljšati kvalitet zemljišta jer biouglj svojim prisustvom u zemljištu povećava kapacitet zemljišta za zadržavanje vode, poboljšava plodnost zemljišta i podstiče biološku aktivnost u zemljištu. U ovom radu prikazana je uloga biouglja u modifikovanju karakteristika zemljišta, efekti ovih promena na produktivnost useva kao i buduće perspektive i izazovi. Primena biouglja pruža potencijalne ekološke koristi i kao takav, mogao bi da bude ključni alat u održivom razvoju.

**Ključne reči:** Biouglj, piroliza, primena biouglja, kvalitet tla.

### Uvod

Bioproizvodi su ekološki prihvatljivi inovativni proizvodi koji se dobijaju iz različitih resursa biomase, nudeći održiva rešenja u različitim industrijama. U poređenju sa tradicionalnim proizvodima koji se uglavnom zasnivaju na fosilnim gorivima, a time i vrše emisiju ugljen-dioksida, bioproizvodi se dobijaju iz biomase koja uglavnom ima nultu emisiju ugljen-dioksida. Jedan od bioproizvoda koji postaje sve popularniji i koji bi mogao da postane ključni alat u održivom razvoju, je biouglj. Ovaj bioproizvod ima širok spektar primene od kojih je jedna od najvažnijih poboljšanje plodnosti zemljišta [1]. Prisutnost biouglja u zemljištu može pozitivno da utiče na fizičke, hemijske i biološke osobine u zemljištu. Vrsta i stepen tih promena u zemljištu svakako utiču na rast useva. Poboljšanje produktivnosti useva i funkcionalnosti zemljišta dodavanjem biouglja, povezano je sa njegovim dugoročnim pozitivnim efektima na fizička svojstva zemljišta. Sposobnost biouglja da svojim prisustvom u zemljištu poboljša kvalitet zemljišta, privukla je pažnju istraživača i poljoprivrednika širom sveta [2].

### Proizvodnja biouglja

Biouglj se dobija u procesima pirolize. U ovom procesu vrši se sagorevanje biomase u reaktoru, temperature sagorevanja varira između 300 i 1000 °C. Sam proces pirolize se odvija u anaerobnim uslovima. Postoji nekoliko tehnika pirolize biouglja:

#### 1. **Spora piroliza**

Ovaj proces predstavlja razgradnju biomase na temperaturama između 300 i 800 °C. Sam proces traje nekoliko sati. Proces se uglavnom odvija pri atmosferskom pritisku, a energija se obezbeđuje spoljašnjim izvorom. U sporoj pirolizi glavni proizvod je biouglj (35-45%), zatim bioulje (25-35%) i sintetički gas (20-30%).

## 2. Brza piroliza

Brza piroliza se izvodi na temperaturama između 350 i 1000 °C, u odsustvu kiseonika, slično kao kod spore pirolize, iako je temperatura zagrevanja znatno veća nego u slučaju spore pirolize. Koriste se mali delovi sirovine, veći od 2 mm, koji se brzo razgrađuju kako bi se generisali biougalj, pare i organska isparenja. U ovom procesu prinos biouglja je manji (20%), prinos sintetičkog gasa je sličan (20%), dok je proizvodnja biouolja veća (60%). Viša temperatura povećava sadržaj ugljen-dioksida u biouglju zbog oslobađanja organskih isparenja iz čestica sirovina.

Pored procesa pirolize, biougalj se može dobiti i procesom gasifikacije. To je proces u kome se vrši sagorevanje biomase na visokim temperaturama (700-1000 °C). U ovom procesu biougalj se proizvodi u količinama koje zavise od agensa za gasifikaciju, odnosa ekvivalentnog kiseonika, vrsta sirovina i pritiska gasa. Prinos biouglja u ovom procesu je vrlo nizak (200g/kg) u poređenju sa procesom pirolize, dok je prinos sintetičkog gasa vrlo visok i može biti i 85% od ukupnog proizvoda [3].

### Sirovine

Sirovine koje se koriste za proizvodnju biouglja u većini slučajeva predstavljaju otpadni materijal ili se nabavljaju po niskoj ceni. Biomasa obično delimo na drvenastu biomasu, koja ima visoku gustinu i kalorijsku vrednost, nisku vlažnos i sadržaj pepela i nedrvenastu biomasu koja se sastoji od stajnjaka, poljoprivrednog otpada, biljnog otpada ili nekog industrijskog otpada. Biougalj proizveden od nedrvenog otpada bogatiji je hranljivim materijama od biouglja koji je dobijen od drvenog otpada. Na osnovu nekoliko istraživanja utvrđeno je da biougalj dobijen od nedrvenog otpada povećava sadržaj nutrijenata u zemljištu, dok je biougalj dobijen od drvenog otpada odnosno biomase pogodniji ako je krajnji cilj skladištenje ugljen-dioksida u tlu [3].



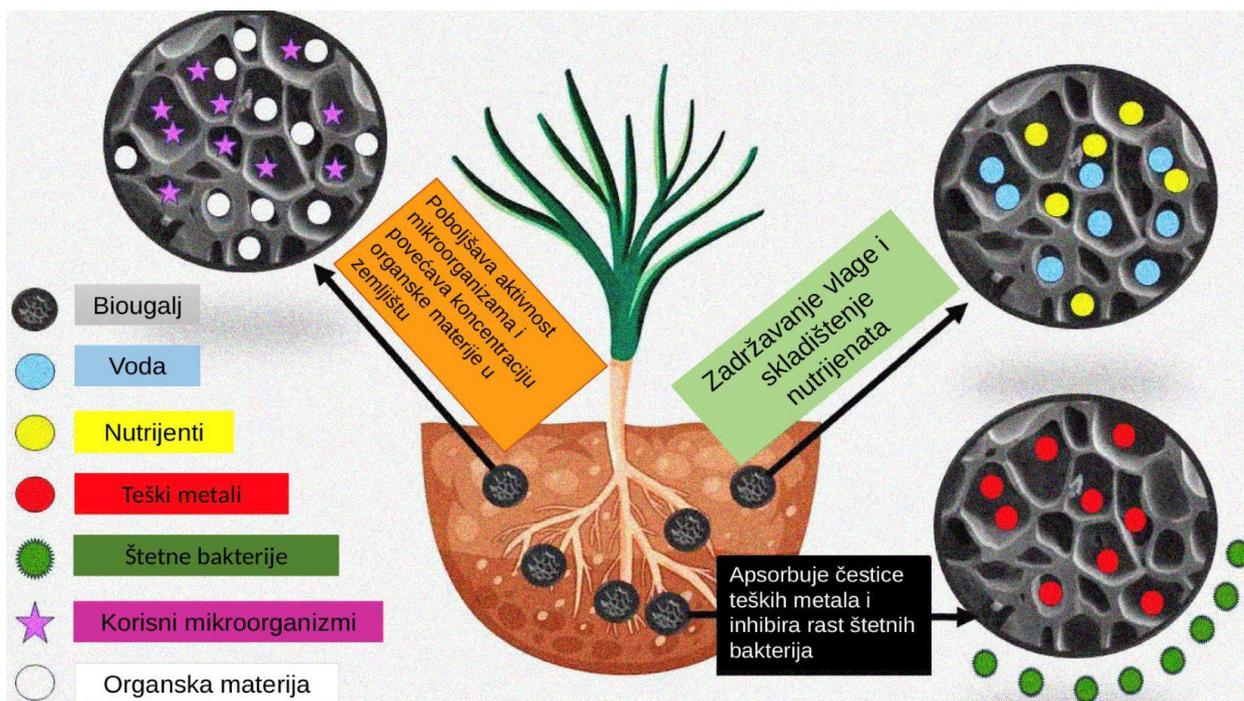
Slika 1. Način i sirovine za dobijanje biouglja [4]

### Metode aplikacije biougla u zemljište

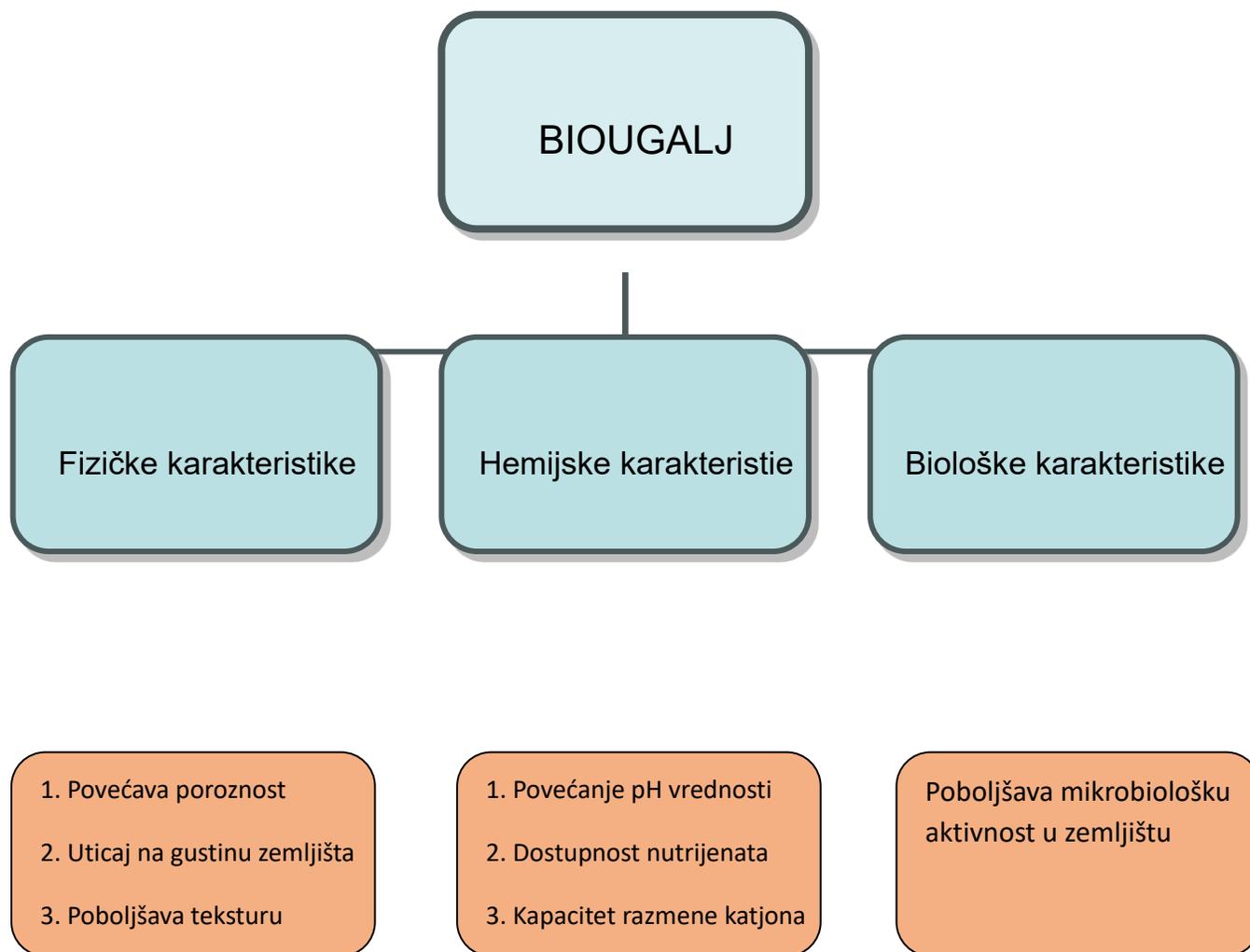
Neke od najčešće korišćenih metoda aplikacije biougla su uniformno mešanje sa gornjim slojem zemlje, prekrivanje površine zemlje i korišćenje rupa za sadnju. Osim ovih metoda biougla se može primeniti direktno ili pomeranjem sa biljnim ostacima, kompostom, stajnjakom i semenom. Na nekim mestima gde su uspostavljeni uslovi za gajenje useva može se koristiti metoda površinske primene odnosno prekrivanje gornjeg sloja zemljišta. Međutim prema nekim istraživanjima, utvrđeno je da je ova metoda izuzetno rizična jer može da prouzrokuje eroziju zemljišta. Pored ovih tehnika razvijena je još i tehnika aplikacije biougla u dublje slojeve zemljišta, na dubini od 0,1-0,2 m. Ova tehnika je najpogodnija za gajenje drvenastih useva i rezultira minimalne gubitke biougla usled erozije zemljišta. Metoda uniformnog mešanja sa gornjim slojem zemljišta predstavlja dodavanje biougla u zemljište pre sadnje useva [2].

### Uticaj primene biougla na karakteristike tla

Na slici 2 prikazano je detaljno kako biougla pozitivno utiče na karakteristike zemljišta, dostupnost nutrijenata u zemljištu, zadržavanje vode i mikrobiološku aktivnost u zemljištu, dok je na slici 3 prikazano kako biougla utiče na fizičke, hemijske i biološke karakteristike u zemljištu.



Slika 2. Uticaj biougla na karakteristike i procese u zemljištu [4]



**Slika 3.** Uticaj biougla na fizičke hemijske i biološke karakteristike zemljišta [2]

**Uticaj na poroznost zemljišta**

Generalno, aplikacijom biougla u zemljište primećeno je povećanje poroznosti zemljišta ali to isključivo zavisi od vrste i karakteristika biougla kao i vrste zemljišta na kom se primenjuje. Povećanje poroznosti zemljišta usled primene biougla ima pozitivan uticaj na razmenu gasova, toplote i vode u tlu. Na osnovu nekih istraživanja utvrđeno je da je primena biougla povećala zadržavanje vode u tlu a smanjila zasićenu hidrauličnu vodljivost u peskovitim zemljištima, dok je povećao zasićenu hidrauličnu vodljivost a samim tim i smanjio oticanje u glinenim zemljištima. Takođe u nekim istraživanjima primećeno je da je prisutnost biougla u zemljištu, koji u sebi sadrži pepeo smanjila poroznost zemljišta jer su čestice pepela popunjavale pore zemljišta. Uopšteno, uticaj biougla na poroznost zemljišta zavisi od karakteristika biougla, načina produkcije biougla, vrste biomase, vrste i karakteristika samog zemljišta [2].

**Zadržavanje vode**

Nekoliko terenskih studija pokazalo je da je primena biougla povećala zadržavanje vode u zemljištu pozitivnim uticajem na proctor poroznosti između čestica biougla. Pored

poroznosti između čestica biougla, čestice biougla takođe imaju intraporni proctor odnosno proctor unutar čestica, koji obezbeđuje dodatni prostor za zadržavanje ili

skladištenje vode. Na zadržavanje vode u zemljištu takođe utiču vrsta i količina biougla koja je primenjena [3].

### ***Gustina zemljišta***

Gustina tla predstavlja indikator zdravlja tla, kompakcije i aeracije tla i utiče na infiltraciju vode, dubinu korena biljaka i kretanje hranljivih materija. Generalno tla sa većom gustinom imaju niži kapacitet upijanja i zadržavanja vode od onih sa nižom gustinom. Na osnovu istraživanja koje su sprovedi Omondi i sar., [5] u kojem je ispitivan uticaj biougla na 22 različita tipa zemljišta, utvrđeno je da je prisutnost biougla u zemljištu smanjila gustinu zemljišta između 3 i 31% u 19 od 22 ispitivana zemljišta. Takođe Adekiya i sar., [6] su izvestili da je primena 30 mg biougla smanjila gustinu tla do 75% u poređenju sa tlom bez biougla. Tekstura tla takođe ima važnu ulogu kao faktor koji utiče na promenu gustine tla usled primene biougla. Generalno, utvrđeno je da primena biougla dovodi do većeg smanjenja gustine u grubim nego u finim zemljištima. U seriji kratkoročnih laboratorijskih studija, primećen je najveći procenat smanjenja gustine tla u peskovitom zemljištu, čak do 31%, zatim u grubim zemljištima 14,2% i u finim zemljištima 9,2%. Pretpostavlja se da su dva mehanizma odgovorna na smanjenje gustine tla usled primene biougla. Prvi je efekat razblaživanja jer tlo ima veću gustinu nego biougalj. Drugi mehanizam predstavljaju kompleksne interakcije između čestica biougla i tla, što poboljšava agregaciju tla i njegovu poroznost [3].

### ***Promena pH vrednosti zemljišta***

Najvažniji faktor koji utiče na promenu pH vrednosti zemljišta usled primene biougla jeste sastav biougla. Biougalj sam po sebi ima visoku pH vrednost, tako da on svojim prisustvom u zemljištu može značajno da utiče na povećanje pH vrednosti u zemljištu, naročito kod kiselih zemljišta. Sadržaj pepela u biouglu je glavni faktor koji utiče na promenu pH vrednosti u zemljištu, jer sadržaj pepela značajno povećava temperature pirolize i mineralni sastav sirovina koje se koriste za produkciju biougla [2].

### ***Dostupnost nutrijenata***

Biougalj dobijen putem pirolize sadrži ugljenik, male količine azota, fosfora, kalijuma, kalcijuma, magnezijuma i hranljivih materija koje su neophodne za rast biljaka [3]. Primena biougla takođe može povećati zalihe ugljen-dioksida u tlu, što može poboljšati zadržavanje hranljivih materija u tlu, mineralizaciju domaćeg organskog ugljen-dioksida u tlu na kratkoročni period i plodnost tla. Zhan i sar., [7] su nakon četiri godine eksperimenta izvestili o povećanju ukupnog sadržaja azota za 27% i povećanju sadržaja ugljen-dioksida u tlu za 75,5% dodatkom biougla u zemljište. Biougalj ima značajnu sposobnost apsorpcije amonijaka i nitrata zbog svojih poroznih svojstava. Zbog toga može poboljšati skladištenje nitrata i amonijaka, kao i povećati imobilizaciju azota. S druge strane smanjuje isparavanje amonijaka i povećava biodostupnost azota za rast i prinos useva. Dodatkom biougla u tlo povećava sadržaj fosfora u tlu zbog visokog sadržaja fosfora u njegovom pepelu. Ovaj porast dostupnosti fosfora u tlu je pod uticajem kapaciteta sorpcije tla [2]. Biougalj menja dostupnost fosfora u tlu na sledeće načine: delovanjem kao izvor fosfora, menjajući rastvorljivost fosfora uz promene pH vrednosti tla, menjajući adsorpciju i desorpciju specifičnih kelata i podsticanjem bakterija koje rastvaraju fosfor [3].

### **Kapacitet katjonske izmene**

Kapacitet katjonske izmene je jedna od važnijih karakteristika tla koja utiče na plodnost tla kao i na adsorpciju mineralnih hranljivih materija i jona kao što su kalijum kalcijum magnezijum i amonijum. Iako ovu karakteristiku tla nije lako promeniti, mnoge studije su pokazale da primena biouglja može povećati kapacitet katjonske izmene tla (CEC), zbog prisutnosti jakih karboksilnih i fenolnih funkcionalnih grupa sa negativnim nabojem, na površini biouglja [3]. Modifikacije u kapacitetu katjonske izmene tla, mogu značajno uticati na dostupnost hranljivih materija za useve in a kraju uticati na prinos [2] .

### **Mikrobiološka aktivnost**

Zbog svog uticaja na dostupnost azota, fosfora, ugljen-dioksida i fizičko hemijskih svojstava tla, biouglj može uticati na broj mikroorganizama u tlu. Velika specifična površina biouglja, adsorbuje dovoljnu količinu supstrata koji utiče na enzimske aktivnosti u tlu. Biouglj ima pozitivan i negativan uticaj na enzimske aktivnosti u tlu, što u velikoj meri zavisi od tipa tla i primene biouglja. Povećanje enzimske aktivnosti tla nakon primene biouglja, uglavnom se pripisuje mikrobiološkoj aktivnosti, zahvaljujući lako dostupnom izvoru ugljen-dioksida iz biouglja, što ga čini važnim faktorom za njihov rast i razvoj jer im pruža idealne uslove i okruženje koje je pogodno za njihov rast [2].

### **Uticaj na rast biljaka**

Rast biljaka zavisi od prisutne adekvatne koncentracije hranljivih materija u tlu, koje biljke lako mogu da usvoje. Mnoga istraživanja su pokazala da biouglj može povećati koncentracije hranljivih materija u tlu jer biouglj sam po sebi predstavlja izvor hranljivih materija. Pored toga biouglj može apsorbovati hranljive materije i polako ih oslobađati, čime se povećava efikasnost iskorišćenja hranljivih materija. U mnogim istraživanjima na osnovu eksperimentalnih analiza utvrđeno je da prisutnost biouglja u zemljištu u velikoj meri utiče na rast i razvoj biljaka. Agegnehu i sar., [8] i Omara i sar., [9] su izveštavali o povećanju rasta prinosa kukuruza nakon upotrebe biouglja. Takođe Agegnehu i sar., [10] su primetili povećanje prinosa semena i mahuna kikirikija od 22 do 24% kada su gajeni na tlu, obogaćenom drvenim biougljem, u poređenju sa tlom koje je bilo đubreno organskim đubrivom. Drveni biouglj je povećao sposobnost zadržavanja vode u tlu i smanjio ispiranje azota i fosfora. Međutim u nekim studijama [11] [12] je prikazano da biouglj svojim prisustvom u tlu nije doprineo bržem razvoju biljaka što se može pripisati varijacijama u fizičko-hemijskim osobinama biouglja. Na primer, biouglj koji je pirolizovan na visokim temperaturama (preko 600 °C), može apsorbovati hranljive materije čime se smanjuje njihova dostupnost za biljke [3].

### **Zaključak**

U ovom radu prikazane su karakteristike, načini produkcije biouglja kao i kakav uticaj različiti tipovi biouglja mogu imati na zemljište. Generalno možemo zaključiti da su tip i karakteristike biouglja, način pirolize biouglja i karakteristike tla, najvažniji faktori koji utiču na efikasnost primene biouglja kao i za koju svrhu će se primenjivati. U većini slučajeva biouglj je bio efikasan amandman sa širokim pozitivnim efektima na kvalitet zemljišta. Međutim biouglj može imati i neka negativna dejstva koja moraju biti detaljno objašnjena sprovođenjem dugoročnih terenskih istraživanja.

**Zahvalnica:** Istraživanja je finansiralo Ministarstvo nauke, tehnološkog razvoja i inovacija Republike Srbije (Ev.br. 451-03-137/2025-03/ 200125 i 451-03-136/2025-03/ 200125)

## Literatura

- [1] Afshar, M., & Mofatteh, S. (2024). Biochar for a sustainable future: Environmentally friendly production and diverse applications. *Results in Engineering*, 23, 102433.
- [2] Murtaza, G., Ahmed, Z., Usman, M., Tariq, W., Ullah, Z., Shareef, M., Iqbal, H., Waqas, M., Tariq, A., Wu, Y., Zhang, Z. (2021). Ditta A., Biochar induced modifications in soil properties and its impacts on crop growth and production, *Journal of Plant Nutrition*, 44(11), 1677-1691.
- [3] Hiba, M., Alkharabsheh, Seleiman, M. F., Battaglia, M. L., Shami, A., Jalal, R. S., Alhammad, B. A., Almutairi, K. F., Al-Saif, A. M. (2021). Biochar and Its Broad Impacts in Soil Quality and Fertility, Nutrient Leaching and Crop Productivity, *Agronomy*, 11, 993.
- [4] Boorboori, M.R. & Lackóová, L. (2023). Biochar; an effective factor in improving phytoremediation of metal(iod)s in polluted sites. *Frontiers in Environmental Science*, 11.
- [5] Omondi, M.O., Xia, X., Nahayo, A., Liu, X., Korai, P.K., Pan, G. (2016). Quantification of biochar effects on soil hydrological properties using meta-analysis of literature data. *Geoderma*, 274, 28–34.
- [6] Adekiya, A.O., Agbede, T.M., Olayanju, A., Ejue, W.S., Adekanye, T.A., Adenusi, T.T., Ayeni, J.F. (2020). Effect of biochar on soil properties, soil loss, and cocoyam yield on a tropical sandy loam alfisol. *Scientific World Journal*, 2020.
- [7] Zhan, X., Peng, J., Wang, Y., Liu, Y. F., Chen, K., Han, X. R., Wang, H. F., Lin, W. C., Li, X. Y. (2015). Influences of application of biochar and biochar-based fertilizer on brown soil physiochemical properties and peanut yields. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 21 (6):1633–1641.
- [8] Agegnehu, G., Bass, A.M., Nelson, P.N., Bird, M.I. (2016). Benefits of biochar, compost and biochar–compost for soil quality, maize yield and greenhouse gas emissions in a tropical agricultural soil. *Science of the Total Environment*, 543, 295–306.
- [9] Omara, P., Aula, L., Oyebiyi, F.B., Eickhof, E.M., Carpenter, J., Raun, W.R. (2020). Biochar application in combination with inorganic nitrogen improves maize grain yield, nitrogen uptake, and use efficiency in temperate soils. *Agronomy*, 10, 1241.
- [10] Agegnehu, G., Bass, A.M., Nelson, P.N., Muirhead, B., Wright, G., Bird, M.I. (2015). Biochar and biochar–compost as soil amendments: Effects on peanut yield, soil properties and greenhouse gas emissions in tropical North Queensland, Australia. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 213, 72–85.
- [11] Gholizadeh, M., Li, C., Zhang, S., Wang, Y., Niu, S., Li, Y., Hu, X. (2020). Progress of the development of reactors for pyrolysis of municipal waste. *Sustain. Energy Fuels*, 4, 5885–5915.
- [12] Mclennon, E., Solomon, J.K.Q., Neupane, D., Davison, J. (2020). Biochar and nitrogen application rates effect on phosphorus removal from a mixed grass sward irrigated with reclaimed wastewater. *Science of the Total Environment*, 715, 137012.

## ISPITIVANJE SADRŽAJA RADIONUKLIDA I JAČINE AMBIJENTALNOG EKVALENTA DOZE ZEMLJIŠTA NA DELU PODRUČJA FRUŠKE GORE

Jovana Knežević Radić<sup>1</sup>, Sofija Forkapić<sup>1</sup>, Danijel Velimirović<sup>1</sup>, Jan Hansman<sup>1</sup>, Dušan Mrđa<sup>1</sup>, Kristina Demirhan<sup>1</sup>, Boja Knežević<sup>2</sup>, Miloš Garabandić<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad, [danijel.velimirovic@df.uns.ac.rs](mailto:danijel.velimirovic@df.uns.ac.rs)

<sup>2</sup>Osnovna škola „Vuk Karadžić“, Dositejeva 3, Bačka Palanka

<sup>3</sup>Gimnazija „Isidora Sekulić“, Vladike Platona 2, Novi Sad

### Izvod

U ovom radu predstavljeni su rezultati istraživanja dela područja Fruške gore sa ciljem ispitivanja radioaktivnosti zemljišta i dobijanja radiometrijske mape. Istraživanja su sprovedena kako bi prethodila aktivnostima planiranim u okviru projekta NATURALE, koji za cilj ima aktivno uključivanje građana u naučna istraživanja. Izvršeno je merenje koncentracije radionuklida u uzorcima zemljišta uzetih sa dve lokacije, dok je vršeno i merenje jačine ambijentalnog ekvivalenta doze na 1 m visine od površine zemlje. Dobijeni rezultati su interpolirani korišćenjem dva modela i dobijene mape su upoređene. Rezultati ove studije su omogućili uvid u metodologiju mapiranja područja, neophodnu za dalja detaljnija istraživanja.

**Ključne reči:** radioaktivnost, radionuklidi, zemljište, jačina ambijentalnog ekvivalenta doze

### Uvod

Prosečna vrednost godišnje efektivne doze koja potiče od prirodnih izvora na globalnom nivou iznosi 2,4 mSv, a od veštačkih izvora 0,6 mSv, prema UNSCEAR izveštaju iz 2008. godine [1]. Iako je ovo prosečna vrednosti na svetskom nivou, treba napomenuti da izloženost pojedinaca jonizujućem zračenju može značajno da varira u zavisnosti od lokacije, pa tako na pojedinim lokacijama vrednosti mogu biti i do 100 puta veće. Uzrok tome su povišene koncentracije aktivnosti radionuklida prisutnih u zemljinoj kori (iz radioaktivnih nizova U-238, U-235 i Th-232 ili pak K-40) ili radionuklida proizvedenih u interakciji kosmičkog zračenja sa molekulima atmosfere (npr. H-3, Be-7, Be-10) [1]. Pored prirodnih radionuklida, u životnoj sredini su prisutni i veštački radionuklidi, dospeli mahom sredinom prošlog veka usled proba nuklearnih oružja i kasnijih nuklearnih akcidenata, mada se u poslednjim decenijama primećuje i porast veštačkih radionuklida koji se koriste u medicinske svrhe.

Poznavanje distribucije radionuklida, kao i jačine ambijentalnog ekvivalenta doze na određenom području je korisno radi praćenja radioaktivnosti i ukazivanja na potrebu za reakcijom ukoliko se primeti povećani nivo radioaktivnosti. Pored toga, ovakvi podaci se mogu upotrebiti za geološka istraživanja i istraživanja mineralnih resursa, kao i za planiranje odlagališta nuklearnog otpada i druge infrastrukturne projekte.

U ovom radu je odabrano područje Fruške gore iz razloga što ne postoje podaci za ovaj lokalitet, a sa druge strane, ovaj nacionalni park je odabran za edukativnu šetnju u okviru projekta NATURALE. Projekat NATURALE (Nature and Radioactivity – Walk, Talk and Learn) je odobren za finansiranje u okviru Javnog poziva za građanska naučna istraživanja Centra za promociju nauke Republike Srbije, za period od dve godine (sa početkom u 2025. godini). Cilj projekta je podizanje svesti učenika i građana generalno, u oblasti radioaktivnosti i poznavanja izvora radioaktivnosti u životnoj sredini, kao i podizanje svesti o značaju ekosistema i očuvanja životne sredine. U okviru projektnih aktivnosti, planirane su edukativne šetnje, između ostalog i na lokalitetu nacionalnog parka Fruške gore. Tokom šetnji, učenici će sakupljati uzorke iz životne sredine, sa naglaskom na gljive, koji će potom biti mereni u cilju određivanja koncentracije aktivnosti radionuklida. Dodatno je planirano i dozno mapiranje područja, merenjem jačine ambijentalnog ekvivalenta doze. Za potrebe projekta, urađeno je preliminarno istraživanje, na osnovu uzoraka zemljišta prikupljenih u toku 2024. i početkom 2025. godine. Prikazana je distribucija radionuklida u zemljištu sa dva izletišta na Fruškoj gori, kao i merenja jačine ambijentalnog ekvivalenta doze. Na osnovu ovih rezultata, moguće je proveriti tačnost modela koji se koristi za predviđanje doze i ukazati na buduća poboljšanja u cilju dobijanja što pouzdanijih rezultata.

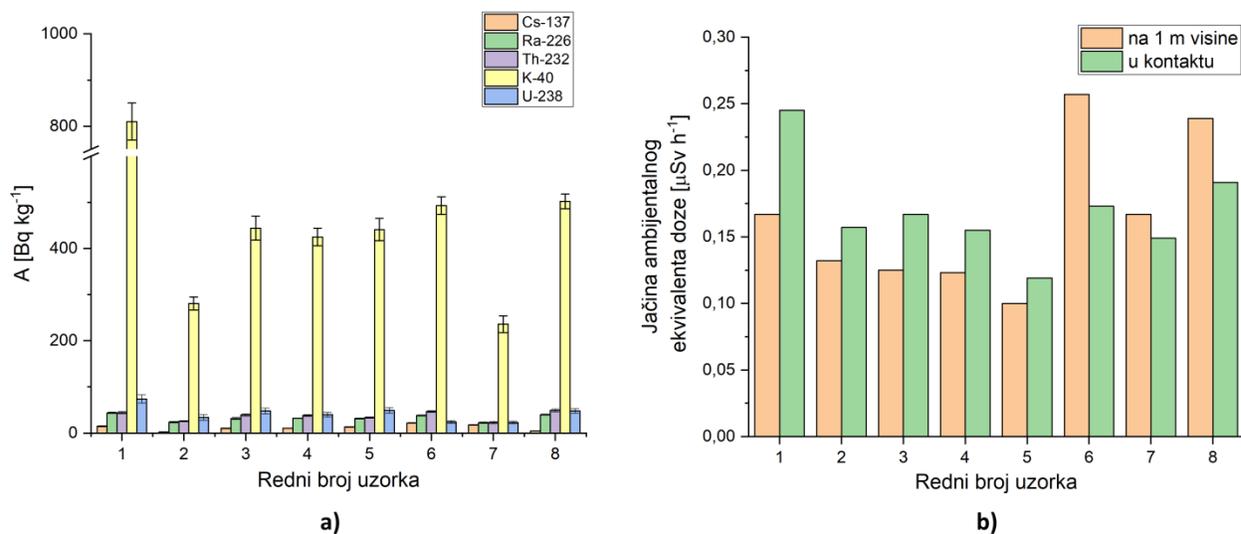
### **Eksperimentalni deo**

Uzorkovanje je vršeno na dva izletišta na Fruškoj gori, Brankovac i Zmajevac. Sa obe lokacije su uzeti uzorci zemljišta (po 4 uzorka na svakoj). Uzorkovanje je vršeno prema metodi IAEA TRS 295 [2], pri čemu je dubina zemljišta sa koje su uzimani uzorci iznosila (0–5) cm (površinski sloj). Na svakoj tački gde je vršeno uzorkovanje, merena je jačina ambijentalnog ekvivalenta doze na visini od 1 m i u kontaktu sa zemljištem. Za područje Fruške gore je karakteristično da je sa heterogenim supstratom na kom se razvijaju rendzine, ranker, eutrična i diristična smeđa, lesivirana i koluvijalna zemljišta [3]. Nakon dopremanja uzoraka u laboratoriju, uzorci su sušeni na 105°C do konstantne mase, a potom su pakovani u cilindrične kutije (prečnika 6,7 cm i visine 6,6 cm). Posle mesec dana, odnosno nakon uspostavljanja sekularne radioaktivna ravnoteža između Ra-226 i potomaka radona (Pb-214 i Bi-214), uzorci su mereni. Koncentracije aktivnosti radionuklida određene su standardnom metodom gama spektrometrije IAEA TRS 295 [2], germanijumskim detektorom visoke čistoće (HPGe) i relativne efikasnosti 33 %. Detalji gamaspektrometrijskog merenja su opisani u radu [4]. Dodatno, urađeno je i probno merenje ambijentalnog ekvivalenta doze, uređajem BeGeigie Nano [5] na visini 1 m od površine zemljišta. Ovaj uređaj je namenjen za detekciju nivoa zračenja do 10 mSv h<sup>-1</sup> i može se koristiti za merenje alfa, beta i gama zračenja. Prednost ovog uređaja je što pored zapisa o pomenutoj veličini, beleži i GPS koordinate, te se na osnovu dobijenih rezultata može izvršiti radiometrijsko mapiranje odabranog područja. Na osnovu dobijenih rezultata, urađeno je mapiranje korišćenjem dva modela – IDW (*inverse distance weighted*) i *Kriging*. Oba modela su metode prostorne interpolacije i koriste se za predviđanje vrednosti na nepoznatim lokacijama na osnovu poznatih tačaka. Razlika je u

tome što je IDW model zasnovan na principu da tačke koje su bliže imaju veći uticaj na interpolisanu vrednost nego udaljene tačke, odnosno, težinski faktor se računa obrnuto proporcionalno udaljenosti između tačaka (npr.  $1/d^p$ , gde je  $d$  udaljenost, a  $p$  eksponent koji kontroliše uticaj udaljenih tačaka). S druge strane, *Kriging* model uzima u obzir rastojanje i prostornu korelaciju tačaka i on je korisniji kada postoji jasan prostorni obrazac u podacima i kada je potrebna procena tačnosti interpolacije [6].

## Rezultati i diskusija

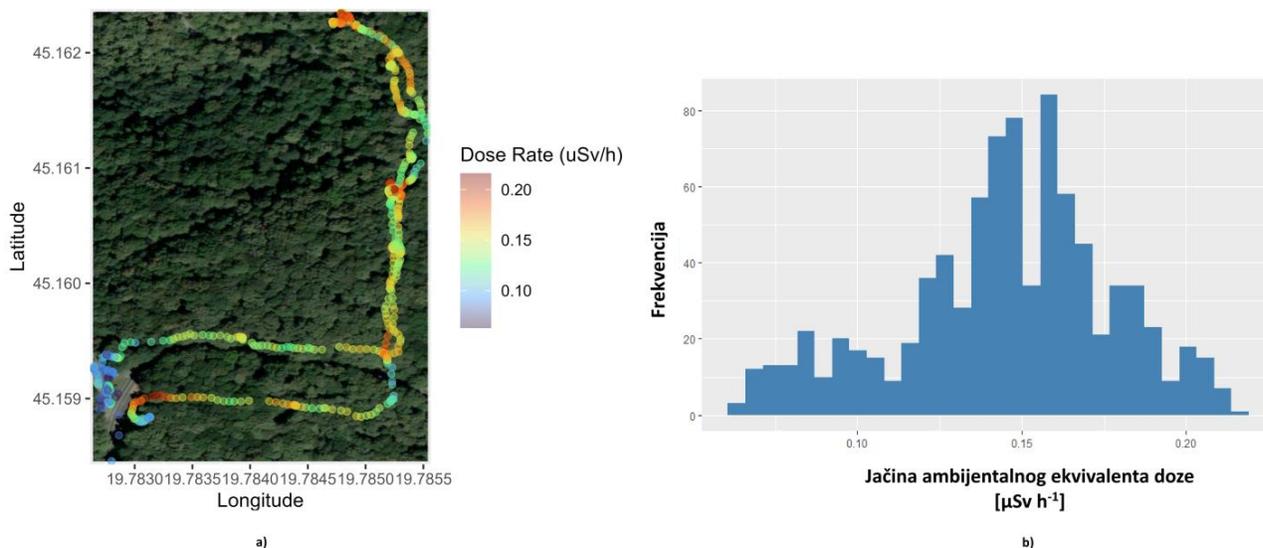
Koncentracije aktivnosti izmerenih radionuklida (Cs-137, Ra-226, Th-232, K-40 i U-238) na dve lokacije sa kojih je vršeno uzorkovanje su date na Slici 1a), dok su u vrednosti jačine ambijentalnog ekvivalenta doze na 1 m visine i u kontaktu sa zemljištem date na Slici 1b). Koncentracije aktivnosti Cs-137 su u opsegu od 2,78 do 21,80 Bq kg<sup>-1</sup>, Ra-226 od 22,50 do 43,90 Bq kg<sup>-1</sup>, Th-232 od 22,70 do 49,00 Bq kg<sup>-1</sup>, K-40 od 236 do 810 Bq kg<sup>-1</sup> i U-238 od 23 do 74 Bq kg<sup>-1</sup>. Dobijene vrednosti su uporedive sa vrednostima tipičnim za region Vojvodine [7, 8].



Slika 1. a) Izmerene koncentracije aktivnosti u uzorcima zemljišta i b) izmerene vrednosti jačine ambijentalnog ekvivalenta doze na 1 m visine i u kontaktu sa zemljištem.

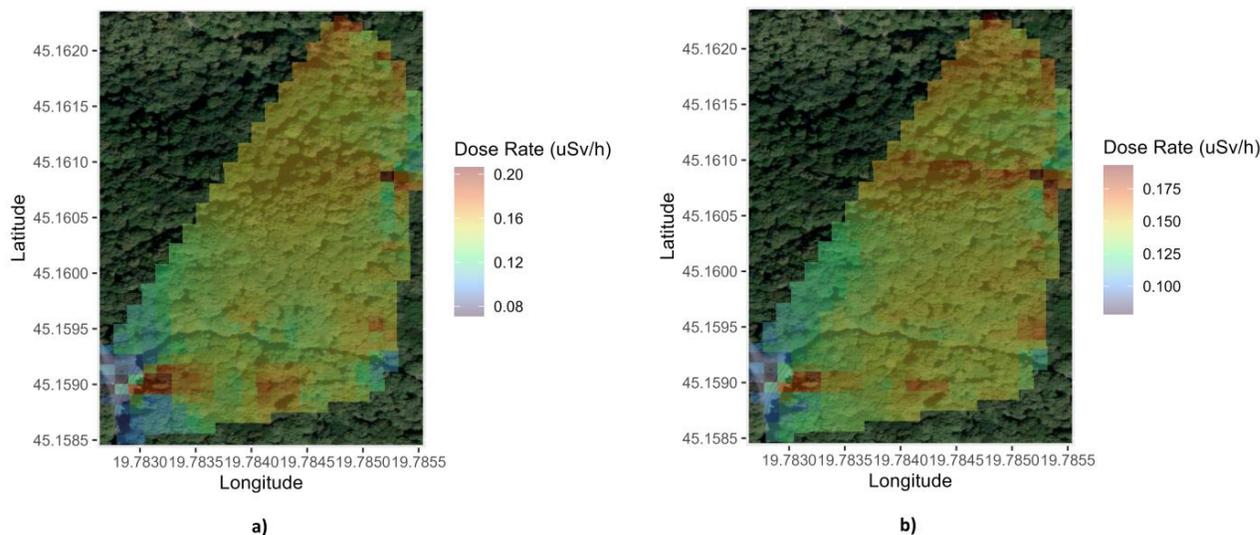
Na Slici 2a) prikazani su rezultati merenja ambijentalnog ekvivalenta doze na 1 m visine u odnosu na površinu zemlje. Ukupan broj zabeleženih tačaka je iznosio 851. Kao što se može videti, većina tačaka je u opsegu od 0,12 do 0,18 μSv h<sup>-1</sup>, sa 107 tačaka koje imaju vrednosti iznad 0,18 μSv h<sup>-1</sup>, i 6 tačaka iznad 0,21 μSv h<sup>-1</sup>. Sve izmerene tačke praktično ne odstupaju od vrednosti karakterističnih za ovo područje i fonske vrednosti jačine ambijentalnog ekvivalenta doze.

Slika 2b) prikazuje frekvenciju pojavljivanja izmerenih vrednosti jačina ambijentalnog ekvivalenta doze. Kao što se može videti, većina vrednosti je oko 0,15 μSv h<sup>-1</sup>, sa najviše zastupljenom vrednošću od 0,16 μSv h<sup>-1</sup>.



Slika 2. Izmerene jačine ambijentalnog ekvivalenta doze na visini 1 m od zemljišta (a) i frekvencija ovih vrednosti (b).

Na Slici 3 su prikazani rezultati mapiranja područja na osnovu izmerenih tačaka dobijenih korišćenjem oba pomenuta modela. Poređenjem dobijenih mapa, može se zaključiti da postoji blaga razlika u rezultatima dobijenim interpolacijom, koji se uočavaju na vrednostima geografske širine od 45,1610°N gde Kriging model predviđa nešto više vrednosti jačine ambijentalnog ekvivalenta doze. Generalno, na osnovu tačaka koje su prikupljene u ovom istraživanju, dobijeno je da oba modela daju slične rezultate.



Slika 3. Dozno mapiranje dobijeno korišćenjem IDW (a) i Kriging (b) modela.

## Zaključak

Dobijene vrednosti koncentracija aktivnosti radionuklida u ispitivanim uzorcima zemljišta sa dve lokacije na Fruškoj gori su u okviru vrednosti karakterističnih za područje Vojvodine. Izmerene koncentracije aktivnosti Cs-137 su u opsegu od 2,78 do

21,80 Bq kg<sup>-1</sup>, Ra-226 od 22,50 do 43,90 Bq kg<sup>-1</sup>, Th-232 od 22,70 do 49 Bq kg<sup>-1</sup>, K-40 od 236 do 810 Bq kg<sup>-1</sup> i U-238 od 23 do 74 Bq kg<sup>-1</sup>. Izmerene vrednosti jačine ambijentalnog ekvivalenta doze na visini 1 m od površine zemlje su bile u opsegu od 0,10 do 0,21 μSv h<sup>-1</sup>. Urađena je radiometrijska mapa na osnovu izmerenih rezultata metodom interpolacije rezultata, ali korišćenjem dva različita modela. Na osnovu dobijenih mapa, zaključeno je da oba modela daju uporedive rezultate.

### Zahvalnica:

Ovaj rad je sufinansiran od strane Centra za promociju nauke, pod okriljem Ministarstva nauke, tehnološkog razvoja i inovacija Republike Srbije (Ugovor br. 2237/24) i programa Ministarstva nauke, tehnološkog razvoja i inovacija Republike Srbije (Ev.br. 451-03-137/2025-03/ 200125 i 451-03-136/2025-03/ 200125).

### Literatura

- [1] UNSCEAR (2008). Sources and effects of ionizing radiation United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. Report to the General Assembly with Scientific Annexes VOLUME I, United Nations Publication, ISBN 978-92-1-142274-0.
- [2] IAEA (1989). Technical Reports Series No. 295 Measurement of Radionuclides in Food and the Environment A Guidebook. International Atomic Energy Agency, Vienna.
- [3] Hadžić, V. Sekulić, P. Vasin, J. Nešić, Lj. (2005) Geološka osnova zemljišnog pokrivača Vojvodine. *Ekonomika poljoprivrede*, 4, 429-438. UDK: 631.434:550.8(497.113)
- [4] Kuzmanović, P. Knežević Radić, J. Mrđa, D. Hansman, J. Velimirović, D. Forkapić, S. (2022) Radioactivity of fertilizers used in Serbia and dose assessments for workers in the industry. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 331. 5825-5834.
- [5] <https://safecast.org/devices/bgeigie-nano>
- [6] Ilker Harman, B. Koseoglu, H. Ozer Yigit, C. (2016). Performance evaluation of IDW, Kriging and multiquadric interpolation methods in producing noise mapping: A case study at the city of Isparta, Turkey. *Applied Acoustics*, 112, 147–157. doi.org/10.1016/j.apacoust.2016.05.024.
- [7] Bikit, I. Slivka, J. Čonkić, Lj. Krmar, M. Vesković, M. Žikić-Todorović, N. Varga, E. Ćurčić, S. Mrđa, D. (2005). Radioactivity of the soil in Vojvodina (northern province of Serbia and Montenegro). *Journal of Environmental Radioactivity*, 78. 11-19. doi:10.1016/j.jenvrad.2004.03.034.
- [8] Forkapic, S. Vasin, J. Bikit, I. Mrdja, D. Bikit, K. Milić, S. (2016). Correlations between soil characteristics and radioactivity content of Vojvodina soil. *Journal of Environmental Radioactivity*, 1-8. doi.org/10.1016/j.jenvrad.2016.04.003.

## VIŠEKRITERIJUMSKI MODEL ZA PRIORITIZACIJU DEPONIJIA KOMUNALNOG OTPADA: SAW-FUCOM

Slaven Tenodi, Dejan Krčmar, Srđan Rončević

*Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad, Republika Srbija*  
([slaven.tenodi@dh.uns.ac.rs](mailto:slaven.tenodi@dh.uns.ac.rs))

### Izvod

Neadekvatno upravljanje deponijama komunalnog otpada predstavlja značajan izazov za zaštitu životne sredine, naročito za države u razvoju. U ovom radu prikazana je primena integrisanog i probabilističkog SAW-FUCOM modela kao alata za višekriterijumsku evaluaciju i prioritizaciju pet odabranih nesanitarnih deponija u Autonomnoj Pokrajini Vojvodini. Kroz FUCOM metodu određivanja težinskih faktora i SAW metodu za agregaciju podataka, model je omogućio procenu uticaja deponija na životnu sredinu uzimajući u obzir 21, odnosno 23 pod-kriterijuma. U integrisanom scenariju korišćeni su rezultati monitoringa kvaliteta podzemne vode i zemljišta, dok probabilistički pristup koristi dostupne podatke bez monitoringa. Rezultati su pokazali da integracija monitoringa ne utiče značajno na konačno rangiranje deponija. Deponija S se u oba scenarija dosledno rangira kao prioritet za sanaciju i/ili zatvaranje. Model je pokazao visoku pouzdanost i nisku osetljivost na promene ulaznih parametara, što ga čini pogodnim za donošenje strateških odluka u oblasti upravljanja otpadom. Analiza osetljivosti, izvršena poređenjem dobijenih rezultata sa prilagođenim EVIAVE modelom, ukazuje na visoku stabilnost SAW-FUCOM modela.

**Ključne reči:** deponije komunalnog otpada, višekriterijumsko odlučivanje, SAW-FUCOM

### Uvod

Nepravilno upravljanje deponijama komunalnog otpada predstavlja jedan od najozbiljnijih problema zaštite životne sredine, naročito za države u razvoju. Zastarale i nesanitarne deponije često nemaju implementirane tehničko-tehnološke mere za kontrolu zagađenja, što dovodi do zagađenja podzemnih voda, degradacije zemljišta i ugrožavanja zdravlja ljudi [1]. U Republici Srbiji, proces zatvaranja i sanacije ovakvih deponija najčešće se sprovodi nesistematski, bez jasno definisanih prioriteta [2].

Evaluacija uticaja deponija na životnu sredinu je višedimenzionalan proces, koji zahteva uključivanje različitih kriterijuma i dostupnih podataka. S obzirom na kompleksnost problema i ograničene resurse, postoji potreba za razvojem alata koji omogućavaju objektivnu i efikasnu prioritizaciju deponija na osnovu uticaja na životnu sredinu [3].

U tom kontekstu, višekriterijumske metode odlučivanja (MCDM) nude široke mogućnosti [4]. Ova rad fokusiran je na razvoj i primenu integrisanog i probabilističkog modela SAW-FUCOM, koji kombinuje metodu potpune doslednosti (FUCOM) za određivanje težinskih faktora sa metodom jednostavnih aditivnih težina (SAW) za ocenjivanje performansi deponija. Za razliku od nekih ranije korišćenih MCDM modela, SAW-FUCOM omogućava jasno određivanje prioriteta sa minimalnom subjektivnošću.

Glavni cilj ovog istraživanja je razvoj robusnog alata koji omogućava donošenje utemeljenih odluka o zatvaranju i/ili sanaciji deponija, korišćenjem dostupnih podataka i relevantnih kriterijuma, kroz dve izvedbe SAW-FUCOM modela: integrisanu (sa uključivanjem rezultata monitoringa) i probabilističku (bez monitoringa). Validacija modela sprovedena je na primeru pet odabranih deponija u AP Vojvodini.

## Materiali i metode

Za potrebe evaluacije primenjen je holistički pristup prioritizaciji deponija komunalnog otpada koji uzima u obzir različite karakteristike. Kao alternativne opcije (model-alternative) izabrano je pet nesanitarnih deponija na teritoriji AP Vojvodine: deponije kod Gložana (G), Maglića (M), Žablja (Z), Sremske Mitrovice (SM) i Subotice (S). Ove deponije su izabrane zbog značajnih međusobnih razlika, ali i dostupnosti podataka neophodnih za modeliranje. Posebna pažnja posvećena je deponiji Z, gde su za potrebe istraživanja prvi put postavljeni pijezometri upotrebom metode utiskivanja konusa.

Za potrebe razvoja i primene modela odabran je ukupno 21 pod-kriterijum (C4-C24), a u integrisanom modelu dodatna dva koji se odnose na kvalitet podzemne vode (C25) i zemljišta (C26), što daje ukupno 23 pod-kriterijuma, grupisanih u okviru 3 glavna kriterijuma: tehničko-tehnološki kriterijum (C1), kriterijum lokacije i uslova (C2), i kriterijum životne sredine (C3). Odabrani pod-kriterijumi prikazani su u tabeli 1. Odabir je izvršen prema iskustvima izvedenim iz relevantne literature, dostupnosti podataka, značaju za životnu sredinu i potencijalu za primenu na širi broj deponija [1,3,4,5,6,7].

Poznatno je da deponije komunalnog otpada najznačajniji negativan uticaj vrše na podzemnu vodu i zemljište [5,6,7]. Shodno tome, odabrana su dodatna dva pod-kriterijuma „kvalitet podzemne vode“ i „kvalitet zemljišta“, čije su vrednosti određene računanjem Nemerow-og indeksa (NPI) i njegove pripadajuće klasifikacije [7]. Opravdanost upotrebe monitoringom dobijenih rezultata kvaliteta podzemne vode i zemljišta određena je analizom odnosa stepena potrebne kompleksnosti modela u odnosu na njihovu pouzdanost tokom evaluacije ispitivanih deponija prema njihovom uticaju na životnu sredinu, definišući ujedno i dva scenarija korišćenog modela, sprovodeći tako analizu osetljivosti kroz dve izvedbe SAW-FUCOM modela: integrisani (SAW-FUCOM<sub>I</sub>: sa upotrebom monitoringom dobijenih rezultata) i probabilistički (SAW-FUCOM<sub>P</sub>: bez upotrebe monitoringom dobijenih rezultata). Vrednosti ova dva pod-kriterijuma određene su na osnovu vrednosti NPI, uzimajući u obzir odabrane parametre kvaliteta podzemne vode (npr. Fe, Mn, As, Cd,  $\Sigma$ PAH<sub>16</sub>) i zemljišta (npr. Cd, Cu, mineralna ulja) čije su srednje vrednosti izvedene na osnovu petogodišnjeg monitoringa (2015-2019).

FUCOM metoda primenjena je za određivanje težinskih faktora pod-kriterijuma, uz učešće pet stručnjaka iz oblasti upravljanja otpadom i zaštite životne sredine. Metoda se zasniva na određivanju relativnih prioriteta između kriterijuma uz proveru doslednosti između izraženih preferencija kroz 5 glavnih faza: rangiranje kriterijuma po važnosti; određivanje vektora komparativnih značaja; definisanje ograničenja nelinearne optimizacije modela; definisanje modela za računanje konačnih vrednosti težinskih faktora; i određivanje konačnih vrednosti težinskih faktora [8]. FUCOM je jednostavna, pouzdana i manje subjektivna metode određivanja težinskih faktora, zbog čega je pronašla primenu u različitim oblastima, uključujući i upravljanje otpadom [4,8]. Za potrebe određivanja konačnih vrednosti odabranih kriterijuma, odnosno pod-kriterijuma, korišćene su kolektivne vrednosti težinskih faktora ( $w_j^c$ ) određenih FUCOM metodom, koje predstavljaju srednju vrednost težinskih faktora dobijenih učešćenjem svakog od donosioca odluka. Za obe izvedbe SAW-FUCOM modela određeni su težinski faktori zasebno.

SAW metoda korišćena je za agregaciju normalizovanih vrednosti pod-kriterijuma i težinskih faktora dobijenih FUCOM metodom:

$$p_i = \sum_{j=1}^m w_j r_{ij} \quad (1)$$

gde  $p_i$  predstavlja ukupnu ocenu  $i$ -te alternative;  $w_j$  predstavlja kumulativni težinski faktor kriterijuma  $j$  određen FUCOM metodom;  $r_{ij}$  predstavlja normalizovanu vrednost alternative  $i$  prema kriterijumu  $j$ ; a  $m$  predstavlja broj korišćenih kriterijuma.

Zbog svoje jednostavnosti SAW metoda je jedna od najpopularnijih i najpoznatijih MCDM metoda. U poređenju sa drugim MCDM metodama, SAW je mnogo jednostavnija metoda koja daje slične rezultate kao i mnogo kompleksnije metode [5].

## Rezultati i diskusija

Izmerene vrednosti odabranih pod-kriterijuma konvertovane su u numeričke vrednosti iste skale, odnosno od 1 do 5, sa tim da su vrednosti pod-kriterijuma „kvalitet podzemne vode“ i „kvalitet zemljišta“ iskazane kao klasifikacija dobijenih NPI vrednosti. Ove vrednosti, prikazane u tabeli 1, predstavljaju neophodne ulazne podatke za potrebe SAW-FUCOM modela.

**Tabela 1.** Osnovne vrednosti pod-kriterijuma ispitivanih deponija

Pod-kriterijum	G	M	Z	SM	S
Veličina deponije	2	2	3	5	5
Starost deponije	5	5	5	5	5
Vrsta otpada (koji se deponuje)	4	4	5	5	5
Udaljenost deponije od naseljenog mesta	4	4	4	3	5
Udaljenost deponije od površinske vode	3	2	4	5	5
Udaljenost deponije od infrastrukture	2	2	2	2	2
Rizik od klizišta	2	2	2	2	1
Količina padavina	4	4	4	3	4
Kontrola procedne vode	5	5	5	5	5
Kontrola deponijskog gasa	5	5	5	5	4
Rizik od poplava	4	4	5	5	5
Intenzitet vetrova	2	2	2	2	1
Seizmički rizik	3	3	3	3	2
Osetljivost podzemnih voda	1	1	2	2	3
Potencijal za generisanje deponijskog gasa	2	2	3	4	4
Tip zemljišta	4	4	3	4	1
Udaljenost od zaštićenih zona	4	1	4	4	4
Upotreba podzemne vode	2	2	2	2	4
Upotreba površinske vode	1	1	1	1	1
Tip površinskog vodnog tela	1	1	1	1	1
Upotreba zemljišta	5	5	5	2	5
Kvalitet podzemne vode	3	3	4	4	4
Kvalitet zemljišta	2	3	2	3	3
<b>UKUPNO</b>	<b>70</b>	<b>67</b>	<b>76</b>	<b>77</b>	<b>79</b>

Izračunate vrednosti kolektivnih težinskih faktora prikazane su u tabeli 2, gde su date i vrednosti relativne standardne devijacije. Donosioci odluka su dodelili najveći značaj tehničko-tehnološkim i operativnim pod-kriterijumima deponija poput „veličina deponije“ i „vrsta otpada“, određujući tako prioritet izvoru zagađenja u sistemu izvor-put dospevanja-

receptor, opravdavajući ovaj stav kao činjenicu da ukoliko deponija ima uspostavljene sve adekvatne mere kontrole zagađenja i samog rada, potencijal negativnog uticaja deponije svodi se na minimum, čak i slučaju neadekvatne lokacije i izražene predispozicije životne sredine zagađenju [9].

Vrednosti relativne standardne devijacije pokazuju mala odstupanja u stavovima donosioca odluka ( $RSD\% < 25\%$ ). Generalno posmatrano, veće RSD vrednosti dobijene su za pod-kriterijume SAW-FUCOM<sub>P</sub>, čime se može zaključiti da se integrisanjem monitoring podataka povećava pouzdanost SAW-FUCOM metode.

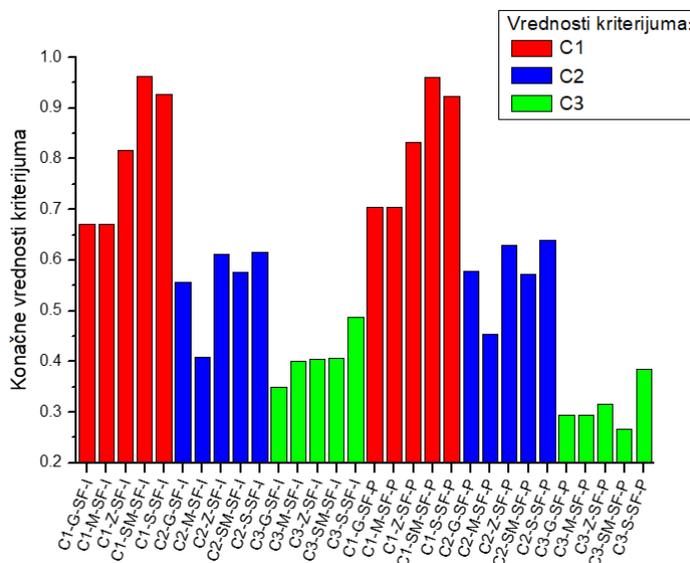
Jednom određene osnovne vrednosti pod-kriterijuma (tabela 1) moraju se normalizovati pre ponderisanja težinskim faktorima (tabela 2), tako da se vrednosti skale 1-5 konvertuju u vrednosti skale 0-1, što je uslov za dosledno i pouzdano ponderisanje težinskim faktorima čije su vrednosti takođe u skali 0-1.

**Tabela 2.** Kolektivne vrednosti težinskih faktora pod-kriterijuma SAW-FUCOM<sub>I</sub> i SAW-FUCOM<sub>P</sub> modela

Pod-kriterijum	SAW-FUCOM <sub>I</sub>		SAW-FUCOM <sub>P</sub>	
	$w_f^c$	RSD(%)	$w_f^c$	RSD(%)
<b>Tehničko-tehnološki kriterijum (C1)</b>				
<b>C4</b>	0,2169	14,30	0,2003	15,54
<b>C5</b>	0,1286	13,51	0,1144	4,12
<b>C6</b>	0,2177	13,99	0,2009	13,72
<b>C7</b>	0,1459	3,93	0,2071	22,50
<b>C8</b>	0,1408	3,86	0,1529	16,58
<b>C9</b>	0,1502	10,05	0,1148	5,93
<b>Kriterijum lokacije i uslova (C2)</b>				
<b>C10</b>	0,1571	5,71	0,1778	7,67
<b>C11</b>	0,1276	8,74	0,1154	12,83
<b>C12</b>	0,0943	6,12	0,0791	9,54
<b>C13</b>	0,1541	5,54	0,1258	17,4
<b>C14</b>	0,0833	3,31	0,0709	10,13
<b>C15</b>	0,0912	5,79	0,0900	11,94
<b>C16</b>	0,0761	9,96	0,0692	15,78
<b>C17</b>	0,1068	6,47	0,1130	13,77
<b>C18</b>	0,1094	12,33	0,1656	7,90
<b>Kriterijum životne sredine (C3)</b>				
<b>C19</b>	0,0958	8,21	0,2584	5,68
<b>C20</b>	0,1041	12,80	0,1766	10,45
<b>C21</b>	0,0912	10,69	0,1698	11,52
<b>C22</b>	0,0993	2,29	0,1367	5,48
<b>C23</b>	0,0920	4,68	0,1339	6,96
<b>C24</b>	0,0966	6,84	0,1225	16,50
<b>C25</b>	0,2147	10,92	-	-
<b>C26</b>	0,2062	4,31	-	-

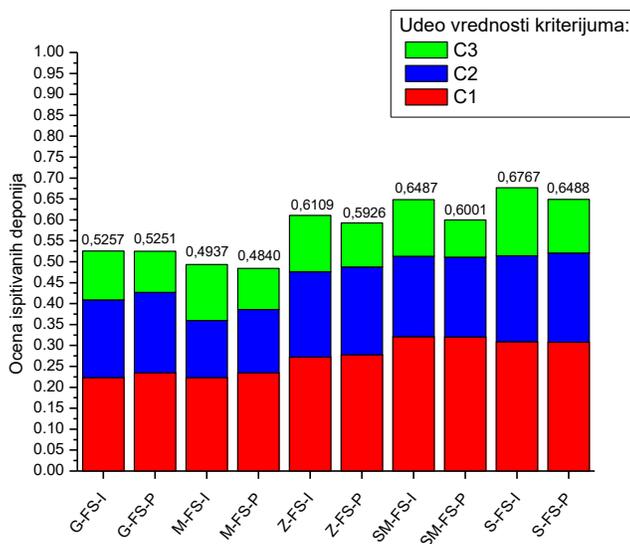
**Napomena:** C4 - Veličina deponije; C5 - Starost deponije; C6 - Vrsta otpada; C7 - Kontrola procedne vode; C8 - Kontrola deponijskog gasa; C9 - Potencijal za generisanje deponijskog gasa; C10 - Udaljenost od naselja; C11 - Udaljenost od površinske vode; C12 - Udaljenost od infrastrukture; C13 - Udaljenost od zaštićenih zona; C14 - Rizik od klizišta; C15 - Rizik od poplava; C16 - Seizmički rizik; C17 - Intenzitet vetrova; C18 - Količina padavina; C19 - Osetljivost podzemnih voda; C20 - Upotreba podzemnih voda; C21 - Tip zemljišta; C22 - Tip površinskog vodnog tela; C23 - Upotreba površinskih voda; C24 - Upotreba zemljišta; C25 - Kvalitet podzemne vode; C26 - Kvalitet zemljišta

Konačne vrednosti kriterijuma SAW-FUCOM modela, dobijene sabiranjem svih ponderisanih vrednosti pod-kriterijuma date grupe kriterijuma, prikazane su na slici 1, dok su konačne ocene obe izvedbe SAW-FUCOM modela date na slici 2.



**Slika 1.** Konačne vrednosti kriterijuma SAW-FUCOM modela za ispitivane deponije (oznake C1-C3 predstavljaju kriterijume; G, M, Z, SM i S predstavljaju oznake ispitivanih deponija; SF-I označava SAW-FUCOM<sub>I</sub> izvedbu, a SF-P označava SAW-FUCOM<sub>P</sub> izvedbu modela)

Grafički prikaz vrednosti kriterijuma pokazuje jasan obrazac. Najviše vrednosti dobijene su za C1 (tehničko-tehnološki kriterijum) – 0,6703 do 0,9625, koji opisuje operativne uslove deponije, mere kontrole zagađenja i tehničku opremljenost. C2 (lokacija i uslovi sredine) ima srednje vrednosti (0,4093–0,6389) i odnosi se na prostorni položaj i osetljivost okoline. Najniže vrednosti (0,2667–0,4867) dobijene su za C3 (stanje životne sredine), koji ukazuje na konkretan uticaj deponija.



**Slika 2.** Ocene ispitivanih deponija dobijene SAW-FUCOM<sub>I</sub> i SAW-FUCOM<sub>P</sub> izvedbama modela (oznake C1-C3 predstavljaju kriterijume; G, M, Z, SM i S predstavljaju oznake ispitivanih deponija; SF-I označava SAW-FUCOM<sub>I</sub> izvedbu, a SF-P označava SAW-FUCOM<sub>P</sub> izvedbu modela)

Ocene deponija kreću se u opsegu 0,4840–0,6767. Rangiranje je identično za obe verzije modela: G<M<Z<SM<S, pri čemu integrisani model daje izraženije razlike između kompleksnijih deponija. Na primer, razlika između SM i S iznosi 0,0001 u probabilističkom modelu, ali 0,0280 u integrisanom. Kod manjih deponija, poput G i M, ocene su gotovo

identične u obe verzije, ukazujući na ograničeni značaj monitoringa. S druge strane, kod većih deponija monitoring ima veću vrednost, jer obuhvata više izvora zagađenja.

Radi procene osetljivosti i verodostojnosti SAW-FUCOM modela, sprovedeno je poređenje rezultata sa rezultatima dobijenim primenom adaptiranog EVIAVE modela [3], koji koristi isti skup kriterijuma i pod-kriterijuma. Obe verzije SAW-FUCOM modela (integrisana i probabilistička) dale su isti redosled prioriteta ispitivanih deponija, što se pokazalo kao stabilnije u odnosu na rangiranje dobijeno EVIAVE modelom. Iako su vrednosti ocena među modelima varirale, ključni rezultat – da deponija S ima najviši prioritet za sanaciju i/ili zatvaranje – bio je konzistentan. Uočene razlike u rangiranju drugih deponija potvrđuju da SAW-FUCOM model pokazuje manju osetljivost na promene ulaznih podataka i kriterijuma, čime se potvrđuje njegova robusnost i pogodnost za primenu u uslovima ograničene dostupnosti podataka.

## Zaključak

Primena integrisanog i probabilističkog SAW-FUCOM modela pokazala se kao efikasan i pouzdan alat za prioritizaciju deponija komunalnog otpada na osnovu procene uticaja na životnu sredinu. Obe verzije modela dale su konzistentne rezultate, uz manja odstupanja u vrednostima konačnih ocena, ali bez promene redosleda prioriteta deponija. Rezultati su pokazali da integracija podataka iz monitoringa (kvalitet podzemne vode i zemljišta) povećava pouzdanost modela, naročito kod kompleksnijih deponija sa izraženijim uticajem. Dobijene vrednosti kriterijuma potvrdile su da najveći doprinos ukupnom uticaju dolazi od operativnih uslova deponija (C1), dok najmanji dolazi od već izmerenih efekata na životnu sredinu (C3). Upoređivanje sa rezultatima adaptiranog EVIAVE modela dodatno je potvrdilo robusnost i stabilnost SAW-FUCOM pristupa. Imajući u vidu jednostavnost implementacije, minimalnu subjektivnost i stabilne rezultate, SAW-FUCOM model predstavlja pouzdanu osnovu za strateško odlučivanje o sanaciji i zatvaranju nesanitarnih deponija, posebno u uslovima ograničenih podataka i resursa.

## Literatura

- [1] Hussain, C.M., Paulraj, M.S., Nuzhat, S. (2022) Source Reduction and Waste Minimization. Chapter 1 - concept, context, and its benefits, 1-22. Elsevier. ISBN: 978-0-12-824320-6.
- [2] European Commission (2022) Commission staff working document, Serbia 2022 Report. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions. Brussels, SWD (2022), 338 final.
- [3] Aryampa, S., Maheshwari, B., Zamorano, M., Sabiiti, E.N., Olobo, C., Bateganya, N.L. (2021) Adaptation of EVIAVE methodology to landfill environmental impact assessment in Uganda – A case study of Kiteezi landfill. *Journal of African Earth Sciences*, 183, 104310.
- [4] Badi, I., Kredish, M. (2020) Landfill site selection using a novel FUCOM-CODAS model: a case study in Libya. *Scientific African*, 9, e00537.
- [5] Ubavin, D., Agarski, B., Maodus, N., Stanisavljevic, N., Budak, I. (2017) A Model for Prioritizing Landfills for Remediation and Closure: A Case Study in Serbia. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 14(1), 105-119.
- [6] Tenodi, S., Krčmar, D., Agbaba, J., Zrnčić, K., Radenović, M., Ubavin, D., Dalmacija, B. (2020) Assessment of the environmental impact of sanitary and unsanitary parts of a municipal solid waste landfill. *Journal of Environmental Management*, 258, 110019.
- [7] Han, Z., Ma, H., Shi, G., He, L., Wei, L., Shi, Q. (2016) A review of groundwater contamination near municipal solid waste landfill sites in China. *Science of the Total Environment*, 569-570, 1255-1264.
- [8] Pamucar, D., Macura, D., Tavana, M., Božanić, D., Knežević, N. (2022) An integrated rough group multicriteria decision-making model for the ex-ante prioritization of infrastructure projects: The Serbian Railways case. *Socio-Economic Planning Sciences*, 79, 101098.

[9] Vaverková, M.D., Elbl, J., Radziemska, M., Adamcová, D., Kintl, A., Baláková, L., Bartoň, S., Hladký, J., Kynický, J., Brtnický, M. (2018) Environmental risk assessment and consequences of municipal solid waste disposal. *Chemosphere*, 208, 569-578.

## VALORIZACIJA MULJA SA POSTROJENJA ZA PREČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA: HIDROUGALJ – STRUKTURNE KARAKTERISTIKE

Aleksandra Kulić Mandić, Anita Leovac Maćerak, Nataša Slijepčević, Nataša Duduković,  
Milena Bečelić-Tomin, Vesna Pešić, Đurđa Kerkez

*Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju,  
biohemiju i zaštitu životne sredine, Trg Dositeja Obradovića 3, 21000 Novi Sad  
e-mail adresa: aleksandra.kulic@dh.uns.ac.rs*

### Izvod

Mulj je otpadni tok sa postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda koji sadrži svega 1-4% w/w čvrstih materija. Udeo vode je visok čak i nakon tretmana obezvodnjavanja, a njegovo dalje korišćenje ograničeno. Dodatno, uticaj prisutnih kontaminanata, bilo hemijskog ili biološkog porekla, značajno utiču na valorizaciju mulja. U poslednjoj deceniji je ispitivana mogućnost primene procesa hidrotermalne karbonizacije datog mulja sa ciljem dobijanja čvrstog materijala, hidrouglja, koji bi imao raznovrsne primene. U zavisnosti od strukturnih karakteristika, isti se može primenjivati kao čvrsto biogorivo, poljoprivredno đubrivo, materijal za sekvestraciju ugljen-dioksida, adsorbent različitih polutanata, kao i katalizator oksidativnih reakcija u tretmanu otpadnih voda. Stoga, cilj ovog rada je sagledavanje karakteristika uzorka hidrouglja, dobijenog sa pilot postrojenja hidrotermalne karbonizacije mulja sa postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda, primenom različitih instrumentalnih tehnika.

**Ključne reči:** mulj, hidrougalj, karakterizacija, primena

### Uvod

Postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda (PPOV) koja imaju primarni i sekundarni tretman, neizostavno proizvode značajne količine heterogene vodene suspenzije sa niskim sadržajem čvrste materije – mulj sa PPOV. Sastav sirovog mulja zavisi od karakteristika otpadne vode i primenjenih tretmana. Generalno, sastoji se od organske frakcije (organski ostaci, mikroorganizmi), nutrijenata (P, N, K), različitih polutanata (patogeni mikroorganizmi, perzistentni organski polutanti, teški metali). Stoga je neophodno primeniti neki vid tretmana da bi se suzbile potencijalne negativne posledice po živi svet i okolinu. Najčešće se primenjuju stabilizacija (aerobna i anaerobna digestija), zgušnjavanje (sedimentacija, flotacija), obezvodnjavanje (filtracija) i sušenje [1-4]. Hidrotermalna karbonizacija (HTC) se izdvaja kao jedan od održivih termohemijskih procesa, u kome je moguće kao ulaznu sirovinu koristiti upravo mulj sa PPOV koji ima visok udeo vlage. Kao produkt reakcije nastaje suspenzija čvrste materije – hidrouglja (HC) i procesne vode, koji se razdvajaju filtracijom, kao i gasna faza (najčešće CO<sub>2</sub>). Tako dolazi do značajnog smanjenja zapremine neophodne za obezbeđenje prilikom odlaganja mulja sa PPOV na deponiju. HTC proces se odvija pri nižim temperaturama sagorevanja (180-280°C), pritisku do 2 MPa (odnosno iznad odgovarajućeg pritiska vode kako bi se ista zadržala u obliku tečnosti) i kratkom vremenskom intervalu (1-5 h). Glavni transformacioni procesi do kojih dolazi u datim uslovima su hidroliza, dehidratacija i dekarboksilacija, a koji zajedno dovode do stvaranja HC [1, 5-7].

Cilj ovog rada je određivanje strukturnih karakteristika hidrouglja proizvedenog procesom hidrotermalne karbonizacije mulja sa postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda. Izvršeno je određivanje sadržaja vlage i pepela, pseudo-ukupnog sadržaja metala, specifične površine i poroznosti, prisutnost funkcionalnih grupa i mineralnog sastava.

### Ekperimentalni deo

HC je dobijen sa pilot postrojenja za HTC, koje tretira približno 150 kg/h mehanički obezvodnjenog mulja sa PPOV (~20% suve materije). Uslovi reakcije su sledeći: 175-185°C; 2,8 MPa i vremenom zadržavanja 1-5 h. Nakon završetka procesa sledi odvajanje čvrste i tečne faze pomoću filter prese. Po dopremanju materijala u laboratoriju, isti je usitnjen i čuvan u dobro zatvorenoj posudi.

Određivanje sadržaja vlage i pepela je izvršeno prema standardima SRPS EN 12880:2007 [8] i SRPS EN 12879:2007 [9], redom.

Pseudo-ukupni sadržaj metala u HC je određen pomoću indukovane kuplovane plazme sa masenom spektrometrijom (ICP-MS, Agilent 7700x), a nakon izvedene metode mikrotalasne digestije prema standardnoj proceduri EPA 3051a [10].

Ispitivanje specifične površine i strukture pora primenom adsorpcije azota na 77 K je izvršeno na aparatu Autosorb iQ Surface Area Analyzer (Quantachrome Instruments, SAD). HC je degasiran u vakuumu pri temperaturi od 105°C. Analiza podataka je izvedena pomoću: (1) multi-point BET (Brunauer-Emmett-Teller, BET) modela za određivanje specifične površine; (2) Barrett-Joyner-Halenda (BJH) modela za zapreminu mezopora; (3) Horvath-Kawazoe (HK) modela za zapreminu mikropora; kao i izračunavanje (4) ukupne zapremine pora (eng. total pore volume, TPV) i (5) srednjeg radijusa pora (eng. average pore radius, APR).

Analiza prisutnih funkcionalnih grupa na površini HC je izvršena pomoću infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) (Thermo-Nicolet Nexus 670, SAD). Primenjena je KBr tehnika u opsegu snimanja od 4000-400 cm<sup>-1</sup> u modu difuzne refleksije, sa rezolucijom od 4 cm<sup>-1</sup>. Spektar je obrađen pomoću OMNIC softvera.

Određivanje mineralnih faza je izvedeno pomoću difraktometra sa CuK $\alpha$  zračenjem (Rigaku MiniFlex 600, SAD) i opsegom merenja od 5<math>2\theta</math><math>80^\circ</math> sa povećanjem od 0,03°. Difraktogrami su obrađeni u softveru HighScore Plus, a kristalne faze su potvrđene COD karticama (eng. *Crystallography Open Database*).

### Rezultati i diskusija

Po dopremanju materijala izvršeno je merenje sadržaja vlage i pepela, kao i pseudo-ukupni sadržaj metala i nemetala (u duplikatu). Rezultati dobijeni ovim analizama su predstavljeni u tabeli 1. Nizak sadržaj vlage (11%) je bio očekivan, obzirom da je ispitivani materijal produkt termičkog tretmana [11]. Sadržaj pepela od ~47% je u granicama koje su primećene u preglednom radu autora Canencio i sar. [4]. Xu i sar. [5] su hidrougljeve dobijene iz mulja sa PPOV sa sadržajem pepela preko 50% svrstali u generalno nepodobne za primenu kao čvrsto gorivo.

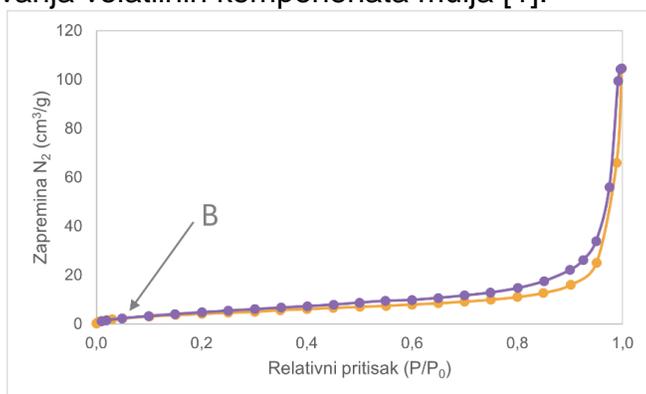
Sadržaj fosfora je bitan parametar, zbog potencijalne primene HTC kao sirovine za pripremu poljoprivrednog đubriva. Analizom je utvrđena koncentracija od ~24 mg P/g, koja predstavlja nižu vrednost u poređenju sa literaturom [7, 12, 13]. Smatra se da HTC doprinosi obogaćivanju HC fosforom, jer pri povišenim temperaturama dolazi do

razgradnje rastvorljivih fosfata i produkcije većeg broja kratkolančanih fosfata kojima se obezbeđuju dodatne P-O veze za kompleksiranje metala višeg valentnog stanja [12]. U slučaju metala, Fe i Al prednjače među ostalim praćenim elementima. Razlog je najverovatnije zbog njihove primene u procesu precipitacije fosfora u okviru PPOV. Soli  $\text{FeCl}_3$  i  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  su često korišćene hemikalije za datu svrhu [7].

**Tabela 1. Sadržaj vlage, pepela i pseudo-ukupni sadržaj metala**

Vlaga (%)	Sadržaj metala (mg/g)					
	Na	Mg	Al	P	Cr	Mn
11,15 ± 2,0	0,44 ± 0,004	5,72 ± 0,29	9,61 ± 1,37	23,46 ± 1,42	0,13 ± 0,01	0,32 ± 0,01
Pepeo (%)	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Pb
46,75 ± 5,67	56,95 ± 0,76	0,06 ± 0,01	0,44 ± 0,07	1,14 ± 0,10	0,01 ± 0,0003	0,14 ± 0,01

Dobijena adsorpciono-desorpciona izoterma azota pri 77 K je prikazana na slici 1. Prema IUPAC-ovoj klasifikaciji izoterma pripada tipu II koji opisuje neometanu monoslojnu i višeslojnu adsorpciju gasa [14]. Tačka pregiba (B) označava završetak faze jednoslojne i početka višeslojne adsorpcije  $\text{N}_2$ . Dodatno, histereza tipa H3 koja pri visokim vrednostima relativnog pritiska nema graničnu adsorpciju (strma regija) ukazuje da je površina HC sačinjena od pora u vidu proreza („slit pores“) [13]. Prema numeričkim podacima, HC se može svrstati u mezoporozne materijale i to na osnovu srednjeg radijusa pora (38,79 nm), ali i gotovo izjednačenih vrednosti ukupne zapremine pora (0,162  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) i zapremine mezopora (0,161  $\text{cm}^3/\text{g}$ ). Poređenjem sa literaturnim podacima [6, 7, 16] dobijena je nešto viša specifična površina, a koja je uslovljena odvijanjem procesa dehidratacije i isparavanja volatilnih komponenata mulja [1].



**Slika 1. Adsorpciono-desorpciona izoterma  $\text{N}_2$  pri 77 K**

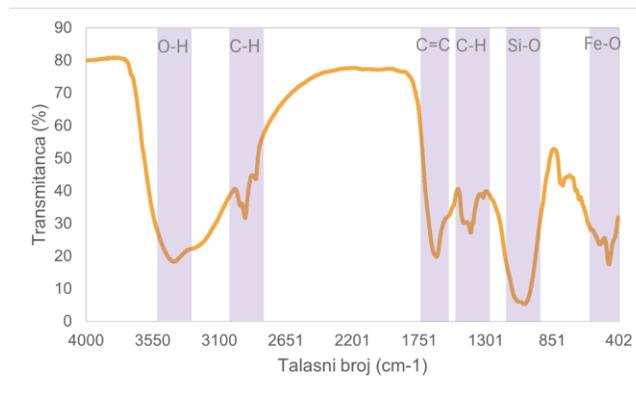
**Tabela 2. BET analiza**

Parametar	Vrednost
BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	16,71
HK ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0,006
BJH ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0,161
TPV ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0,162
APS (nm)	38,79

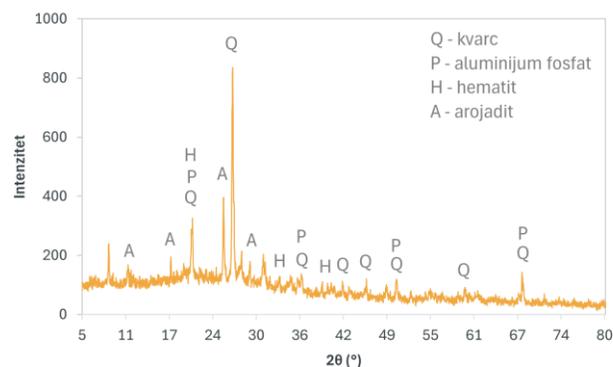
FTIR spektar (slika 2) daje uvid u prisutne funkcionalne grupe na površini HC. Primećuju se intenzivni pikovi pri sledećim talasnim brojevima: (1) 3406  $\text{cm}^{-1}$  koji predstavlja vibracije istezanja O-H grupe prisutne u molekulima vode (potvrđuje se određenim sadržajem vlage, tabela 1), (2) 2926 i 2854  $\text{cm}^{-1}$  vezanih za vibracije asimetričnog istezanja C-H i C-H<sub>2</sub> grupa prisutnih u celulozi, (3) 1633  $\text{cm}^{-1}$  označava vibracije istezanja C=C aromatičnog prstena, (4) 1402  $\text{cm}^{-1}$  vibracije C-H veza u aromatičnom molekulu, (5) 1039  $\text{cm}^{-1}$  se vezuje za prisustvo pepela (tabela 1) i predstavlja vibracije istezanja Si-O veza, (6) 466  $\text{cm}^{-1}$  predstavlja vibracije istezanja Fe-O grupe, čije prisustvo se opravdava detektovanim visokim sadržajem Fe u strukturi HC (tabela 1) [1, 3, 6, 7, 16].

Mineralni sastav HC je određen posredstvom difrakcije X-zraka, čiji su podaci prikazani na slici 3. Najintenzivniji pikovi su vezani za prisustvo kvarca ( $\text{SiO}_2$ ; COD 00-900-5019), što je u saglasnosti sa prethodno prikazanim rezultatima sadržaja pepela i FTIR analize

(tabela 1 i slika 2, redom). Preostali izraženi pikovi ovog difraktograma potvrđuju prisustvo aluminijum fosfata ( $\text{AlPO}_4$ ; COD 00-153-0002), minerala hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; COD 00-210-8027) i minerala arojadita ( $\text{AlCaFe}_{10,54}\text{K}_{0,9}\text{Mg}_{2,46}\text{Na}_{4,86}\text{O}_{50}\text{P}_{12}$ ; COD 00-901-4939). Kompleksna struktura arojadita ukazuje na prisustvo alkalnih i zemnoalkalnih metala, što se vezuje za sastav početnog mulja. Proces HTC doprinosi njihovom koncentrisanju u HC. Dobijene mineralne faze su u saglasnosti sa prethodno objavljenim radovima [6, 13].



**Slika 2.** FTIR spektar



**Slika 3.** Difraktogram X-zraka

U nedavno objavljenom preglednom radu autora Tasca i sar. [1] sumirane su moguće primene HC dobijenog iz mulja sa PPOV, gde se izdvajaju: (1) proizvodnja energije – poželjno je proizvesti HC visokog udela C i niskog sadržaja pepela jer bi time materijal imao isplativu visoku grejnu vrednost (eng. high heating value); zatim (2) primena u poljoprivredi – zbog poroznosti i odgovarajućih odnosa O:C i H:C moguća je sekvestracija  $\text{CO}_2$  u zemljištu, a takođe zbog prisustva različitih makronutrijenata (P, N, Ca, Mg) HC se može primeniti kao sporootpuštajuće đubrivo uz dodatno ispitivanje uticaja teških metala prisutnih u strukturi HC na biotu; i (3) primena u tretmanu voda – zbog prisustva kiseoničnih funkcionalnih grupa i poroznosti površine HC ispitivana je njihova primena u adsorpcionim procesima različitih polutanata, dodatno prisustvo visokih koncentracija prelaznih metala (Fe, Al) ostavljaju mogućnost primene i u oksidacionim procesima uklanjanja teško degradabilnih kontaminanata.

## Zaključak

Cilj ovog rada je određivanje strukturnih karakteristika hidrouglja proizvedenog procesom hidrotermalne karbonizacije mulja sa postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda. Izvršeno je određivanje sadržaja vlage i pepela, pseudo-ukupnog sadržaja metala, specifične površine i poroznosti, prisutnost funkcionalnih grupa i mineralnog sastava. Različitim tehnikama je potvrđeno prisustvo pepela u HC, odnosno minerala kvarca, što može uticati na primenu HC kao čvrstog biogoriva. Pored toga, utvrđena je mezoporozna struktura materijala, u čijem sastavu dominira udeo Fe (potom i P i Al), koji je detektovan u vidu minerala hematita na površini HC. Stoga, dalja istraživanja valorizacije ovog materijala bi trebala biti usmerena ka njegovoj oksidativnoj aktivnosti u tretmanima otpadnih voda.

## Zahvalnica



This project has received funding from the *European Union's Horizon Europe research and innovation programme, Horizon Europe - Work Programme 2021-2022 Widening participation and strengthening the European Research Area, HORIZON-WIDERA-2021-ACCESS-02*, under grant agreement N [101060110], SmartWaterTwin

## Literatura

- [1] Tasca, A.L., Puccini, M., Gori, R., Corsi, I., Galletti, A.M.R., & Vitolo, S. (2019). Hydrothermal carbonization of sewage sludge: A critical analysis of process severity, hydrochar properties and environmental implications. *Waste Management*, 93, 1-13.
- [2] Bagheri, M., Bauer, T., Burgman, L.E., & Wetterlund, E. (2023). Fifty years of sewage sludge management research: mapping researchers' motivation and concerns. *Journal of Environmental Management*, 325, 116412.
- [3] Laghari, A.A., Leghari, A., Kumar, A., Kumari, L., Rizwan, M., Abro, Q-u-a., Ali, M.K., Shen, Y., & Guo, Q. (2025) A parametric study of particle size influence on sewage sludge-derived hydrochar and coal co-gasification: Reactivity and carbon conversion analysis. *Biomass and Bioenergy*, 196, 107715.
- [4] Canencio, K.N.P., Montañó, M.E.A., Giona, R.M., & Bail, A. (2025). Impact of key parameters on the hydrothermal carbonization process of sewage sludge: A systemic review. *Environmental Engineering Research*, 30(1), 240247.
- [5] Xu, Z-X., Ma, X-Q., Zhou, J., Duan, P-G., Zhou, W-Y., & Ahmad, A. (2022) The influence of key reactions during hydrothermal carbonization of sewage sludge on aqueous phase properties: A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 167, 105678.
- [6] Nahar, K., Marzbali, M.H., Hakeem, I.G., Sharma, A., Chiang, K., Surapaneni, A., Gupta, R., Ball, A., & Shah, K. (2025) Hydrothermal processing of primary, waste-activated, and digested sewage sludge: Products characterisation, fate of heavy metals and nutrients, and process integration. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 145, 519-533.
- [7] Boniardi, G., Sessolo, L., Gelmi, E, Turolla, A., & Canziani, R. (2024) Targeting phosphorus recovery from sewage sludge while preventing contaminant spread via combined hydrothermal carbonization and wet chemical extraction. *Separation and Purification technology*, 339, 126620.
- [8] SRPS EN 12880:2007 Characterization of sludges – Determination of dry residue and water content.
- [9] SRPS EN 12879:2007 Characterization of sludges – Determination of the loss on ignition of dry mass.
- [10] EPA 3051a Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils
- [11] Zhang, T., & Wang, Q. (2025) A novel hydrochar production from corn stover and sewage sludge: Synergetic co-hydrothermal carbonization understandings through machine learning and modeling. *Renewable Energy*, 244, 122628.
- [12] Tong, Y., Liu, W., Wang, Z., Liu J., & Zhou, J. (2025) Method for preparing high-purity struvite by extracting nitrogen and phosphorus from sewage sludge using a coupled process of hydrothermal carbonization and oxalic acid leaching. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 43, 101885.
- [13] Wang, C., Zhou, H., Wu, C., Sun, W., Sun, X., & He, C. (2025) Phosphorus recovery from sewage sludge-derived hydrochar: Balancing phosphorus recovery, heavy metal concomitant leaching and residual hydrochar utilization. *Journal of Cleaner Production*, 491, 144756.
- [14] Allothman, Z.A. (2012) A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Materials*, 5, 2874-2902.
- [15] Wilk, M., Czerwińska, K., Śliz, M., & Imbierowicz, M. (2023) Hydrothermal carbonization of sewage sludge: Hydrochar properties and processing water treatment by distillation and wet oxidation. *Energy Reports*, 9, 39-58.

## POTENCIJAL PRERAĐENIH OSTATAKA DRVETA KESTENA IZ PROIZOVDNJE TANINA KAO BIOSORBENTA ZA UKLANJANJE JONA HROMA

Teodora Subić, Dragana Lukić, Vesna Vasić, Marina Šćiban, Jelena Prodanović

Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad, Bul. cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija [subic.99.19.b@uns.ac.rs](mailto:subic.99.19.b@uns.ac.rs)

### Izvod

Skoro svi bološki materijali imaju određeni afinitet prema jonim metala, pa su tako vrste biomase koja se može potencijalno koristiti za biosorpciju brojne. U ovom radu, ispitan je potencijal primene ostataka drveta kestena nakon ekstrakcije tanina (DK) kao moguća zamena konvencionalnim adsorbentima za adsorpciju Cr(VI) jona iz vode i upoređen sa komercijalnim aktivnim ugljem u prahu (AU). Parametri adsorpcionih izotermi određeni su nelinearnom metodom regresije. Za određivanje najboljeg modela korišćen je koeficijent determinacije ( $R^2$ ). Najbolji model koji objašnjava adsorpciju Cr(VI) jona na drvetu kestena je Langmuir-ova izoterma ( $R^2 = 0,9875$ ), a za komercijalni aktivni ugalj najbolje slaganje pokazuje Freundlich-ov model ( $R^2 = 0,9689$ ). Sa adsorpcionim kapacitetom od 191,64 mg/g, DK je pokazao potencijal za primenu u adsorpciji jona teških metala iz otpadnih voda. U cilju poboljšanja efikasnosti i kapaciteta procesa adsorpcije potrebno je izvršiti dalja ispitivanja za primenu DK kao adsorbenta.

**Ključne reči:** adsorpcija, adsorpcione izoterme, teški metali, hrom, biosorbenti

### Uvod

Vode kontaminirane teškim metalima predstavljaju jedan od najvećih ekoloških problema današnjice. Konvencionalne metode uklanjanja jona teških metala iz vode podrazumevaju hemijsku precipitaciju, izmenu jona, membransku filtraciju, koagulaciju i flokulaciju, flotaciju, elektrohemijske metode i adsorpciju [1,2]. Kako bi sam proces uklanjanja jona teških metala iz otpadnih voda bio efikasniji i ekonomičniji, poslednjih godina došlo je do razvoja nekih alternativnih metoda. Biosorpcija jona teških metala iz otpadnih voda je proces koji se zasniva na korišćenju materijala biološkog porekla, tzv. biosorbenata. Glavne prednosti ove metode u poređenju sa adsorpcijom na aktivnom uglju je laka dostupnost, dobra efikasnost pri niskim koncentracijama, mogućnost regeneracije i niska cena adsorbenata [3].

Kako bi se dobile informacije o mehanizmu procesa adsorpcije i maksimalnom kapacitetu adsorpcije koriste se različiti modeli adsorpcionih izotermi. Adsorpcione izoterme prikazuju ravnotežne odnose između adsorbenta i adsorbata pri uslovima konstantne temperature i pH [4]. Jednačine izotermi se mogu koristiti u izvornom obliku, koji je nelinearan ili se mogu linearizovati, u cilju lakšeg određivanja parametara i jednostavnije analize podataka. Mnoga istraživanja [4,5,6] pokazuju da je primena nelinearne metode poželjnija jer omogućava ujednačenu raspodelu greške kroz celokupan eksperimentalni opseg podataka.

U ovom radu je ispitana mogućnost primene ostataka drveta kestena nakon ekstrakcije tanina i komercijalnom aktivnog uglja, za uklanjanje Cr(VI) jona iz rastvora. Pri analizi eksperimentalnih podataka u ovom radu korišćena je nelinearna metoda regresije za određivanje parametara i modela izoterme koji najbolje opisuje proces adsorpcije.

## **Eksperimentalni deo**

### ***Adsorbenti***

Kao adsorbenti korišćeni su komercijalni aktivni ugalj u prahu (AU) i ostaci drveta kestena nakon ekstrakcije tanina (DK). Otpad drveta kestena, dobijen je kao ostatak nakon ekstrakcije tanina, iz fabrike za proizvodnju tanina. Nakon sakupljanja, materijal je podvrgnut sušenju na 105 °C, više od 24 časa, nakon čega je sitno mleven i prosejan kako bi se izdvojila veličina čestica manja od 0,25 mm.

### ***Ogled šaržne adsorpcije***

U eksperimentima šaržne adsorpcije primenjivana je model voda poznatih početnih koncentracija jona hroma pripremljena iz soli K<sub>2</sub>CrO<sub>7</sub>, a pH je podešen rastvorom azotne kiseline (1:1) na 2.

Svi ogledi su izvedeni na mehaničkoj tresilici IKA KS 260 mešanjem 0,25 g/l DK i AU sa 100 ml model vode. Koncentracija jona hroma u model vodi varirana je u opsegu 10-700 mg/l, a vreme kontakta je iznosilo 6 h za DK i 24 h za AU. Nakon isteka vremena adsorbent je odvojen filtracijom kroz membrane MN 85/70 BF sa otvorima pora 0,45 µm. Preostala koncentracija jona hroma u filtratu određena je spektrofotometrijskom metodom na λ = 540 nm [7].

Na osnovu dobijenih podataka izračunata je količina adsorbovanih jona hroma po jedinici mase adsorbenta (q), preko sledeće relacije:

$$q = (C_0 - C) / m$$

gde je:

*q* masa adsorbata po jedinici mase adsorbenta (mg/g),

*C*<sub>0</sub> početna koncentracija jona hroma u vodi (mg/l),

*C* koncentracija jona hroma u rastvoru posle adsorpcije (mg/l),

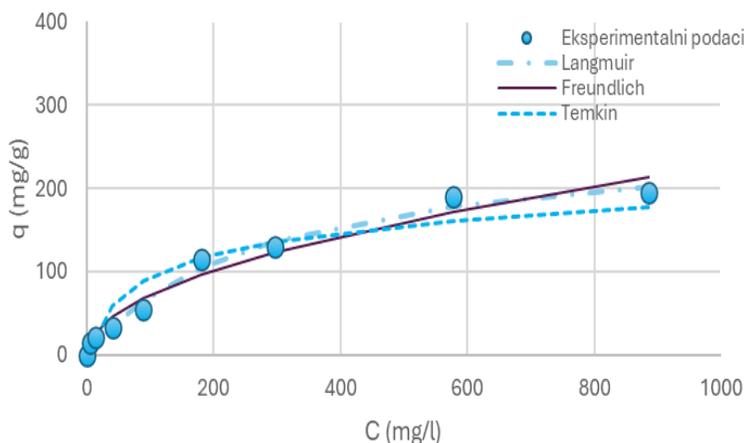
*m* masa dodatog adsorbenta po jedinici zapremine (g/l).

## **Rezultati i diskusija**

U cilju boljeg razumevanja interakcije adsorbent-adsorbat, podaci o šaržnoj adsorpciji su predstavljeni korišćenjem različitih modela izoterme. Modelovanje eksperimentalno dobijenih podataka i određivanje najboljeg modela za sistem je od suštinskog značaja za predviđanje performansi i optimizaciju adsorpcionih sistema [8]. Transformacija nelinearnih jednačina u linearne oblike menja njihovu strukturu greške, može narušiti pretpostavke o varijansi greške i normalnosti standardne metode najmanjih kvadrata [6]. S toga, u ovom radu je korišćena nelinearna regresija za izračunavanje adsorpcionih parametara, kao i modela koji najbolje odgovara eksperimentalnim podacima. U Tabeli 1 prikazani su podaci za parametre adsorpcionih izoterme za adsorpciju Cr(VI) jona na DK i AU.

Na Slikama 1 i 2 prikazani su eksperimentalni podaci i krive izoterme primenom metode adsorpciju i AU.

**Tabela 1.**  
adsorpcionih adsorpciju Cr(VI)



2 prikazani su eksperimentalni adsorpcionih dobijene nelinearne regresije za Cr(VI) jona na DK

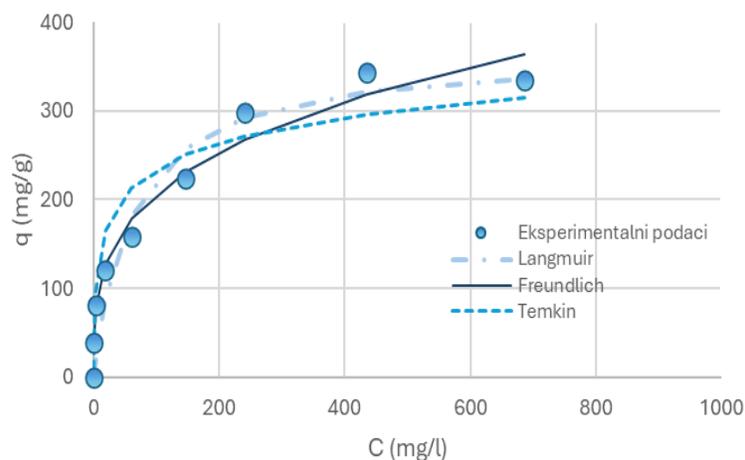
Parametri izoterme za jona na DK i AU

Model	Jednačina	Ref.	Parametar	Adsorbent	
				DK	AU
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C}{1 + K_L C}$	[9]	$q_m$	263,57	366,01
			$K_L$	0,003	0,016
			$R_L$	0,24-0,98	0,07-0,86
			$R^2$	0,9875	0,9366
Freundlich	$q_e = K_F C^{1/n}$	[10]	$K_F$	7,21	53,43
			$1/n$	0,49	0,29
			$R^2$	0,9633	0,9689
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A_T C)$	[11]	$b$	63,31	58,67
			$A_T$	0,11	2,68
			$R^2$	0,9109	0,9137

gde je:  $q_e$  – ravnotežna količina adsorbovanog adsorbata (mg/g),  $q_m$  – maksimum adsorbovanog adsorbata po jedinici mase adsorbenta pri potpuno formiranom monosloju (mg/g),  $K_L$  – parametar afiniteta vezan za entalpiju vezivanja adsorbata (l/mg),  $C$  – ravnotežna koncentracija adsorbata (mg/l),  $K_F$  – parametar koji se odnosi na kapacitet vezivanja adsorbata,  $1/n$  – konstanta koja ukazuje na afinitet adsorbenta prema adsorbata,  $R$  – univerzalna gasna konstanta (J/molK),  $T$  – temperatura (K),  $b$  – Temkinova konstanta adsorpcije vezana za entalpiju procesa,  $A_T$  – ravnotežna konstanta vezivanja koja odgovara maksimumu energije vezivanja (l/g).

Pri određivanju optimalnog modela za opisivanje procesa adsorpcije, važno je proceniti i uporediti funkciju greške, poput koeficijenta determinacije ( $R^2$ ). Iz Tabele 1 može se videti da vrednost koeficijenta determinacije ukazuje da proces adsorpcije Cr(VI) jona na AU najbolje opisuje Freundlich-ova izoterma ( $R^2=0,9689$ ), dok Temkin-ov model ima najlošije slaganje sa eksperimentalnim podacima. Na osnovu ovih rezultata može se pretpostaviti da je površina adsorbensa heterogena, sa adsorpcionim mestima različite adsorpcione energije [10]. Langmuir-ov model najbolje odgovara eksperimentalnim podacima za adsorpciju Cr(VI) jona na DK, gde koeficijent determinacije  $R^2$  iznosi 0,9875. Slaganje rezultata sa Langmuir-ovim modelom pretpostavlja da se joni hroma vezuju formirajući samo jedan sloj na površini adsorbenta i da je ta površina homogena [9]. Ertaş R. i sar. [12] su proučavali adsorpciju Cr (VI) jona na ljusci plodova kestena, pri istim eksperimentalnim uslovima kao i u ovom radu, gde je takođe najbolje slaganje pokazao Langmuir-ov model.

**Slika 1.** Adsorpcione izoterme za adsorpciju Cr(VI) jona na DK



**Slika 2.** Adsorpcione izoterme za adsorpciju Cr(VI) jona na AU

Parametar ravnoteže,  $R_L$  karakterističan za Langmuir-ov model, predstavlja bezdimenzionalni separacioni faktor koji daje uvid u favorizovanost adsorpcije nekog adsorbata nekim adsorbentom. Ukoliko je  $R_L > 1$  adsorpcija je nepovoljna, linearna ( $R_L = 1$ ), povoljna ( $0 < R_L < 1$ ) ili ireverzibilna ako je  $R_L = 0$  [9]. Za oba ispitivana adsorbenta vrednost ovog parametra je između 0 i 1, što ukazuje na povoljnu (favorizovanu) adsorpciju.

Eksperimentalni adsorpcioni kapacitet AU za jone hroma iznosi 344,134 mg/g, dok je za DK nešto niži i iznosi 194,61 mg/g. Vrednosti maksimalnog kapaciteta adsorpcije dobijene računskim putem se razlikuju od eksperimentalnih podataka, što je i očekivano s obzirom na vrednost koeficijenta determinacije, koja je nešto niža od 1. Istraživanje Huong-a i Trang-a [13] pokazalo je da se uklanjanje Cr(VI) jona modifikovanom ljuskom pirinča (4 g/l) bolje opsuje Freundlich-ovom izotomom ( $R^2 = 0,9873$ ) u odnosu na Langmuir-ovu ( $R^2 = 0,9674$ ) prema kojoj je adsorpcioni kapacitet 97 mg/g. Niazi i sar. [14] su u svom radu ispitali adsorpciju Cr(VI) jona na sirovim ljuskama kestena i aktivnom uglju pripremljenom hemijskom aktivacijom ljuski kestena, pomoću  $H_3PO_4$ , u atmosferi azota. Maksimalni kapaciteti adsorpcije iznosili su 4,44 mg/g i 33 mg/g, sledstveno, u opsegu koncentracija 0-75 mg/l i primenjenom dozom of 2 g/l.

Adsorpcija na aktivnom uglju se prema koeficijentu determinacije podjednako dobro opisuje Langmuir-ovim i Freundlich-ovim modelom ( $R^2=0,99$ ). Adsorpcija jona(VI) piljevinom čempresa, korom papaje i smenom avokada se bolje opisuje Freundlich-ovom izotermom, a u opsegu koncentracija 5-50 mg/l uz dozu 1,6 g/l postignuti su kapaciteti adsorpcije od 16, 7 i 10 mg/g, sledstveno [15].

Fizička i hemijska svojstva adsorbenata, uključujući specifičnu površinu i funkcionalne grupe (hidroksilne, karboksilne, amino, estarske, itd.) prisutne na površini adsorbenta, imaju veliki uticaj na efikasnost i mehanizam adsorpcije. Poznato je da aktivni ugljevi imaju veću specifičnu površinu (500-1500 m<sup>2</sup>/g) u poređenju sa biosorbentima [10], poput izluženih rezanaca šećerne repe (0,6-0,9 m<sup>2</sup>/g) [16] i stabljike maline (1,02-1,61 m<sup>2</sup>/g) [17], pa su zbog toga veći efikasnost i kapacitet adsorpcije jona hroma na AU.

## Zaključak

Ravnoteža adsorpcije Cr (VI) jona na DK i AU je predstavljena korišćenjem adsorpcionih modela sa dva parametra. Dobijeni rezultati pokazuju da se proces adsorpcije na DK odvija po Langmuir-ovom modelu, a na AU najbolje slaganje pokazuje Freundlich-ov model. Kapacitet adsorpcije primenom AU (344,134 mg/g) je značajno veći od kapaciteta prilikom uklanjanja Cr(VI) jona na DK (194,61 mg/g). Iako se AU pokazao kao bolji adsorbent u odnosu na DK, rezultati prikazani u ovom radu potvrđuju potencijal ovog otpadnog materijala kao pristupačnog biosorbenta za uklanjanje jona šetivalentnog hroma iz vode. Međutim, potrebna su dalja ispitivanja i dodatne modifikacije biosorbenta DK, kako bi se sam proces adsorpcije poboljšao.

## Literatura

- [1] Bayuo, J. (2021). An extensive review on chromium (VI) removal using natural and agricultural wastes materials as alternative biosorbents. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 19(1), 1193–1207.
- [2] Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials*, 390, 122156.
- [3] Madefa, M., & Skuza, M. (2021). Towards a Circular Economy: Analysis of the Use of Biowaste as Biosorbent for the Removal of Heavy Metals. *Energies*, 14(17), 5427.
- [4] Parimal, S., Prasad, M., Bhaskar, U. (2009). Prediction of equilibrium sorption isotherm: Comparison of linear and nonlinear methods. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 2882-2888.
- [5] Nebaghe, K. C., El Boundati, Y., Ziat, K., Naji, A., Rghioui, L., Saidi, M. (2016). Comparison of linear and non-linear method for determination of optimum equilibrium isotherm for adsorption of copper(II) onto treated Martil sand. *Fluid Phase Equilibria*, 430, 188-194.
- [6] Brdar, M. M., Takači, A. A., Šćiban, M. B., Rakić, D. Z. (2012). Isotherms for the adsorption of Cu(II) onto lignin: Comparison of linear and non-linear methods. *Hemijska Industrija*, 66(4), 497–503.
- [7] Rand M.C., Greenberg A.E., Taras M.J., (1989). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, Washington DC.
- [8] Chen, X. (2015). Modeling of experimental adsorption isotherm data. *Information*, 6(1), 14–22.
- [9] Foo, K.Y., & Hameed, B.H. (2010) Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156, 2–10.
- [10] Šćiban M. (2013). Biosorpcija teških metala iz vode. Monografija. Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
- [11] Ho, Y.S., Porter, J.F., McKay, G. (2002) Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: Copper, nickel and lead single component systems. *Water, Air, and Soil Pollution* 141(1), 1-33.

- [12] Ertaş R. & Öztürk N. (2013). Removal of Cr(VI) from aqueous solution onto chestnut shell: application of full factorial design and equilibrium studies. *Desalination and Water Treatment*, 51(13–15), 2909–2914.
- [13] Huong, T. T., & Trang, T. Y. D. (2023). Utilization of agricultural waste: A case study of modified rice husk with sorbic acid to remove hexavalent chromium Cr<sup>6+</sup> from aqueous water. *Environment and Ecology Research*, 11(2), 313–327.
- [14] Niazi, L., Lashanizadegan, A., Sharififard, H. (2018). Chestnut oak shells activated carbon: Preparation, characterization and application for Cr(VI) removal from dilute aqueous solutions. *Journal of Cleaner Production*, 185, 554–561.
- [15] Mekonnen, E., Yitbarek, M., Soreta, T. R. (2015). Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of Cr(VI) onto some selected local adsorbents. *South African Journal of Chemistry*, 68, 45–52.
- [16] Kukić D. (2016). Biosorpcija jona teških metala iz vode izluženim rezancima šećerne repe. Doktorska disertacija. Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
- [17] Kukić, D., Ivanovska, A., Vasić, V., Lađarević, J., Kostić, M., & Šćiban, M. (2024). The overlooked potential of raspberry canes: from waste to an efficient low-cost biosorbent for Cr(VI) ions. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14, 4605-4619.

## PREGLED METODA EKSTRAKCIJE EKSTRA POLIMERNIH SUPSTANCI IZ MULJA I NJIHOVA DALJA PRIMENA

Dragana Žmukić, Anita Leovac Maćerak, Nataša Duduković, Nataša Slijepčević, Dragana Tomašević Pilipović, Aleksandra Kulić Mandić, Đurđa Kerkez

*Univerzitet u Novom Sad, Prirodno-Matematički fakultet, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Novi Sad, Srbija  
e-mail: dragana.zmukic@dh.uns.ac.rs*

### Izvod

Mulj nastao na postrojenjima za prečišćavanje otpadnih voda predstavlja pogodan resurs za dobijanje biopolimera koji pronalaze svoju primenu u industriji omogućavajući primenu koncepta cirkularne ekonomije. Posebna pažnja je usmerena na ekstrakciju ekstrapolimernih susptanci (EPS) koje nastaju kao proizvod mikrobiološkog delovanja bakterija iz mulja. Osnovnu strukturu EPS čine polisaharidi, proteini, huminske susptance i lipidi. EPS imaju sposobnost formiranja hidrogelova što ih svrstava u potencijalne biomaterijale. Metode ekstrakcije EPS se mogu podeliti na fizičke (centrifugiranje, zagrevanje, ultrazvuk, mikrotalasi), hemijske, (upotreba kiselina i baza), i biološke metode (enzimi) kao i kombinovane metode. Svojstva dobijenih biopolimera zavise od metoda ekstrakcije, što predstavlja dodatni izazov. U ovom radu dat je pregled metoda ekstrakcije sa kritičkim osvrtom, kao i potencijalna primena EPS.

**Ključne reči:** mulj, eksta polimerne susptsance, ekstrakcija

### Uvod

Mulj nastao na postrojenjima za prečišćavanje otpadnih voda je organski suspstrat koji može sadržati patogene, bakterije, teške metale i druge štetne komponente. Nekontrolisano odlaganje mulja može biti štetno po zdravlje ljudi i životnu sredinu, a takođe i veoma neisplativo u pogledu ekonomskih troškova na samom postrojenju. Međutim, mulj može poslužiti kao pogodna sirovina za dobijanje proizvoda koji mogu imati primenu u poljoprivredi i industriji. Jedna od korisnih komponenti iz mulja su ekstra polimerne susptance (EPS) koje luče bakterijski konzorcijumi tokom metabolizma. Ekstra polimerne susptance se sastoje od mešavine proteina, polisaharida, lipida, huminskih kiselina i dezoksiribonukleinskih kiselina (DNK). Prema vezivnoj sposobnosti mogu se podeliti na tri sloja: rastvorljivi EPS (SB-EPS), slabo vezani EPS (LB-EPS) i čvrsto vezani EPS (TB-EPS) koji je odgovoran za čvrstu polimernu strukturu EPS. EPS doprinosi početnoj agregaciji mikrobnih ćelija vršeći različite funkcije bio-agregata kao što je održavanje mehaničkih i strukturnih sposobnosti. Posebna pogodnost kod EPS jeste mogućnost formiranja hidrogelova. Hidrogelovi predstavljaju umrežene 3D strukture sastavljene od hidrofinskih polimernih lanaca specifičnih fizičko-hemijskih svojstava (bubrenje, hemijska i mehanička stabilnost, biokompatibilnost, netoksičnost) Kako bi se na adekvatan način ekstrahovale EPS iz mulja, potrebno je odabrati metodu ekstrakcije koja neće dovesti do ćelijske lize i narušavanja strukture EPS. Metode ekstrakcije se mogu podeliti na fizičke, hemijske i biološke. Fizičke metode podrazumevaju centrifugiranje, ultrazvuk, mikrotalase i zagrevanje. Hemijske metode se mogu podeliti na alkalne i kisele u zavisnosti da li se kao reagensi koriste kiseline ili baze. Biološka ekstrakcija uključuje primenu enzima [1], ali se

ređe koristi u odnosu na prethodne dve metode. Postupak ekstrakcije u mnogome može da utiče na strukturu EPS i njegove karakteristike što dalje ima uticaja i na samu primenu. Ekstra polimerne supstance mogu da se primenjuju u industrijske svrhe kao hidrogelovi, biosorbenti, u građevinskoj industriji za učvršćavanje cementa i inhibitori plamena. U ovom radu, izvršen je pregled literature koji se odnosi na metode ekstrakcije EPS iz mulja, kao i korelaciju odabranih metoda i karakteristika dobijenih biopolimera.

## **Eksperimentalni deo**

Ekstra polimerne supstance kao što je već ranije rečeno se mogu ekstrahovati fizičkim, hemijskim, biološkim postupcima i kombinovanim metodama. Svaka od metoda može uticati na prinos EPS i njihove karakteristike.

Od fizičkih metoda centrifugiranje je jedna od najkorištenijih zbog svoje jednostavnosti i sposobnosti da ne izazove lizu ćelija.

Metodom toplotne ekstrakcije moguće je ekstrahovati LB-EPS i TB-EPS iz aktivnog mulja. Temperature na kojima se vrše ekstrakcije se kreću u opsegu od 80-100°C [2,3].

Jedna od fizičkih metoda ekstrakcije je primena ultrazvuka. Ovom metodom je moguće iz aktivnog mulja ekstrahovati LB-EPS sloj centrifugiranjem, dok se TB-EPS sloj ekstrahuje centrifugiranjem i ultrazvučnom obradom [4]. Ultrazvučni tretman se može primeniti sa dodatkom surfaktanta (tenzida) u cilju unapređenja ekstrakcije.

Primena mikrotalasa u ekstrakciji EPS podrazumeva izlaganje mulja mikrotalasima, u radu u kom su ekstrahovani polisaharidi iz mulja primenjeni su mikrotalasi 50-200 W [5]. Prilikom ekstrakcije EPS, ispitivani su i uslovi od 900 W sa vremenom od 150 sekundi [6]. Hemijski tretman ekstrakcije podrazumeva primenu hemijskih reagenasa. Jedan od često korištenih ekstrakcionih sredstava je etilendiamintetrasirćetna kiselina (EDTA). U radu Bouvren i sar., [7] ispitana je efikasnost ekstrakcije egzopolimernih supstanci primenom EDTA, gde se metoda centrifugiranja koristila kao kontrola. Jedna od pogodnosti primene EDTA ogleda se u sposobnosti da ne dovodi do lize ćelija. Problem korištenja EDTA jeste pojava rezidua koje potencijalno mogu da kontaminiraju ekstrakciju. Pored EDTA, mogu se koristiti i katjon izmenjivačke smole čiji je osnovni mehanizam delovanja razmena katjona. Od baznih tretmana najčešće se primenjuju natrijum hidroksid i natrijum karbonat. Alkalni tretman se primenjuje u cilju odvajanja kiselih grupa EPS [1].

Biološki tretman ekstrakcije predstavlja upotrebu enzima. U poređenju sa fizičkim i hemijskim metodama, enzimi mogu samo da ubrzaju uništavanje flokula mulja, ali i da ubrzaju rastvaranje velikih čestica organske materije. Ekstracelularni enzimi se mogu podeliti na enzime koji su u slobodnom stanju i enzime koji vezuju ćeliju. Kako bi se povećao sadržaj rastvorljivih proteina i polisaharida u mulju, vrši se predtretman dodatka enzima kao što su neutralna proteaza i alfa amilaza, a nakon toga se vrši ekstrakcija ultrazvukom [8]. Svaka od navedenih metoda može biti efikasna, ipak postoje i određena ograničenja. Kako bi se ta ograničenja prevazišla, primenjuju se kombinovane metode ekstrakcije EPS iz mulja. Kako bi se unapredila ekstrakcija mogu se kombinovati fizičke i hemijske metode kao što je na primer upotreba baze i ultrazvuka ili mikrotalasa [6]. Kako bi se utvrdila efikasnost ekstrakcije EPS, ispituje se sadržaj proteina i polisaharida kao i njihov odnos, kao jasan pokazatelj prisustva EPS. U cilju detekcije EPS koriste se analitičke metode kao što je metoda za određivanje proteina, polisaharida i huminskih supstanci (Lowry method) i metoda fenol-sumporne kiseline kao i FT-IR i TGA analiza.

## **Rezultati i diskusija**

Prinosi ekstrakcije i sastav biomaterijala na bazi EPS zavisi od načina ekstrakcije odnosno od fizičkih i hemijskih karakteristika primenjenih metoda i hemikalija. Fizičkim tretmanom se remeti interakcija EPS i drugih komponenti u flokulama mulja, dok se hemijskim tretmanom menja osmotski pritisak u zidovima ćelija što dovodi do stvaranja biopolmera [6].

Centrifugiranje kao jedna od najprimenjivanijih metoda je efikasna u ekstrakciji spoljašnjeg sloja EPS, međutim smatra se neefikasnom za ekstrakciju unutrašnjeg sloja EPS. Međutim njena prednost se ogleda u tome što se ne upotrebljavaju hemikalije i što ne dovodi do ćelijske lize. Ipak, ova metoda zahteva dodatne korake i sinergiju drugih metoda kako bi se unapredila ekstrakcija..

Metoda ekstrakcije zagrevanjem spada u prve primenjivane metode koje se pominju u literaturnim radovima. Na visokim temperaturama, dolazi do disperzije flokula mulja što dovodi do kretanja molekula, ubrzavajući rastvaranje EPS [9]. Temperatura od 80°C se smatra optimalnom kako se ne bi narušila struktura proteina [2]. Ultrazvučna metoda ekstrakcije ima nekoliko prednosti kao što su nizak površinski napon, oštećenja nekovalentnih veza između EPS i ćelija, pojačano rastvaranje polimernih susptanci i oslobađanje intracelularnih polimera izazvano lizom ćelija. Ultrazvuk dezintegriše mulj solubilizacijom EPS. Međutim metoda nije pokazala visoku efikasnost ekstrakcije remeteći flokule mulja, pri čemu se velika količina EPS otpušta u tečnu fazu, što je dovelo do povećanja sadržaja rastvorljivih proteina [4]. Upotreba ultrazvuka sa surfaktantom može unaprediti ekstrakciju. Surfaktanti su površinski aktivne materije koje mogu da pospeše rastvaranje ekstrapolimernih susptanci [10], takodje njihovo dejstvo nije toksično. Ipak upotreba ultrazvuka na velikim skalama nije isplativa, što značajno ograničava metodu. Mikrotalasi kao i ultrazvuk zahtevaju potrošnju velike količine energije.

Hemijski tretmani u određenoj meri mogu biti efikasniji u odnosu na fizičke.

Upotreba EDTA dovodi do uklanjanja naelektrisanih dvovalentnih katjona unakrsno povezujući jedinjenja u EPS matricu [9]. Ipak, prilikom hemijskih tretmana potrebno je pronaći adekvatne zamene za hemikalije čija upotreba može biti štetna.

Biološki tretman gde su korišteni enzimi neutralne proteaze i alfa amilaze, nakon ekstrakcije ultrazvukom utvrđeno je povećanje proteina i polisaharida [8].

Kako bi se prevazišla ograničenja metoda, pogodne su kombinacije fizičkih i hemijskih metoda ekstrakcije. U prilog tome govori i rad Le i sar., [6] gde su ispitane fizičke metode, alkalna ekstrakcija (natrijum hidrokid i natrijum karbonat), kao i njihova kombinacija. Rezultati ovog istraživanja su pokazali da je prinos dobijenog EPS bio najviši prilikom primene natrijum hidroksida i zagrevanja. Takođe, sadržaj proteina je bio najviši primenom ove metode. Polisaharidi i huminske supstance se nalaze u spoljašnjoj strukturi EPS, najviši sadržaj polisaharida zabeležen je upotrebom ultrazvučnog signala a huminskih susptanci upotrebom natrijum karbonata. Odnos polisaharida i proteina kao jedan od parametara koji je praćen, bio je najviši pri upotrebi natrijum hidroksida i zagrevanja. Pokazatelj mogućnosti dalje upotrebe biopolimera su njihova termička svojstva. U poboljšanju termičkih svojstava važnu ulogu ima sadržaj proteina i huminskih supstanci što je u sprezi za metodom ekstrakcije.

U zavisnosti od metode ekstrakcije, dobijeni biopolimeri mogu pronaći svoju primenu u industriji. Ekstraćelijski polimeri slični alginatu (eng. ALE) koji se dobijaju od granulovanog mulja imaju potencijal primene hidrogelova. ALE formira hidrogelove sa rastvorom dvovalentnih katjona ( $\text{CaCl}_2$ ) na pH 4.5. Jedna od mogućnosti je njihova upotreba u

industriji papira za premazivanje u cilju povećanja vodootpornosti kao i u mnoge druge industrijske svrhe.

EPS dobijen iz aerobno granulovanog mulja primenjuje se za poboljšanje očvršćavanja cementa. Održavanje površine cementa vlažnom, sprečava pucanje cementa usled sušenja. Upotreba EPS u građevinskoj industriji je jedan od koraka ka uspostavljanju ekološke održivosti u ovom sektoru.

EPS se može koristiti kao biosorbentni materijal, s obzirom da poseduje sposobnost sprečavanja prodora toksičnih susptanci koje ulaze u ćelije bakterija.

Halogeni usporivači plamena koji se komercijalno koriste mogu biti veoma štetni po zdravlje ljudi zbog mogućnosti nastanka dioksina i furana. Biopolimeri kao što su proteini, celuloza i hitin pokazali su se kao mogući inhibitori plamena stvarajući zaštitni sloj ugljenika. U istraživanjima koja su ispitivala mogućnost primene EPS kao inhibitora plamena, lanena tkanina presvučena ekstra polimernim supstancama koje su dobijene iz aerobno granulovanog mulja pokazala se efikasno [11].

## Zaključak

Pregledom različitih metoda ekstrakcije ekstrapolimernih susptanci iz mulja može se zaključiti da je odabir metode veoma osetljiv korak. Metoda ekstrakcije ne sme da naruši strukturu polimera osiguravajući što veći prinos biopolimera odgovarajućih karakteristika. Jedan veoma važan parametar je i ekološka prihvatljivost metode. Potrebno je pronaći optimalne uslove u kojima bi se efikasno esktrahovali EPS uz korištenje manje invazivnih hemikalija, što predstavlja dodatni izazov. Do sada, sprega više metoda kao što su upotreba baza i fizičkih tretmana pokazala se kao efikasna. Ipak, potrebno je dodatno istražiti sve mogućnosti u pogledu strukture EPS kao i mehanizme interakcija EPS sa drugim komponentama kako bi se postojeće metode unapredile što bi trebalo da bude zadatak budućih istraživanja.

## Literatura

- [1] Hu, T., Chen, X., Zhao, W., HE, S., Feng, L., Zhao, Q. (2024). To what content the chemical characteristics of sludge extracellular polymeric substances affect anaerobic digestion efficiency: A review, *Chem Eng J.*, 498, 155490.
- [2] Goodwin, J.A.S., Forster, C.F. (1985). A further examination into the composition of activated sludge surfaces in relation to their settlement characteristics. *Water Res.* 19, 527–533.
- [3] Li, X.Y., Yang, S.F. (2007). Influence of loosely bound extracellular polymeric substances (EPS) on the flocculation, sedimentation and dewaterability of activated sludge, *Water Res.* 41, 1022-1030.
- [4] Ruiz-Hernando, M., Vinardell, S., Labanda, J., Llorens, J., (2022). Effect of ultrasonication on waste activated sludge rheological properties and process economics. *Water Res.* 208, 117855.
- [5] Liu, J., Zhang, Z., Deng, Y., Chen, G. (2024). Effect of extraction method on the structure and bioactivity of polysaccharides from activated sludge, *Water Res.* 253, 121196.
- [6] Le, T.M., Lin, Y., Zhuang, W.Q., Jayaraman, K., Kim, N.K. (2025). Effects of extraction methods on the thermal stability of extracellular polymeric substances-based biomaterials from waste water sludge, *Environ Sci Technol.* 59, 4165-4177.
- [7] Bourven, I., Costa, G., Guibaud, G. (2012). Qualitative characterization of the protein fraction of exopolymeric substances (EPS) extracted with EDTA from sludge, *Bioresour Technol.* 104, 486-496.
- [8] Wang, W., Wang, L., Gao, X., Yang, T., LI, R. (2018). Distribution Characteristics of Extracellular Polymeric Substance Extracted from Dewatered Sludge Treated with Enzymes and Thermal Pressure, *Waste Biomass Valor.* 9, 1523-1533.
- [9] Ou, B., Hu, X., Yu, W., Meng, F., Li, W., Liang, S., Yuan, S., Duan, H., Hou, H., Xiao, K. (2025). Critical evaluation of extracellular polymeric substances extraction methods: Extraction efficiency, molecular characteristics, and heavy metals binding properties, *Sci Total Environ.* 959, 178345.

- [10] Cao, D.Q., Tian, F., Wang, X., Zhang, W.Y., Hao, X.D., Wang, Q.H. (2021). Recovery of polymeric substances from excess sludge: Surfactant-enhanced ultrasonic extraction and properties analysis, *Chemosphere*, 283, 131181.
- [11] Feng, C., Lotti, T., Canziani, R., Lin, Y., Tagliabue, C., Malpei, F. (2021). Extracellular biopolymers recovered as raw biomaterials from waste granular sludge and potential applications: A critical review, *Sci Total Environ.* 753, 142051.

## Zahvalnica



This project has received funding from the *European Union's Horizon Europe research and innovation programme, Horizon Europe - Work Programme 2021-2022 Widening participation and strengthenin the European Research Area, HORIZON-WIDERA-2021-ACCESS-02*, under grant agreement N [101060110], SmartWaterTwin

## ELEKTROLITIČKO IZDVAJANJE VODONIKA NA HIDROTERMALNO SINTETISANOM MOLIBDEN-DISULFIDU MODIFIKOVANOM OZRAČIVANJEM JONSKIM SNOPOVIMA SREDNJIH ENERGIJA I MEHANOHEMIJSKIM POSTUPKOM

Jelena Rmuš Mravik, Sandra Kurko

*Institut za nuklearne nauke „Vinča“ - Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju,  
Univerzitet u Beogradu, Mike Petrovića Alasa 12-14, 11 351 Beograd, Srbija,  
[jelenarmus@vin.bg.ac.rs](mailto:jelenarmus@vin.bg.ac.rs)*

### Izvod

U cilju smanjenja emisije gasova staklene bašte i upotrebe obnovljivih izvora energije, potrebno je razviti efikasne katalizatore za elektrohemijsku reakciju izdvajanja vodonika, koji ne sadrže plemenite metale. Molibden-disulfid je povoljan materijal usled visoke katalitičke aktivnosti, niske cene i slojevite strukture koja obezbeđuje veliki broj ivica i defekata koji služe kao aktivna mesta. Međutim glavni nedostatak je slaba električna provodljivost i katalitički inertna bazalna ravan. Kako bi se poboljšala katalitička svojstava, hidrotermalno sintetisani molibden-disulfid modifikovan je ozračivanjem jonskim snopovima i mehanohemijskim postupkom. Ispitan je uticaj vrste jona, energije i fluensa na promene u katalitičkoj aktivnosti materijala. Rezultati su pokazali da modifikacija jonskim snopovima poboljšava katalitičku aktivnost, balansirajući količinu defekata i provodljivost. Takođe, i mehanohemijska modifikacija je izazvala promene u fizičkohemijskim svojstvima koje su dovele do povećanja katalitičke aktivnosti. Osim toga omogućena je i jednostavna primena kompozita sa različitim materijalima. Rezultati su pokazali da dodatak nanopločica bizmut-selenida, koji kao topološki izolator pokazuje površinsku provodljivost, dovodi do smanjenja otpornosti pri prenosu naelektrisanja i povećanja katalitičke aktivnosti materijala, dok dodatak grafen-oksida nije imao značajan efekat usled njegove amorfizacije.

**Ključne reči:** molibden-disulfid, reakcija izdvajanja vodonika, grafen-oksid, topološki izolatori.

### Uvod

Savremeni način života, sa ubrzanim ekonomskim i tehnološkim razvojem, kao i porastom broja ljudi na planeti, značajno povećava potražnju za električnom energijom. Najzastupljeniji izvor energije još uvek su fosilna goriva. Međutim, ograničeni resursi kao i zagađenje životne sredine koje nastaje upotrebom fosilnih goriva, uslovljavaju potrebu za razvojem strategija koje koriste obnovljive, čiste i održive izvore energije. Zbog mogućnosti masovne proizvodnje i skladištenja, vodonik se izdvojio kao jedan od najperspektivnijih kandidata, kako u čisto vodoničnim sistemima, tako i u hibridnim u kombinaciji sa drugim obnovljivim izvorima energije (kao što su solarna i energija vetra).

Kako bi se odgovorilo na izazove globalnog zagrevanja i smanjenja emisije gasova staklene bašte, neophodno je da proizvodnja vodonika bude što čistiji proces. Vodonik dobijen iz uglja i zemnog gasa, iako još uvek predstavlja dominantan način njegove proizvodnje, smatra se „crnim“ ili „sivim“ iz razloga što se tokom njegovog procesa proizvodnje oslobađaju velike količine gasova ugljen-dioksida (više od 1Gt CO<sub>2</sub> godišnje) i ugljen-monoksida. Sa druge strane, vodonik proizveden procesom elektrolize, korišćenjem

struje dobijene iz obnovljivih izvora energije, predstavlja takozvani „zeleni“ vodonik, jer dolazi samo do oslobađanja vodonika i kiseonika, bez prisustva gasova staklene bašte ili štetnih nusprodukata. Osim toga, potrebno je da proizvodnja „zelenog“ vodonika bude efikasna i ekonomski isplativa. Stoga je potrebno razviti efikasne katalizatore za elektrohemijsku reakciju izdvajanja vodonika koji ne sadrže plemenite metale.

Kao materijal koji ima povoljne karakteristike izdvojio se molibden-disulfid ( $\text{MoS}_2$ ) jer poseduje veliku katalitičku aktivnost, nisku cenu usled velike rasprostranjenosti, kao i slojevitu strukturu koja poseduje veliki broj katalitički aktivnih mesta za reakciju izdvajanja vodonika. Pokazalo se da su katalitički aktivna mesta ivice, različite vrste defekata, kao i nezasićene veze, dok je bazalna ravan katalitički inertna. Kako bi se dobio materijal što boljih svojstava koriste se različite metode sinteze, među kojima se hidrotermalna metoda izdvojila usled lakoće pripreme, mogućnosti podešavanja i dizajna željene morfologije i svojstava materijala, kao i pristupačne cene procesa sinteze i mogućnosti njegovog skaliranja na veće dimenzije.

Međutim glavni nedostatak molibden-disulfida je slaba električna provodljivost i katalitički inertna bazalna ravan. Kako bi se poboljšala katalitička aktivnost molibden-disulfida za reakciju izdvajanja vodonika, razvijaju se različite strategije modifikacije materijala, koje se uglavnom baziraju na povećanju broja aktivnih mesta na površini materijala i/ili na povećanju električne provodljivosti. Ozračivanje jonskim snopovima dovodi do strukturne modifikacije materijala i stvaranja defekata poput šupljina, umetnutih atoma, izmeštanja atoma iz ravnotežnih položaja, zamene mesta atoma i dr., kao i do dopiranja upadnih jona u materijal. Priroda dominantnog tipa nastalih defekata, njihova količina i distribucija po dubini uzorka zavise od parametara ozračivanja. Na osnovu navedenog, može se zaključiti da se ozračivanje jonskim snopovima može koristiti za kontrolisano uvođenje defekata u strukturu koji mogu služiti kao katalitički aktivna mesta za reakciju izdvajanja vodonika [1]. Mehanohemijskom modifikacijom materijala može se prouzrokovati smanjenje veličine čestica, tj. povećanje specifične površine, stvaranje strukturnih promena (nastajanje defekata i pomeraja atoma, cepanje slojeva), amorfizacija i dr. Promene koje će mehanohemijska modifikacija izazvati u materijalu zavise od različitih parametara mlevenja. Osim toga, mehanohemijskim postupkom se veoma jednostavno mogu pripremiti i kompoziti sa različitim provodnim materijalima (poput grafen-oksida i bizmut-selenida) kako bi se poboljšala svojstva katalizatora i pospešila katalitička aktivnost za reakciju izdvajanja vodonika [2].

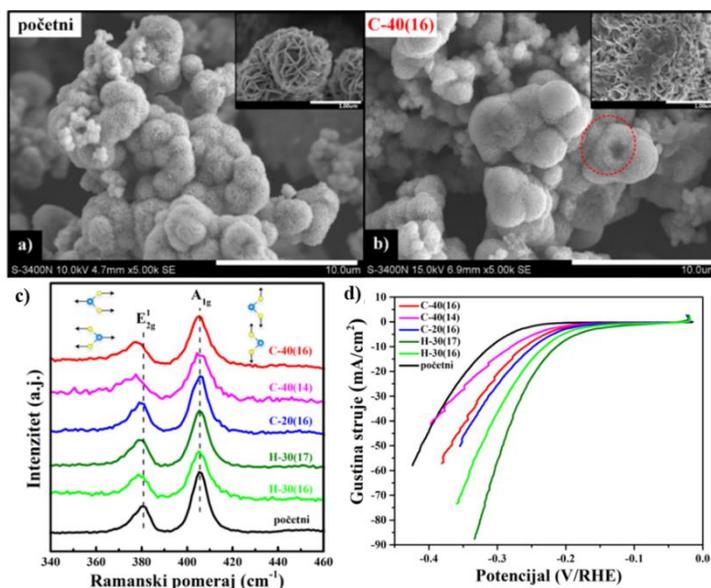
### **Eksperimentalni deo**

Molibden-disulfid i bizmut-selenid ( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) sintetisani su hidrotermalnom metodom, dok je grafen-oksid (GO) sintetisan modifikovanim Hamerovim postupkom. Ozračivanje hidrotermalno sintetisanog  $\text{MoS}_2$  sprovedeno je jonskim snopovima  $\text{C}^{2+}$  jona (energije 20 keV i 40 keV i fluenasa  $5 \times 10^{14}$  i  $10^{16}$  jona/cm<sup>2</sup>) i  $\text{H}^-$  jona (energije 30 keV i fluenasa  $10^{16}$  i  $10^{17}$  jona/cm<sup>2</sup>) u postrojenju za analizu i modifikaciju materijala jonskim snopovima – FAMA, Laboratorije za fiziku, INN Vinča. Mehanohemijska modifikacija uzoraka izvršena je korišćenjem *SPEX Mixer mill 5100* visokoenergetskog mlina. Uzorci su mleveni u čeličnoj posudi, koristeći čeličnu kuglicu mase 1,005 g. U svim eksperimentima korišćen je isti odnos mase kugle prema masi uzorka od 10:1. Čist  $\text{MoS}_2$  mleven je tokom različitih vremenskih perioda od 5, 10, 15 i 20 minuta, dok su kompoziti različitog sastava mleveni 15 minuta. Pripremljeni su kompoziti sa masenim udelom GO od 5, 10 i 20%, dok su u slučaju  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  pripremljeni kompoziti sa masenim udelom  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  od 10 i 20%.

Morfologija uzoraka ispitana je skenirajućom elektronskom mikroskopijom (*Hitachi S-3400 Ni* i *Hitachi SU 8020*). Difraktogrami uzoraka dobijeni su pomoću rendgenskog difraktometra *Rigaku MiniFlex* korišćenjem  $\text{CuK}\alpha_1$  zračenja ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ , napon 40 kV, struja 30 mA). Difraktogrami su snimani u opsegu  $2\theta$  ugla od  $10^\circ - 80^\circ$ , sa korakom od  $0,05^\circ$  i brzinom merenja od  $1^\circ/\text{min}$ . Elektrohemijska karakterizacija uzoraka izvršena je u troelektrodnoj ćeliji korišćenjem potenciostat/galvanostata. Zasićena kalomelska elektroda je korišćena kao referentna, dok je žica od platine korišćena kao pomoćna elektroda. Elektroda od staklastog ugljenika na koju je nanoseno katalitičko mastilo korišćena je kao radna elektroda. Svi eksperimenti su rađeni na sobnoj temperaturi, a kao elektrolit je korišćen rastvor sumporne kiseline, produvan azotom tokom 15 minuta.

## Rezultati i diskusija

Analizom morfologije početnih i ozračenih uzoraka (slika 1a,b), utvrđeno je da prilikom ozračivanja dolazi do stvaranja procepa, udubljenja ili otkidanja delova sfernih struktura nalik cvetovima, pri čemu su efekti nezavisni od vrste korišćenih jona, energije ili fluensa. SRIM proračuni predviđaju stvaranje većeg broja šupljina i manju dubinu prodiranja upadnog snopa pri ozračivanju jonima ugljenika, usled izraženijih gubitaka energije putem nuklearnih interakcija kod ovih jona u odnosu na jone vodonika. Ovi rezultati su potvrđeni analizom Ramanskih spektara (slika 1c), gde je uočeno da uzorci ozračeni jonima ugljenika pokazuju izraženije promene u odnosu na uzorke ozračene vodonikom, što ukazuje na veći stepen strukturne modifikacije pri ozračivanju jonima ugljenika. Pored toga, primećeno je da viši fluensi prouzrokuju manje strukturne promene, nezavisno od vrste korišćenih jona.



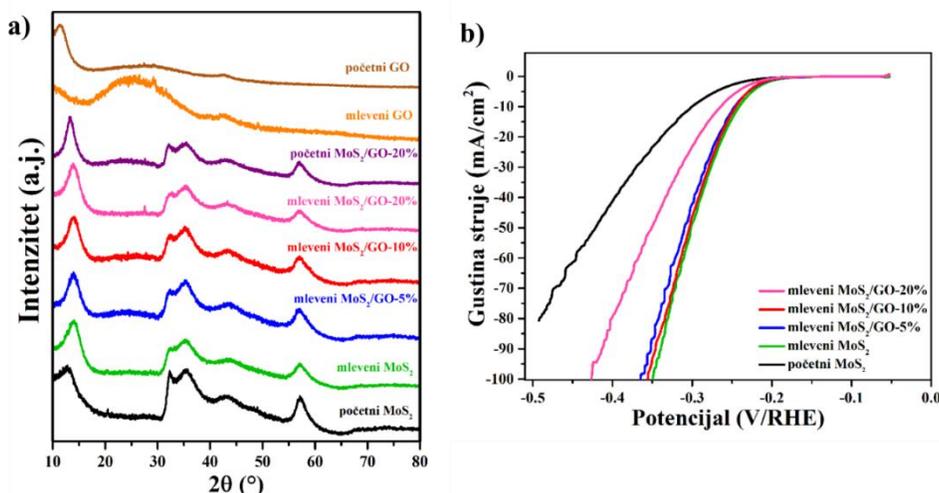
**Slika 1.** a,b) Mikrografije, c) Ramanski spektri, d) Polarizacione krive (90%  $iR_s$ -korekcija) početnog i ozračenih uzoraka  $\text{MoS}_2$

Elektrohemijska merenja pokazala su poboljšanu katalitičku aktivnost materijala nakon ozračivanja jonskim snopovima (slika 1d). Uočeno je smanjenje potencijala potrebnog da se dostigne gustina struje od  $10 \text{ mA/cm}^2$  za oko 100 mV u odnosu na početni uzorak, pri čemu najmanju vrednost ovog potencijala ima uzorak ozračen jonima vodonika sa većim fluensom ( $1 \times 10^{17}$  jona/ $\text{cm}^2$ ). Analiza elektrohemijski aktivne specifične površine ukazala je na povećanje količine katalitički aktivnih mesta kod svih ozračenih uzoraka u odnosu na

početni. Zapaženo je prisustvo većeg broja aktivnih mesta kod uzoraka ozračenih jonima ugljenika, nego kod uzoraka ozračenih jonima vodonika, ukazujući da je osim koncentracije defekata, njihovo prisustvo bliže površinskim slojevima ključno za povećanje elektrohemijski aktivne specifične površine. Međutim, analizom elektrohemijske impedansne spektroskopije uočeno je da uzorci ozračenih jonima ugljenika imaju veće vrednosti otpornosti pri procesu prenosa naelektrisanja u poređenju sa uzorcima ozračenim jonima vodonika, što dovodi do otežane rekombinacije  $H^+$  jona pri izdvajanju  $H_2$  i nešto lošije katalitičke aktivnosti ovih materijala. Kako katalitička aktivnost materijala zavisi od broja aktivnih mesta, kvaliteta odnosno sopstvene katalitičke aktivnosti tih mesta i provodljivosti između ovih mesta, tj. efikasnosti procesa prenosa naelektrisanja, potrebno je postići balans ovih parametara u cilju dobijanja materijala sa najpovoljnijom katalitičkom aktivnošću.

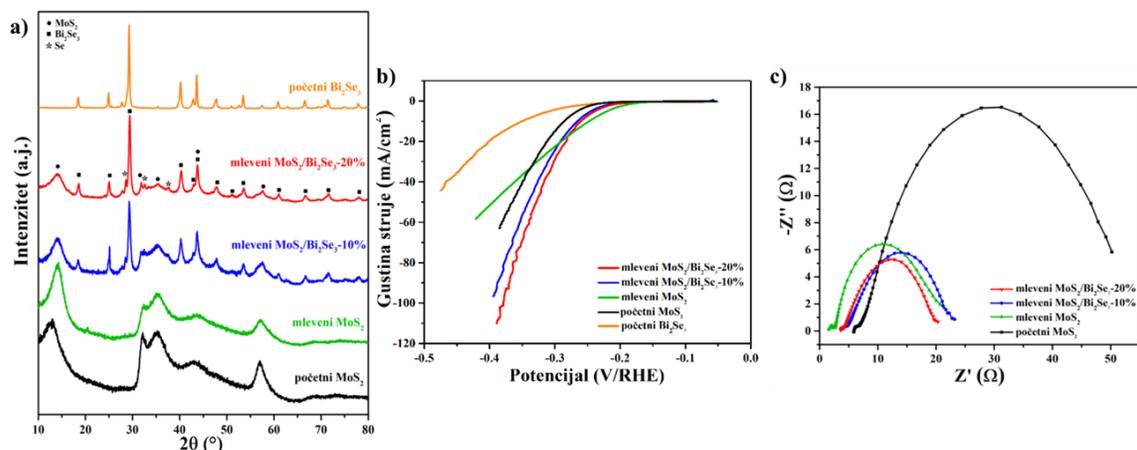
Drugi pristup povećanju katalitičke aktivnosti sintetisanog  $MoS_2$ , uvođenjem promena po čitavoj zapremini materijala, postignut je primenom mehanohemijske modifikacije. Uočeno je da upotrebom visokoenergetskog mlevenja dolazi do potpune promene morfologije početnog materijala, pri čemu su karakteristične sferne strukture nalik cvetovima deformisane i dolazi do njihovog stapanja u veće aglomerate nepravilnih dimenzija i oblika. Rendgenostrukturalna analiza ukazala je na prisustvo neuređenijih struktura i strukturnih defekata u materijalu, nastalih kao posledica visokoenergetskog mlevenja. Mlevenjem čistog  $MoS_2$  ustanovljeno je da je optimalno vreme mlevenja 15 minuta, što je korišćeno za pripremu kompozita.

Morfološka i rendgenostrukturalna analiza mlevenog grafen-oksida pokazala je da pri mlevenju dolazi do amorfizacije i prelaska u amorfni ugljenik (slika 2a). Ove promene rezultuju negativnim uticajem na katalitičku aktivnost kompozita za reakciju izdvajanja vodonika (slika 2b), jer dolazi do povećanja potencijala potrebnog da se dostigne gustina struje od  $10 \text{ mA/cm}^2$  za  $24 \text{ mV}$  kod uzorka sa 20% GO. Dodatno, primećene su manje vrednosti elektrohemijski aktivne specifične površine i iste ili čak veće vrednosti otpornosti pri procesu prenosa naelektrisanja kod mlevenih kompozita sa GO u poređenju sa zasebno mlevenim  $MoS_2$ . Ovakvo ponašanje materijala može biti posledica smanjene količine aktivnih mesta koja potiču od  $MoS_2$ , kao i njihova zaklonjenost relativno velikim slojevima GO, koji poseduju znatno slabiju katalitičku aktivnost za reakciju izdvajanja vodonika. Na osnovu elektrohemijskih merenja može se reći da amorfni ugljenik, dobijen kao produkt mlevenja GO, nema značajnu provodljivost koja bi pospešila performanse materijala.



**Slika 2.** a) Difraktogrami i b) Polarizacione krive (90%  $iR_s$ -korekcija) početnih i mlevenih uzoraka  $MoS_2$ , GO i kompozita sa 5, 10 i 20 mas.% GO

Sa druge strane, mleveni kompoziti sa 10 i 20 mas.% bizmut-selenida pokazuju poboljšanje katalitičkih svojstava. Analize morfologije i prostorne raspodele hemijskih elemenata pokazale su da su nanopločice  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  homogeno raspoređene u mlevenom kompozitu, dok je rendgenostrukturalna analiza pokazala stabilnost faza konstituenata prilikom mlevenja (slika 3a). Elektrohemijska ispitivanja pokazala su smanjenje otpornosti pri prenosu naelektrisanja kod mlevenih kompozita sa različitim udelima  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  i poboljšanu kinetiku reakcije izdvajanja vodonika (slika 3b,c). Kako su, za razliku od GO, nanopločice  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  mnogo manjih dimenzija od  $\text{MoS}_2$ , one ne mogu preklopiti i blokirati aktivna mesta na molibden-disulfidu. Osim toga, prisustvo katalitičke aktivnosti za reakciju izdvajanja vodonika u samom bizmut-selenidu utiče na primećeno blago povećanje elektrohemijski aktivne specifične površine kod mlevenih kompozita sa 20 mas.% aditiva.



**Slika 3.** a) Difraktogrami, b) Polarizacione krive (90%  $iR_s$ -korekcija), c) Najkvistovi dijagrami početnih i mlevenih uzoraka  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  i kompozita sa 10 i 20 mas.%  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

## Zaključak

Primenom jednostavne i jeftine hidrotermalne metode dobijen je molibden-disulfid koji pokazuje značajnu katalitičku aktivnost za reakciju izdvajanja vodonika, uporedivu sa materijalima dobijenim složenijim i manje ekološkim metodama. Dalje poboljšanje aktivnosti postignuto je modifikacijom materijala jonskim snopovima srednjih energija, kao i mehanohemijским postupkom. Ozračivanje jonima vodonika i ugljenika dovelo je do promena u morfologiji i uvođenja defekata u strukturu, što je za posledicu imalo smanjenje otpornosti pri prenosu naelektrisanja i poboljšanje aktivnosti. Pored koncentracije stvorenih defekata, važnu ulogu u elektrohemijskoj aktivnosti igra i distribucija defekata po dubini materijala. Mehanohemijška modifikacija materijala dovodi do izraženijih morfoloških promena po celoj zapremini uzorka, kao i do pojave neuređene strukture i defekata. Pored toga omogućena je i laka priprema kompozita sa provodnim materijalima poput bizmut-selenida, što dodatno pospešuje katalitičku aktivnost.

Osim poboljšane katalitičke aktivnosti za reakciju izdvajanja vodonika, hidrotermalno sintetisani molibden-disulfid, kao i materijali modifikovani korišćenjem oba pristupa pokazali su i izrazito dobru stabilnost pri dugoročnom korišćenju, što je od izuzetne važnosti za komercijalnu primenu katalizatora.

## Literatura

- [1] Rmuš Mravik, J., et al. (2023). Improvement of MoS<sub>2</sub> electrocatalytic activity for hydrogen evolution reaction by ion irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(98), 38676-38685.
- [2] Rmuš, J., et al. (2023). Composites of transition metal dichalcogenides and topological insulators as catalytic materials for HER. *Journal of Energy Storage*, 68, 107719.

## EKSPERIMENTALNO ISTRAŽIVANJE UTICAJA VEGETACIJE NA TEMPERATURU POVRŠINE KROVA

Danka Kostadinović, Marina Jovanović, Vukman Bakić

*Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke Vinča-Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, Mike Petrovića Alasa 12-14, Beograd, dankak@vin.bg.ac.rs*

### Izvod

Poslednjih godina, vegetacionih krovovi sve više dobijaju na značaju od strane arhitekata, urbanista i istraživača zbog ekoloških, ekonomskih i društvenih prednosti koje pružaju. Rad prikazuje rezultate istraživanja uticaja vegetacionog krova sa podlogom od mineralne vune i sedumskim biljkama na ublažavanje efekta urbanog toplotnog ostrva. U toku letnjih dana merene su temperatura površine vegetacionog i konvencionalnog krova školske zgrade u Beogradu, kao i temperatura i relativna vlažnost vazduha iznad oba krova. Rezultati pokazuju da je prosečna temperatura vegetacionog krova za 9 °C manja u poređenju sa konvencionalnim krovom, dok je temperatura vazduha iznad vegetacije za 2 °C manja. Rezultati ovog istraživanja mogu da podstaknu investitore i stanare da primene vegetacione krovove na postojećim i novim zgradama u Srbiji, kao i donošenje regulativa u ovoj oblasti.

**Ključne reči:** vegetacioni krov, urbano toplotno ostrvo, mineralna vuna, sedum.

### Uvod

U gradskim sredinama je temperatura vazduha viša u odnosu na predgrađe i okolinu. Pojava ove temperaturne razlike se naziva "urbano toplotno ostrvo". U gradovima se zbog intenzivne urbanizacije, povećavaju površine pod betonom, asfaltom i drugim veštačkim materijalima tamne boje, dok se površine pod vegetacijom smanjuju. Ovi konvencionalni materijali zbog male vrednosti albeda (oko 0,06) apsorbuju i akumuliraju toplotu tokom dana. Posle zalaska Sunca, uskladištena toplotna energija se emituje i dolazi do zagrevanja spoljašnjeg vazduha. Krovne površine čine 20-25% od ukupnih površina u gradovima [1]. Zbog toga smanjenje temperature površine krovova ima ključnu ulogu u smanjenju efekta urbanog toplotnog ostrva [2]. Zagrevanje zgrada i okolnog vazduha ima za posledicu povećano korišćenje klima uređaja i veću potrošnju energije, što opet dovodi do dodatnog povećanja temperature vazduha i smanjenja efikasnosti ovih uređaja [3]. Vegetacioni krovovi se sve više primenjuju širom sveta zbog brojnih prednosti kao što su: ušteda energije za grejanje i hlađenje zgrada, smanjenje zagađenja i prašine, zadržavanje i prečišćavanje kišnice, povećanje biodiverziteta, itd. [4]. Eksperimentalno istraživanje uticaja vegetacionog krova na temperaturu spoljašnjeg vazduha u vlažnoj suptropskoj klimi Hong Konga [5], pokazalo je da vegetacija može smanjiti dnevnu maksimalnu temperaturu površine krova za 5,2 °C i temperaturu vazduha na visini od 10 cm iznad krova za 0,7 °C. Dve studije [6-7] su pokazale da se efekat hlađenja vegetacije smanjuje sa porastom rastojanja od krova. Studija sprovedena u Holandiji [8] pokazala je da vegetacioni krov sa sedumskim biljkama može smanjiti temperaturu vazduha tokom noći, ali i doprineti povećanju temperature vazduha tokom dana za 0,2 °C. Uticaj vegetacionog krova na efekat urbanog toplotnog ostrva zavisi od izbora biljaka, stepena pokrivenosti vegetacijom, vrste i vlažnosti supstrata za rast biljaka [9-10]. Primena dinamičkih simulacija u programu ENVI-

met pokazala je da se u Beogradu primenom ekstenzivnih vegetacionih krovova može postići smanjenje temperature vazduha do 0,47 °C na nivou pešaka i 0,53 °C na nivou krova [11]. Primenom intenzivnih vegetacionih krovova smanjenje temperature vazduha na nivou pešaka i krova iznosi 1,5 °C i 1,45 °C.

Supstrat je najvažniji element sistema vegetacionog krova čija je uloga da biljka obezbedi hranjive materije i vodu. Uglavnom se koristi kombinacija 20% organskih i 80% neorganskih materija. Tradicionalni supstrat za vegetacioni krov se može zameniti sa slojem hidrofilne mineralne vune. U poređenju sa drugim supstratima, mineralna vuna je manje debljine, manje težine i zadržava više vode. Vegetacioni krov sa supstratom od minerane vune je dobro rešenje za sanaciju krovova postojećih zgrada, koje imaju ograničen kapacitet nosivosti. Uprkos tome, u literaturi nedostaju eksperimentalni podaci o njihovim potencijalnim prednostima što predstavlja prepreku za investitore i stanare u primeni ove vrste vegetacionog krova.

U Srbiji, postoji mali broj vegetacionih krovova i nedostatak istraživanja, standarda i regulativa u ovoj oblasti. Istraživanje predstavljeno u ovom radu ima za cilj da utvrdi efikasnost vegetacionog krova sa mineralnom vunom u smanjenju uticaja efekta urbanog toplotnog ostrva kroz poređenje temperature krova sa vegetacijom i temperature konvencionalnog krova tokom letnjih dana. Sagledan je i uticaj sloja vegetacije na temperaturu i relativnu vlažnost vazduha iznad krova zgrade. U radu je ispitivan vegetacioni krov sa kamenom mineralnom vunom najnovije generacije napravljene mehaničkim upređanjem čistih vlakana vune bez dodavanja aditiva (fenol, formadehil) koji su štetni za životnu sredinu.

## **Eksperiment**

Eksperimentalno istraživanje je sprovedeno na školskoj zgradi u urbanom delu Beograda na opštini Novi Beograd. Prema Kepen-Gajgerovoj klimatskoj klasifikaciji [12], Beograd ima vlažni subtropski tip klime (Cfa), koji karakterišu topla leta. Beograd je umereno sunčan sa 2.112 sunčanih sati godišnje. Jul je najtopliji mesec sa prosečnom temperaturom od 23 °C. Beograd je za 1 °C do 1,7 °C topliji od okoline [13]. Opština Novi Beograd je druga opština po broju stanovnika u Srbiji na kojoj živi veliki broj starije populacije. Ovaj deo grada ima nedovoljno površina pod vegetacijom, dok se postojeće površine smanjuju zbog izgradnje novih poslovno-stambenih kompleksa. Merenja su obavljena na vegetacionom krovu i susednom konvencionalnom krovu, koji imaju istu površinu. Ravni konvencionalni krov debljine 50 cm školske zgrade se sastoji od betona, a na površini krova je hidroizolacija i sloj šljunka. U Novembru 2018. godine, sa dela krova uklonjen je šljunak i postavljen vegetacioni krov površine 25 m<sup>2</sup> na 4 m od nivoa tla. Na Slici 1 prikazan je vegetacioni krov i konvencionalni krov.

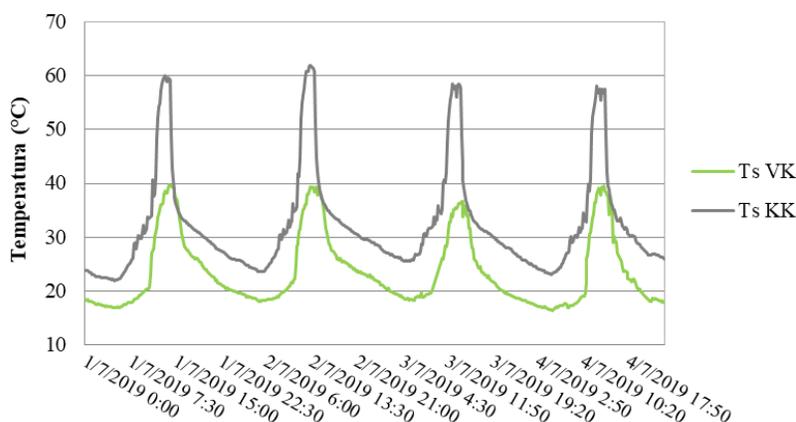


**Slika 1.** Vegetacioni krov i konvencionalni krov

Laki ekstenzivni vegetacioni krov debljine 11 cm sastoji se od protivkorenskog sloja, drenažnog sloja, hidrofilne mineralne vune i vegetacije sa zemljom debljine 1 cm. Sloj vegetacije čini osam vrsta sedumskih biljaka: *Sedum acre*, *Album coral carpet sedum*, *Sedum wall album*, *Sedum hybridum*, *Sedum sexangulare*, *Sedum hispanicum*, *Sedum floriferum*, and *Sedum Kamtschaticum*. U periodu kada su vršena merenja sedumske biljke su bile dobro razvijene, krov je bio ravnomerno prekriven vegetacijom visine od 10 do 15 cm. Sedumi su najčešće korišćene biljke na vegetacionim krovovima širom sveta, jer su pogodni za različite klimatske uslove i imaju male zahteve za navodnjavanjem i održavanjem. Eksperimentalna merenja su sprovedena tokom letnjih dana od 1. do 4. jula 2019. godine. Vegetacioni krov nije bio navodnjavan tokom ovog perioda. Za merenje temperature krova korišćeni su termoparovi tipa K postavljeni na spoljašnju površinu vegetacionog krova ( $T_s$  VK) i konvencionalnog krova ( $T_s$  KK). Kalibrisani termoparovi su postavljeni na tri pozicije na oba krova. Interval merenja je bio 10 min, a dobijeni podaci su skladišteni u sistemu za akviziciju podataka. Temperatura vazduha i relativna vlažnost iznad vegetacionog ( $T_a$  VK) i konvencionalnog krova ( $T_a$  KK) je merena na jednoj poziciji na 10 cm iznad oba krova logerom TESTO147H ( $\pm 0.5$  °C,  $\pm 3$  %RH) sa intervalom merenja od 5 min.

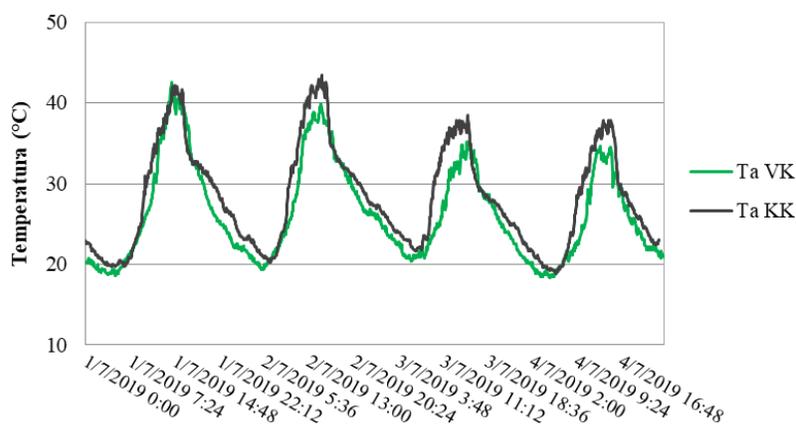
## Rezultati i diskusija

Prikazane temperature krova (Slika 2) predstavljaju srednje vrednosti izmerenih veličina na po tri merne pozicije na svakom krovu. Temperatura površine vegetacionog krova ima značajno manje vrednosti u odnosu na konvencionalni krov, sa manjim dnevnim amplitudama. Temperatura sloja vegetacije je od 16 °C do 40 °C, dok je na konvencionalnom krovu od 22 °C do 62 °C. Visoke temperature površine krova izazivaju toplotna naprezanja u materijalu i negativno utiču na trajnost krovne konstrukcije. Prosečna i maksimalna temperaturna razlika iznosila je 9 °C i 25 °C. Maksimalna razlika je uočena od 12 do 14 časova. Zbog male vrednosti albeda sloja šljunka (0,08-0,20), velika količina sunčevog zračenja se apsorbira, što dovodi do visoke temperature konvencionalnog krova, Zabeleženo je posečno smanjenje temperature na vegetacionom krovu za 26% koje je posledica efekta senke koji stvara vegetacija, visoke vrednosti albeda vegetacionog krova, i evapotranspiracije vode iz supstrata i biljaka. Prosečna dnevna amplituda temperature vegetacionog krova je 21 °C, dok je na konvencionalnom krovu 36 °C, što odgovara smanjenju od 41%.



**Slika 2.** Temperatura površine vegetacionog i konvencionalnog krova

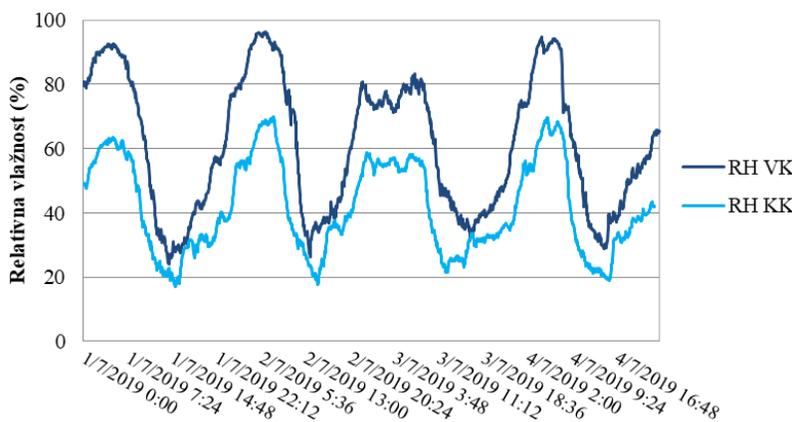
Temperatura vazduha iznad vegetacionog krova je manja prosečno za 2 °C u poređenju sa konvencionalnim krovom (Slika 3). Maksimalna razlika ove dve temperature iznosi 9 °C. Temperatura vazduha iznad oba krova raste od od 7 časova i dostiže svoj maksimum oko 14 časova kada je sunčevo zračenje najjače. Temperatura vazduha dostiže minimum oko 5 časova ujutru. Najveći efekat hlađenja je zabeležen prepodne od 10 do 11 časova. Konvencionalni krov je tokom dana akumulirao toplotu i tokom noći je emitovao više toplote, povećavajući temperaturu okolnog vazduha. Vegetacioni krov ima mnogo veću vrednost albeda (0,7-0,8), pa reflektuje više solarnog zračenja, što pomaže da se smanji zagrevanje okolnog vazduha. Pored toga, transpiracijom biljaka i isparavanjem vode iz susprata, koristi se energija iz okoline za isparavanje vode i na taj način se snižava temperatura površine krova i okolnog vazduha.



**Slika 3.** Temperatura vazduha iznad vegetacionog i konvencionalnog krova

Vlažnost vazduha se menja u skladu sa promenom temperaturom iznad oba krova. Vlažnost opada kada temperatura raste i obrnuto. Relativna vlažnost vazduha iznad vegetacionog krova je od 18% do 90%, dok je iznad konvencionalnog krova između 17% i 70% (Slika 4). Vlažnost vazduha iznad vegetacionog krova je veća prosečno za 22%, zbog većeg kapaciteta zadržavanja vlage propusnih površina (sloj zemlje i vune) na vegetacionom krovu u poređenju sa površinom konvencionalnog krova. Maksimalna zabeležena razlika iznosi 49%. Najveće razlike relativne vlažnosti su zabeležene od 9 do 11 časova. Najmanja razlika je uočena od 14 do 18 časova. Vegetacija igra važnu ulogu

u efektu hlađenja zbog evapotranspiracije vlage (gubitka latentne toplote) iz supstrata i biljaka.



**Slika 4.** Relativna vlažnost vazduha iznad vegetacionog i konvencionalnog krova

## Zaključak

Razvoj zelene infrastrukture u gradovima je važna strategija za rešavanje problema urbanizacije i ispunjavanje ciljeva održivog razvoja. U ovom radu su prikazani rezultati eksperimentalnog istraživanja uticaja vegetacionog krova sa podlogom od mineralne vune i sedumskim biljkama na temperaturu krova, temperaturu i relativnu vlažnost vazduha. Merenja su sprovedena tokom letnjih dana na školskoj zgradi u Beogradu. Prosečna razlika temperature sloja vegetacije i konvencionalnog krova je 9 °C, dok je temperatura vazduha iznad vegetacije manja za 2 °C, što indirektno doprinosi smanjenju potrebne energije za hlađenje zgrada. Buduća istraživanja treba da ispituju uticaj vlage u vegetacionom krovu na efekat urbanog toplotnog ostrva. Rezultati prikazani u radu bi mogli da podstaknu kreiranje politika i programa za podsticanje primene vegetacionih krovova na postojećim i novim zgradama u Srbiji i svetu, a sve u cilju ublažavanja efekta urbanog toplotnog ostrva. Primena vegetacionih krovova na većim površinama doprinela bi da gradovi u Srbiji postanu održivi i prilagođeni klimatskim promenama.

## Zahvalnica

Istraživanje je finansiralo Ministarstvo nauke, tehnološkog razvoja i inovacija Republike Srbije (Ugovor br. 451-03-136/2025-03/200017).

## Literatura

- [1] Crnčević, T., & Sekulić, M. (2012). Zeleni krovovi u kontekstu klimatskih promena - pregled novih iskustava. *Arhitektura i urbanizam*, 36, 56-67.
- [2] Arabi, R., Shahidan M. F., Kamal M.S.M., Jaafar M.F.Z.B., Rakhshandehroo M. (2015). Mitigating Urban Heat Island through Green Roofs. *Special Issue of Current World Environment*, 10(1), 918-927.
- [3] Santamouris, M. (2014). Cooling the cities-A review of reflective and green roof mitigation technologies to fight heat island and improve comfort in urban environments. *Solar Energy*, 103, 682-703.
- [4] Shafiquea, M., Kima, R., Rafiq, M. (2018). Green roof benefits, opportunities and challenges – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90, 757-773.
- [5] Jim, C.Y., & Peng, L.L.H. (2012). Weather effect on thermal and energy performance of an extensive tropical green roof. *Urban Forestry and Urban Greening*, 11, 73-85.
- [6] Peng, L.L.H., & Jim, C.Y. (2015). Seasonal and Diurnal Thermal Performance of a Subtropical Extensive Green Roof: The Impacts of Background Weather Parameters. *Sustainability*, 7, 11098-11113.

- [7] Wong, N.H., Chen, Y., Ong, C.L., Sia, A. (2003). Investigation of thermal benefits of rooftop garden in the tropical environment. *Building and Environment*, 38, 261-270.
- [8] Solcerova, A., van de Ven, F., Wang, M., Rijdsijk, M., van de Giesen, N. (2017). Do green roofs cool the air?. *Building and Environment*, 111, 249-255.
- [9] Jamei, E., Chau, H.W., Seyedmahmoudian, M., Stojcevski, A. (2021). Review on the cooling potential of green roofs in different climates. *Science of the Total Environment*, 91, 148407.
- [10] Jim, C.Y., & Peng, L.L.H. (2012). Substrate moisture effect on water balance and thermal regime of a tropical extensive green roof. *Ecological Engineering*, 47, 9-23.
- [11] Lalošević, M. (2019). Snižavanje temperature vazduha i koncentracije CO<sub>2</sub> u urbanim sredinama primenom vegetacionih krovova. Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Mašinski Fakultet.
- [12] Kottek, M., Grieser, J., Beck, C., Rudolf, B., Rubel, F. (2006). World map of the Köppen-Geiger climate classification updated. *Meteorologische Zeitschrift*, 15(3), 259-263.
- [13] Percentage of total green infrastructure, green urban areas and tree cover of EEA-38 capital cities, [https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/daviz/percentage-of-total-green-infrastructure#tab-googlechartid\\_chart\\_11\\_filters=%7B%22rowFilters%22%3A%7B%7D%3B%22columnFilters%22%3A%7B%7D%3B%22sortFilter%22%3A%5B%22\\_\\_default\\_\\_%22%5D%7D](https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/daviz/percentage-of-total-green-infrastructure#tab-googlechartid_chart_11_filters=%7B%22rowFilters%22%3A%7B%7D%3B%22columnFilters%22%3A%7B%7D%3B%22sortFilter%22%3A%5B%22__default__%22%5D%7D)

## VALORIZACIJA EFLUENATA INDUSTRIJE BIOGORIVA U BIOTEHNOLOŠKOM POSTUPKU DOBIJANJA BAKTERIJSKOG BIOPOLIMERA

Zorana Trivunović\*, Jelena Dodić

*Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad, Katedra za biotehnologiju,  
Bulevar cara Lazara 1, Novi Sad, Srbija*

*\*e-mail adresa: ron@uns.ac.rs*

### Izvod

Biopolimeri mikrobiološkog porekla su veoma dobro pozicionirani na globalnom tržištu bioproizvoda zahvaljujući svojim specifičnim strukturnim i funkcionalnim svojstvima. Među komercijalno najznačajnijim bakterijskim biopolimerima izdvaja se ksantan koji se dobija aerobnom submerznom kultivacijom bakterija roda *Xanthomonas* na adekvatno formulisanim medijumima u biorektoru odgovarajućih konstrukcionih karakteristika pri optimalnim vrednostima parametara bioprocasa. Dokazano je da se troškovi proizvodnje ksantana mogu smanjiti upotrebom medijuma baziranih na alternativnim sirovinama koji su jeftiniji od tradicionalno primenjivanih polusintetičkih medijuma sa glukozom i saharozom. Kao alternativne sirovine razmatrani su brojni otpadni tokovi i nusproizvodi poljoprivredne i industrijske proizvodnje. Rezultati sprovedenih istraživanja su pokazali da efluenti koji se generišu prilikom proizvodnje biodizela i bioetanola, ekološki prihvatljivih i atraktivnih zamena fosilnim gorivima, poseduju izuzetan potencijal prvenstveno zbog svog sastava koji omogućava neometanu metaboličku aktivnost proizvodnog soja, ali i zbog dostupnih količina koje će, prema predviđanjima, biti uvećane kao rezultat ekspanzije industrije biogoriva. U ovom radu razmatrani su sirovi glicerol i destilerijska džibra kao najznačajniji efluenti proizvodnje biodizela i bioetanola, redom. Objedinjeni su literaturni podaci koji se odnose na uslove za primenu efluenta kao sirovina za biotehnošku proizvodnju i predstavljeni su kriterijumi za njihovu selekciju. Pored toga, upoređena je efikasnost dobijanja odabranog bakterijskog biopolimera na analiziranim efluentima industrije biogoriva.

**Ključne reči:** biotehnoška proizvodnja, ksantan, sirovi glicerol, destilerijska džibra, upravljanje industrijskim otpadom.

### Uvod

Biopolimeri su heterogena grupa netoksičnih, biokompatibilnih i biorazgradivih polimera. Prirodnog su porekla, ali su neki od njih hemijski modifikovani u cilju dobijanja materijala željenih karakteristika. Pored uobičajeno primenjivanih biljnih biopolimera, poslednjih decenija pažnja naučne javnosti usmerena je na biopolimere mikrobiološkog porekla, i to uglavnom na one dobijene kultivacijom bakterija. S obzirom da su bakterijski biopolimeri veoma interesantni biomaterijali sa širokim mogućnostima primene, značajna sredstva i veliki naponi konstantno se ulažu u unapređenje njihove proizvodnje [1, 2].

Iako veliki broj bakterija poseduje sposobnost produkcije biopolimera samo nekoliko njih se eksploatiše u industriji. Među njima nalaze se bakterije roda *Xanthomonas* kao producenti ksantana, jednog od komercijalno najznačajnijih bakterijskih biopolimera. Proizvodnja ksantana se izvodi primenom čiste proizvodne kulture, u medijumu odgovarajuće formulacije, pod optimalnim uslovima, diskontinualno, submerznom

aerobnom biosintezom u bioreaktorima odgovarajućih konstrukcionih karakteristika, a karakteristična je po nespecifičnosti ugljenohidratnog supstrata i minimalnim potrebama za nutrijentima, pa čak i u pogledu sadržaja izvora ugljenika [3].

Budući da je jedan od najviše primenjivanih biopolimera mikrobiološkog porekla, potražnja za ksantanom je u konstantnom porastu. Prema izveštaju kompanije Mordor Intelligence™, veličina globalnog tržišta ovog bakterijskog biopolimera procenjena je na 754,8 miliona američkih dolara u 2024. godini, a očekuje se da će dostići 996,3 miliona američkih dolara do 2029. godine [4]. Shodno tome, potrebno je nastaviti sa unapređenjem proizvodnje ksantana kako bi se zadovoljila potražnja tržišta. Iako je biotehnološki postupak za dobijanje ovog bakterijskog biopolimera komercijalizovan i dalje je relativno skup u odnosu na postupak koji se primenjuje za dobijanje biljnih biopolimera. Stoga, jedan od ciljeva aktuelnih istraživanja jeste smanjenje troškova proizvodnje bez negativnog uticaja na količinu i kvalitet biopolimera [5].

Imajući u vidu da cena sastojaka proizvodnog medijuma učestvuje u ukupnim troškovima biotehnoške proizvodnje sa nezanemarljivim udelom jasno je da je jedno od rešenja navedenog problema primena medijuma čija su osnova alternativne sirovine niske tržišne vrednosti. Po pravilu ovakvi medijumi su znatno jeftiniji od tradicionalno primenjivanih polusintetičkih medijuma sa glukozom i saharozom [6]. Kao potencijalne sirovine ispitivani su različiti otpadni tokovi i nusproizvodi poljoprivredne i industrijske proizvodnje [3], a među njima posebno su se izdvojili efluenti industrije biogoriva, i to sirovi glicerol i destilerijska džibra koji se generišu prilikom proizvodnje biodizela i bioetanola, redom [7].

Cilj rada je objedinjavanje podataka iz dostupne literature koji se odnose na uspešnost valorizacije sirovog glicerola i destilerijske džibre u biotehnološkoj proizvodnji ksantana. Sistematizacija prikupljenih podataka ukazaće na ekonomsku i ekološku održivost biotehnološkog iskorišćenja analiziranih efluenata industrije biogoriva za dobijanje ovog bakterijskog biopolimera.

### **Efluenti industrije biogoriva kao sirovine za biotehnošku proizvodnju**

Biodizel i bioetanol su atraktivne, a pre svega ekološki prihvatljive zamene fosilnim gorivima čija je intenzivna upotreba rezultirala degradacijom kvaliteta životne sredine. Prema predviđanjima vodećih kompanija za analizu tržišta, očekuje se ekspanzija industrije biogoriva, a samim tim i drastičnog povećanja količine efluenata koji se generišu prilikom njihovog dobijanja. Stoga je veoma važno razviti održivo rešenje za njihovo zbrinjavanje. Jedna od dugoročnih solucija je iskorišćenje efluenata industrije biogoriva za dobijanje proizvoda široke upotrebne i značajne tržišne vrednosti. Budući da su mogućnosti upotrebe mikroorganizama kao biokatalizatora gotovo neograničene, valorizacija sirovog glicerola industrije biodizela i destilerijske džibre industrije bioetanola kao sirovina za biotehnošku proizvodnju je među najaktuelnijim istraživanjima [7].

Kako bi se efluenti industrije biogoriva mogli uspešno koristiti u biotehnološkoj proizvodnji kao komponente medijuma potrebno je da zadovolje što više uslova. To su troškovi sirovina i njihovog transporta, dostupnost sirovina, ujednačenost kvaliteta i laka standardizacija pripreme medijuma, odgovarajući sastav, prisustvo potrebnih prekursora, željena proizvodna sposobnost odabranog soja, kao i što jednostavnije odlaganje otpada koji nastaje nakon njihovog biotehnološkog iskorišćenja [8].

Idealne sirovine za biotehnošku proizvodnju treba da su što jeftinije, ujednačenog kvaliteta i dostupne tokom cele godine. Jasno je da cena sirovina utiče na cenu finalnog proizvoda, a samim tim i na njegovu konkurentnost na tržištu. Osim toga, na cenu proizvoda utiču i troškovi transporta sirovine te se stoga dopremaju sa što bližeg izvora. Ukoliko su sirovine sezonskog karaktera potrebno je obezbediti odgovarajuće uslove skladištenja

kako čuvanjem u dužem vremenskom periodu ne bi došlo do promene njihovog sastava. Od svih, naročito u industrijskim razmerama, najteže se održavaju temperaturni uslovi [8]. Ujednačenost kvaliteta je značajna karakteristika sirovina jer u velikoj meri utiče na standardizaciju pripreme medijuma. Konstantnost sirovinskog materijala je poželjna i kako bi se osigurao uniformni kvalitet konačnog proizvoda, a samim tim i zadovoljstvo potrošača [8]. Sastav efluenta industrije biogoriva veoma varira što je posledica primenjene tehnologije za njihovu proizvodnju, ali i korišćene sirovine [7]. Stoga se svaka nova serija efluenta analizira u pogledu najznačajnijih parametara za biotehnološku proizvodnju, a mogućnost primene u konkretnom proizvodnom postupku proverava se izvođenjem bioprocasa u laboratorijskim uslovima. Sirovine ekstremno varijabilnog kvaliteta su nepoželjne jer iziskuju dodatne troškove [8].

Poželjno je da sirovine za biotehnološku proizvodnju sadrže što više potrebnih nutrijenata. Prvenstveno, to su izvori ugljenika, azota, fosfora, ali i mineralne materije, vitamini i, u specifičnim slučajevima, odgovarajući prekursori. Međutim, samo prisustvo navedenih sastojaka nije dovoljno za uspešno izvođenje bioprocasa. Veoma je važno da budu usvojivi od strane odabranog proizvodnog soja, kao i da u korišćenim sirovinama ne postoje komponente sa inhibitornim delovanjem na njegovu metaboličku aktivnost. Priprema medijuma za biotehnološku proizvodnju podrazumeva analizu sirovinskog materijala, a zatim njegovo razblaživanje i/ili obogaćivanje određenim komponentama kako bi se postigao optimalan sastav za stabilnu biosintezu željenog metabolita odgovarajućeg kvaliteta. Budući da je sterilizacija neophodna faza u pripremi proizvodnih medijuma izbegava se upotreba sirovina čiji se sastojci denaturišu ili međusobno reaguju na povišenim temperaturama [8].

Od sastava i prirode korišćenih sirovina zavise i primenjeni uslovi proizvodnje. Naime, ukoliko su sirovine izuzetno bogate proteinima intenzitet aeracije i brzinu mešanja treba podesiti tako da ne dođe do izraženog penušanja medijuma, a da prenos mase kiseonika bude odgovarajući. Pored toga, pojedine komponente sirovina mogu da otežavaju postupke izdvajanja i prečišćavanja željenog proizvoda [8].

Pored željenog, tokom izvođenja bioprocasa može nastati i niz među- i nusproizvoda. Stoga se savremeni biotehnološki postupci projektuju sa ciljem da se količina svih sporednih proizvoda svede na minimum. Često se pribegava i njihovom iskorišćenju u istom proizvodnom postupku što ima dvostruku korist, smanjenje ukupne potrebne količine procesne vode i/ili neke od sirovina, ali i količine otpadnih tokova koje je potrebno obraditi pre odlaganja u životnu sredinu [8].

Važno je napomenuti da primeni efluenta industrije biogoriva u biotehnološkoj proizvodnji, osim razmatranja gorenavedenih uslova, prethodi i analiza prema kriterijumima za selekciju. U tom smislu neizostavno se razmatraju biološka dostupnost i koncentracija izvora ugljenika, konzistencija sirovine, lokacija na kojoj se generiše, sezonska dostupnost, alternativna primena i njen lokalni tehnološki potencijal [8].

### **Uspešnost biotehnološke proizvodnje ksantana na efluentima industrije biogoriva**

Uprkos činjenici da je biotehnološki postupak za dobijanje ksantana razvijan više od pola veka, studije zasnovane na ispitivanju mogućnosti proizvodnje ovog bakterijskog biopolimera na efluentima industrije biogoriva nisu mnogobrojne. Rezultati iz dostupnih naučnih istraživanja sumirani su tabeli 1. Analizom predstavljenih podataka može se primetiti da količina produkovanog ksantana zavisi od primenjenog soja bakterija roda *Xanthomonas*, sastava medijuma, uslova kultivacije, kao i od geometrije i zapremine suda u kojem se bioprocasa odvija.

**Tabela 1. Uspešnost biotehnološke proizvodnje ksantana na medijumima sa sirovim glicerolom i destilerijskom džibrom**

Proizvodni mikroorganizam	Efluent	Uslovi biosinteze	Ksantan	Referenca
<i>Xanthomonas</i> sp. C1	sirovi glicerol (50 g/l)*	Erlenmajer ( $V_s=250$ ml) Eksterno mešanje (180 rpm) $T=28\pm 2^\circ\text{C}$ $t=96$ h	0,16 g/l	9
<i>Xanthomonas</i> sp. C9			0,19 g/l	
<i>X. campestris</i> pv. <i>mangiferaeindicae</i> 2103	sirovi glicerol (20 g/l)*	Erlenmajer ( $V_s=250$ ml) Eksterno mešanje (250 rpm) $T=28\pm 2^\circ\text{C}$ $t=120$ h	7,23 g/l	10
<i>X. campestris</i> pv. <i>mangiferaeindicae</i> 2103	sirovi glicerol (20 g/l)*	Bioreaktor ( $V_s=4,5$ l) Interno mešanje (498 rpm) Prinudna aeracija (1 vvm) $T=28\pm 2^\circ\text{C}$ $t=120$ h	5,59 g/l	11
<i>X. campestris</i> pv. <i>mangiferaeindicae</i> IBSBF 1230	sirovi glicerol (50 g/l)*	Erlenmajer ( $V_s=500$ ml) Eksterno mešanje (200 rpm) $T=28^\circ\text{C}$ $t=48$ h	4,98 g/l	12
<i>X. campestris</i> CB	sirovi glicerol (20 g/l)*	Vulfova boca ( $V_s=2$ l) Eksterno mešanje (200-300 rpm) Prinudna aeracija (1-2 vvm) $T=25-30^\circ\text{C}$ $t=169$ h	6,61 g/l	13
<i>X. campestris</i> CF			5,22 g/l	
<i>X. campestris</i> 12-2			5,85 g/l	
<i>X. campestris</i> Xp3-1			7,67 g/l	
<i>X. campestris</i> ATCC 13951	sirovi glicerol (33 g/l)*	Erlenmajer ( $V_s=300$ ml) Eksterno mešanje (150 rpm) $T=30^\circ\text{C}$ $t=168$ h	7,22	14
<i>Xanthomonas</i> spp. (Am, CF, CB, KA, Xp 3-1, Xp 7-2, Mn 7-2, 12-2)	sirovi glicerol (20 g/l)*	Erlenmajer ( $V_s=300$ ml) Eksterno mešanje (150 rpm) $T=30^\circ\text{C}$ $t=168$ h	4-9 g/l	15
<i>Xanthomonas</i> spp. (PL1, PL2, PL3, PL4, PL5)			5-8 g/l	
<i>Xanthomonas</i> PL 3	sirovi glicerol (20 g/l)*	Bioreaktor ( $V_s=3$ l) Interno mešanje (200 rpm) Prinudna aeracija (1-2 vvm) $T=25-30^\circ\text{C}$ $t=168$ h	11,10 g/l	16
<i>X. campestris</i> ATCC 13951	sirovi glicerol (17 g/l)*	Bioreaktor ( $V_s=3$ l) Interno mešanje (200 rpm) Prinudna aeracija (1-2 vvm) $T=25-30^\circ\text{C}$ $t=168$ h	12,34 g/l	17
<i>X. campestris</i> ATCC 13951	melasna džibra	Vulfova boca ( $V_s=2$ l) Eksterno mešanje (200-300 rpm) Prinudna aeracija (1-2 vvm) $T=26-32^\circ\text{C}$ $t=96$ h	11,16 g/l	18
	kukuruzna džibra		8,78 g/l	
	džibra otpadnih skrobnih sirovina		10,08 g/l	

\* Sirovi glicerol je dodat u proizvodne medijume tako da inicijalno sadrže datu koncentraciju glicerola.  
 $V_s$  – zapremina suda;  $T$  – temperatura;  $t$  – dužina trajanja bioprocesa.

## Zaključak

Ovaj rad pruža korisne informacije o mogućnostima biotehnološkog iskorišćenja sirovog glicerola industrije biodizela i destilerijske džibre industrije bioetanola za dobijanje ksantana metaboličkom aktivnošću bakterija roda *Xanthomonas*. Svi prikazani podaci predstavljaju pouzdanu osnovu za razvoj ekološki i ekonomski održivog biotehnološkog postupka za

valorizaciju efluenta industrije biogoriva u proizvodnji ovog industrijski značajnog i tržišno vrednog bakterijskog biopolimera.

## Zahvalnica

Ovaj rad je deo istraživanja na projektima finansiranih od strane Ministarstva nauke, tehnološkog razvoja i inovacija Republike Srbije (451-03-137/2025-03/ 200134 i 337-00-110/2023-05/25).

## Literatura

- [1] Öner, E.T. (2013). *Microbial production of extracellular polysaccharides from biomass*. In: Pretreatment Techniques for Biofuels and Biorefineries. Berlin, Germany; Springer Nature.
- [2] Gayatri, T., Nageshwari, B., Kesiraju, S., Merugu, R. (2024). *Chapter 5 - Bacterial biopolymers: current status and future prospects*. In: Developments in Applied Microbiology and Biotechnology. Amsterdam, Netherlands; Elsevier.
- [3] De Mônaco Lopes, B., Lessa, V.L., Silva, B.M., Da Silva Carvalho Filho, M.A., Schnitzler, E., Lacerda, L.G. (2015). Xanthan gum: properties, production conditions, quality and economic perspective. *Journal of Food and Nutrition Research*, 54(3), 185-194.
- [4] Mordor Intelligence™ (2024). *Xanthan Gum Market Size & Share Analysis - Growth Trends & Forecasts (2024 - 2029)*. Available at: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/xanthan-gum-market>.
- [5] Becker, A., Katzen, F., Pühler, A., Ielpi, L. (1998). Xanthan gum biosynthesis and application: a biochemical/genetic perspective. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 50,145-152.
- [6] Wang, Z., Wu, J., Zhu, L., Zhan, X. (2016). Activation of glycerol metabolism in *Xanthomonas campestris* by adaptive evolution to produce a high-transparency and low-viscosity xanthan gum from glycerol. *Bioresource Technology*, 211, 390-397.
- [7] Bajić, B., Rončević, Z., Grahovac, J., Dodić, S., Jokić, A., Vučurović, D., Dodić, J. (2015). Environmental biotechnology for the treatment of waste effluents from biofuels production. *International Journal of Environmental Engineering – IJEE*, 2(2), 167-171.
- [8] Grahovac, J., & Rončević, Z. (2021). *Environmental impacts of the confectionary industry*. In: Environmental Impact of Agro-Food Industry and Food Consumption. Amsterdam, Netherlands; Elsevier.
- [9] Reis, E.C., Almeida, M., Cardoso, J.C., de A. Pereira, M., de Oliveira, C.B.Z., Venceslau, E.M., Druzian, J.I., Mariano, R., Padilha, F.F. (2010). Biopolymer Synthesized by Strains of *Xanthomonas* sp Isolate from Brazil Using Biodiesel-Waste. *Macromolecular Symposia*, 296(1), 347-353.
- [10] Brandão, L.V., Assis, D.J., López, J.A., Espiridião, M.C.A., Echevarria, E.M., Druzian, J.I. (2013). Bioconversion from crude glycerin by *Xanthomonas campestris* 2103: xanthan production and characterization. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 30(4), 737-746.
- [11] de Jesus Assis, D., Brandão, L.V., de Sousa Costa, L.A., Figueiredo, T.A.B., Sousa, L.S., Padilha, F.F., Druzian, J.I. (2014). A Study of the Effects of Aeration and Agitation on the Properties and Production of Xanthan Gum from Crude Glycerin Derived from Biodiesel Using the Response Surface Methodology. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 172, 2769–2785.
- [12] Trindade, R.A., Munhoz, A.P., Burkert, 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.
- [13] Rončević, Z., Zahović, I., Danilović, N., Dodić, S., Grahovac, J., Dodić, J. (2020). Potential of different *Xanthomonas campestris* strains for xanthan biosynthesis on waste glycerol from biodiesel production. *Journal on Processing and Energy in Agriculture*, 24(2), 62-66.
- [14] Rončević, Z., Bajić, B., Vlajkov, V., Dodić, S., Grahovac, J., Jokić, A., Dodić, J. (2020). Optimisation of xanthan production on glycerol-based medium using response surface methodology. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 37(4), 617-627.
- [15] Zahović, I., Dodić, J., Grahovac, J., Ranitović, A., Grahovac, M., Pajčin, I., Trivunović, Z. (2022). Screening of Local Wild *Xanthomonas* Species for Xanthan Production on Crude Glycerol-based Medium. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 66(4), 641-649.
- [16] Zahović, I., Dodić, J., Vučurović, D., Dodić, S., Bajić, B., Trivunović, Z. (2022). Xanthan production on crude glycerol by lab-scale bioreactor cultivation of local *Xanthomonas* isolate. *Journal of Engineering & Processing Management*, 14(2), 30-39.

- [17] Zahović, I., Dodić, J., Vučurović, D., Bajić, B., Dodić, S., Trivunović, Z. (2024). Examination of xanthan production on biodiesel industry effluent-based medium in lab-scale bioreactor. *Analecta, Technica Szegedinensia*, 18(4), 21-31.
- [18] Bajić, B., Dodić, S., Puškaš, V., Rončević, Z., Dodić, J. (2018). Liquid effluents of bioethanol production from various raw materials as media for xanthan biosynthesis. *Journal on Processing and Energy in Agriculture*, 22(4), 170-173.

## PROCENA FAKTORA BIOKONCENTRACIJE IZBRANIH FENOLNIH JEDINJENJA BILJNOG POREKLA PRIMENOM IMOBILIZOVANE VEŠTAČKE MEMBRANE

Vladimir Vlatković, Saša Lazović, Tijana Milićević, Darija Obradović

*Institut za fiziku u Beogradu, Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, Univerzitet u Beogradu, Pregrevica 118, 11080, Beograd (Zemun), Srbija, [www.ipb.ac.rs](http://www.ipb.ac.rs)*

### Izvod

Biomimetička hromatografija predstavlja učinkovit i lako primenljiv pristup u proceni uticaja različitih jedinjenja na različite žive sisteme, koja daje brze, pouzdane rezultate i predstavlja održivu metodu. Fenolna jedinjenja predstavljaju aktivne sastojke raznih dijetetskih suplemenata za prevenciju i tretman hiperglikemije, predijabetesa i gojaznosti. Cilj ovog istraživanja je procena toksikološkog uticaja ispitivanih fenolnih jedinjenja na žive organizme u vodenoj sredini (ribe i rakovi) i posredno na zdravlje čoveka, primenom biomimetičke hromatografije. Biokoncentracioni faktor (engl. *Bioconcentration Factor*, *BCF*) je značajan parametar u proceni uticaja zagađujućih supstanci, ili drugih prirodno prisutnih jedinjenja u životnoj sredini. Ovaj parametar kvantitativno opisuje unos određenog jedinjenja u rastvorenom obliku u žive organizme i/ili organizam čoveka. Dobijeni logaritmi retencionog faktora  $k$  ( $\log k$ ) za ispitivana fenolna jedinjenja je korišćen kao biomimetički parametar u cilju definisanja vrednosti *BCF* za žive organizme u vodenoj sredini. Osobine jedinjenja koje doprinose vrednostima *BCF* su takođe opisane primenom računarskih farmakokinetičkih parametara (engl. *Topological Polar Surface Area*,  $\log S$  i  $\log D_{7.4}$ ). Rezultati pokazuju visok stepen korelacije retencionog faktora  $k$  i *BCF* ( $r = 0.81$ ), što potvrđuje potencijal uspešne primene biomimetičke hromatografije i računarskih farmakokinetičkih parametara u proceni toksikološkog uticaja ispitivanih fenolnih jedinjenja i srodnih molekula na životnu sredinu i čoveka.

**Ključne reči:** fenolna jedinjenja, biokoncentracija, biomimetička hromatografija molekulska karakterizacija

### Uvod

Fenolna jedinjenja su najbrojnija grupa sekundarnih metabolita kod biljaka i imaju široku primenu u ljudskim delatnostima poput medicine, farmaceutske, kozmetičke i prehrambene industrije [1]. Po hemijskoj strukturi, ova kategorija jedinjenja poseduje bar jedan aromatični prsten, sa najmanje jednom hidroksilnom grupom [2]. Fenolna jedinjenja mogu da se podele na više načina. Na osnovu broja ugljenikovih atoma koji čine osnovni skelet, dele se na: proste fenole, fenolne kiseline (derivate cimetine i *p*-hidroksibenzojeve kiseline), naftohinone, stilbene, ksantone, flavonoide i lignine [3]. Predstavljaju jedinjenja koja su rastvorna u vodi (imaju hidrofilni karakter).

Fenolne kiseline i flavonoidi su kategorije fenolnih jedinjenja od naročitog značaja posmatrano kroz prizmu biomedicine i funkcionalne ishrane, zbog njihovih antioksidacionih, antimikrobnih i antitumorskih osobina. Fenolne kiseline i flavonoidi imaju širok biološki potencijal, koji oslikava njihovu strukturnu raznovrsnost i ispoljavaju antibakterijske, antifungalne, antihiperglikemijske, antidijabetesne, antidepresivne, antihipertenzivne, neuroprotektivne, antikancerogene i antiinflamatorne odlike, između ostalih [4,5]. Iz navedenih razloga, delovi biljnih vrsta bogati flavonoidima i fenolnim kiselinama se koriste

za dobijanje dijetetskih suplemenata i lekova biljnog porekla. Fenolna jedinjenja iz biljnih ekstrakata mogu da se unesu u ljudski organizam u obliku lekova, prehrambenih suplemenata i kozmetičkih preparata [6]. Primenom navedenih proizvoda, fenolna jedinjenja različitim putevima dospevaju u životnu sredinu (vode, zemljište, a indirektno i do ljudskog organizma), stoga je neophodno da se ispita priroda njihovog delovanja na čoveka i druge žive organizme kada se nađu u prirodnim sredinama (npr. u vodama).

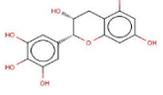
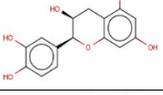
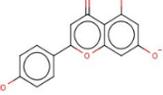
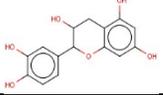
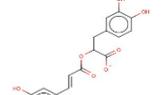
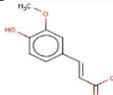
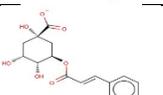
Biomimetička hromatografija se koristi kao alternativni pristup pri proceni lipofilnosti neke supstance u odnosu na standardno određivanje particionih koeficijenata supstance između lipofilne i hidrofilne faze [7]. Podaci dobijeni pomoću biomimetičke hromatografije mogu da se koriste za predviđanja particije kroz krvno-moždanu barijeru, particije u tkivima, permeabilnosti kroz kožu, interakcija sa fosfolipidima, toksičnosti, akvatične toksičnosti, apsorpcije u zemljištu i sudbine supstance u životnoj sredini [8]. U biomimetičkoj hromatografiji se koriste stacionarne faze koje simuliraju biomolekule koji sačinjavaju živi sistem. U slučaju ispitivanja lipofilnosti, koriste se stacionarne faze koje u svom sastavu imaju fosfatidilholin (engl. *PC*) imobilisan na silikonskim česticama, koncept imobilisane veštačke membrane (engl. *Immobilised Artificial Membrane, IAM*). Ovakva stacionarna faza imitira unutrašnje jezgro fosfolipidnog dvosloja koji čini ćelijsku membranu, a uslovi hromatografskog sistema se podešavaju da budu što bliži fiziološkim (pH, temperatura, sastav mobilne faze itd.). Kada se koriste stacionarne faze sačinjene od fosfolipida i vodena mobilna faza koja ima fiziološke pH vrednost 7.4, hromatografski sistem imitira particione procese koji se dešavaju *in vivo* [8]. Retencioni faktor *k*, dobijen pomoću biomimetičkih stacionarnih faza, je proporcionalan raspodeli supstance između vodenog sloja mobilne faze i *IAM* stacionarne faze [8]. Retencija u sistemu sa fosfolipidnom stacionarnom fazom koreliše sa farmakokinetičkim i ekotoksikološkim parametrima kao što su: vezivanje za fosfolipide, volumen distribucije u organizmu, polarna površina molekula, ćelijska i intestinalna permeabilnost molekula, bioakumulacija, biodegradacija i biotransformacija, između ostalih [8]. Korišćenjem biomimetičke hromatografije, značajno je ubrzana preliminarna farmakokinetička i ekotoksikološka karakterizacija stotina hiljada supstanci, što značajno smanjuje troškove dobijanja ovih podataka i usaglašava istraživačku metodologiju sa principima zelene hemije.

Komplementarni pristup biomimetičkoj hromatografiji je računarski (*in silico*) skrining supstanci. Pomoću različitih prediktivnih softvera, mogu da se dobiju raznovrsni podaci vezani za fizičko-hemijske karakteristike supstanci, farmakokinetiku, ali i različite aspekte uticaja na životnu sredinu (mogućnost biodegradacije, bioakumulaciju i letalnost prema živim organizmima, između ostalih). U poslednjih nekoliko decenija su prikupljeni podaci za ogroman broj supstanci, što je omogućilo da se konstruišu baze podataka koje sadrže vrednosti zdravstvenih i ekotoksikoloških parametara ispitanih jedinjenja. Savremeni softveri obezbeđuju brz i efikasan skrining za nova jedinjenja, gde se na osnovu njihove hemijske strukture vrši predviđanje različitih parametara pretragom baza podataka za već ispitana jedinjenja. Na ovaj način se izbegavaju skupe, komplikovane i dugotrajne kliničke studije i studije uticaja na životnu sredinu prilikom ispitivanja novosintetisanih supstanci. Putem dobijenih podataka može da se proceni uticaj supstance na životnu sredinu i posredno na zdravlje čovekovog organizma.

Značajan parametar u ispitivanju rizika određene supstance po životnu sredinu je faktor biokoncentracije (*BCF*), koji predstavlja odnos koncentracije neke supstance u živom organizmu i njenje koncentracije u vodenoj sredini. *BCF* predstavlja kvantitativni podatak koji ukazuje na sposobnost supstance u vodenoj sredini da bude usvojena od strane organizma koji nastanjuje tu sredinu i naposletku od strane čoveka. *BCF* zavisi od lipofilnosti jedinjenja. Veća vrednost *BCF* ukazuje da je supstanca lipofilnija i da ima veću

verovatnoću da prođe kroz fosfolipide ćelijske membrane, akumulirajući se u biološkom sistemu (bioakumulacija) [9]. Lipofilnost je odraz fizičko-hemijske prirode supstance.

**Tabela 1. Struktura, poreklo i tip preparata ispitivanih fenolnih jedinjenja [10,11,12,13]**

Jedinjenje	Hemijska struktura <sup>1</sup>	Biljna vrsta (poreklo)	Tip preparata
Epigalokatehin galat		<i>R. nigrum</i>	inkapsulirani ekstrakt; hidrogel
Epikatehin		<i>C. verum</i> ; <i>R. spinosissima</i>	inkapsulirani ekstrakt; hidrogel
Apigenin		<i>N. rtanjensis</i>	inkapsulirani ekstrakt; lipozomalni suplement; hidrogel; uljani serum
Katehin		<i>C. verum</i> ; <i>R. spinosissima</i>	inkapsulirani ekstrakt; hidrogel
4-Hidroksibenzoeva kiselina		<i>C. verum</i>	praškasti ekstrakt
Cimetna kiselina		<i>C. verum</i>	inkapsulirani ekstrakt; praškasti ekstrakt; dermatološke kapi
Ruzmarinska kiselina		<i>N. rtanjensis</i>	inkapsulirani ekstrakt
Kafena kiselina		<i>N. rtanjensis</i> ; <i>R. nigrum</i> ; <i>R. spinosissima</i>	inkapsulirani ekstrakt; dermatološke kapi
Ferulinska kiselina		<i>C. verum</i> ; <i>N. rtanjensis</i> ; <i>R. nigrum</i>	inkapsulirani ekstrakt; praškasti ekstrakt; dermatološke kapi
Hlorogena kiselina		<i>N. rtanjensis</i> ; <i>R. nigrum</i> ; <i>R. spinosissima</i>	inkapsulirani ekstrakt; dermatološke kapi
<i>p</i> -Kumarinska kiselina		<i>C. verum</i> ; <i>N. rtanjensis</i> ; <i>R. nigrum</i>	inkapsulirani ekstrakt; praškasti ekstrakt

<sup>1</sup> – hemijska struktura jonske izoforme na pH = 7; dobijeno pomoću Marvin JS

U ovom radu glavni cilj je procena vrednosti faktora biokoncentracije u vodenoj sredini za 11 strukturno srodnih fenolnih jedinjenja iz četiri biljne vrste (*Cinnamomum verum* J. Presl., Lauraceae; *Ribes nigrum* L., Grossulariaceae; *Rosa spinosissima* L., Rosaceae i *Nepeta rtanjensis* Diklić et Milojević, Lamiaceae) primenom IAM.PC biomimetičke hromatografije i *in silico* izračunatih fizičko-hemijskih parametara. Hemijska struktura ispitivanih jedinjenja, njihova zastupljenost kod odabranih biljaka, kao i vrste suplemenata i preparata u čiji sastav ulaze, su prikazane u Tabeli 1.

## Eksperimentalni deo

### *Priprema uzoraka za hemijsku analizu*

Za eksperimentalnu postavku su korišćene sledeće hemikalije: Acetonitril (HPLC grade,  $\geq 99.9\%$ , Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA), amonijum acetat, Honeywell, Charlotte, NC, USA, metanol (HPLC grade,  $\geq 99.9\%$ ), Honeywell, Charlotte, NC, USA, apigenin (HPLC grade), epikatehin (HPLC grade), epigalokatehin (HPLC grade), ruzmarinska kiselina (HPLC grade), *p*-kumarinska kiselina (HPLC grade) i ferulinska kiselina ( $\geq 99\%$ ), Carl Roth, Karlsruhe, Germany, cimetna kiselina ( $>99.9\%$ ), hlorogenska kiselina ( $>97.2\%$ ), kafena kiselina ( $>98.4\%$ ), katehin ( $>96.2\%$ ) i 4-hidroksibenzoeva kiselina (99.8%), HPC Standards, Borsdorf, Germany. Prečišćena voda za hromatografsku analizu je dobijena pomoću destilatora BIOBASE (Jinan, China). 1 mg standarda supstanci je rastvoren u jednom mililitru metanola, za koncentraciju radnog rastvora od 1 mg/ml.

### *Biomimetička hromatografija*

Hromatografska analiza prikazanih fenolnih jedinjenja je urađena na tečnom hromatografu ACQUITY Arc System (Waters, Milford, USA), korišćenjem IAM.PC.DD2 HPLC kolone (10  $\mu\text{m}$ , 100 x 4.6mm, Regis Technologies), protok 0.8 ml/min, UV detekcija na 220 nm. Optimalno retenciono ponašanje je dobijeno korišćenjem mobilne faze sačinjene od smeše acetonitrila i 10 mM amonijum acetata (30:70, v/v), pH = 7.

### *In silico kalkulacije*

Vrednosti faktora biokoncentracije su dobijene pomoću Deep-PK softvera. Fizičko-hemijski parametri su dobijeni pomoću ADMETlab 2.0 i Deep-PK softvera.

## Rezultati i diskusija

### *Biomimetička hromatografija*

U ispitivanim hromatografskim uslovima, dobijene vrednosti parametra *logk* i *BCF*, kao i farmakokinetičkih osobina ispitivanih jedinjenja su prikazane u Tabeli 2. Vrednosti *logk* pokazuju da epigalokatehin galat ostvaruje najdužu *IAM.PC* interakciju, dok apigenin ima najkraće vreme zadržavanja i najslabiju interakciju sa fosfolipidima ćelijske membrane. Retenciono ponašanje ispitivanih supstanci u *IAM.PC* sistemu ukazuje na slabe interakcije supstanci sa fosfolipidima, što je i očekivano, u skladu sa njihovim hidrofilnim karakterom.

### *In silico kalkulacije*

Na osnovu kriterijuma američke agencije za zaštitu životne sredine (*United States Environmental Protection Agency*), supstanca koja ima vrednost *BCF* < 1000 L/kg se smatra nebioakumulativnom, tako da na osnovu vrednosti *BCF*, ispitivance supstance imaju slabu mogućnost bioakumulacije u akvatičnim organizmima.

Topološka polarna površina molekula (engl. *Topological Polar Surface Area, TPSA*) definiše doprinos polarnih funkcionalnih grupa na površini molekula – optimalna vrednost je 0~140 Å<sup>2</sup>. U koliko je vrednost  $\leq 140$  Å<sup>2</sup>, smatra se da molekul ima dobru oralnu bioraspoloživost kod čoveka. Vrednost *TPSA* parametra za epigalokatehin galat, epikatehin, ruzmarinsku kiselinu i hlorogenu kiselinu je *TPSA* > 140 Å<sup>2</sup>, što znači da se može očekivati slabija oralna bioraspoloživost za ova jedinjenja. Pored *TPSA* na bioraspoloživost supstance značajni uticaj ima i vrednost parametra rastvorljivosti (*logS*).

Parametar  $\log S$  predstavlja logaritamsku vrednost rastvorljivosti supstance u vodi na sobnoj temperaturi, izraženu u  $\log(\text{mol/L})$ . Dobijeni rezultati ukazuju na dobru rastvoljivost ispitivanih jedinjenja u vodi, koja se nalazi u opsegu  $\log S$  od -4 do 5  $\log(\text{mol/L})$ .

Poznato je da na prolazak kroz ćelijske membrane utiče odnos hidrofilnosti i hidrofobnosti jedinjenja, odnosno distribicioni kvocijent oktanol/voda na fiziološkoj pH vrednosti 7.4 ( $\log D_{7,4}$ ).  $\log D_{7,4}$  uzima u obzir jonizovane i nejonizovane forme jedinjenja, budući da su neka jedinjenja jonizovana na fiziološkoj pH, a jonizacija utiče na vrednost distribucionog kvocijenta oktanol/voda. Smatra se da se zadovoljavajuća permeabilnost supstance kroz biomembrane, može očekivati u opsegu  $\log D_{7,4}$  1-3  $\log(\text{mol/L})$ . Dobijeni rezultati pokazuju da epigalokatehin galat (0,65) i hlorogena kiselina (-0,25) imaju niže  $\log D_{7,4}$  vrednosti u odnosu na ostala jedinjenja, što ukazuje da ova jedinjenja verovatno ne mogu lako da prođu kroz biomembrane u životnoj sredini/vodenom ekosistemu. Postoji visoka korelacija između vrednosti  $\log D_{7,4}$  i vrednosti  $BCF$  ( $r = 0,83$ ;  $p < 0,05$ ).

Sa aspekta uticaja ispitivanih jedinjenja na vodeni ekosistem, istraživana je  $LC_{50FM}$  vrednost, koja predstavlja koncentraciju supstance u mg/L koja izaziva letalni ishod kod 50% od ukupnog broja izloženih jedinki vrste ribe *Pimpephales promelas* (engl. *Fathead minnow*) posle 48 sati i koristi se kao indikator toksičnosti u vodenoj sredini dobijen *in vivo* ispitivanjem. Za ispitivana jedinjenja, najvišu vrednost  $LC_{50FM}$  ima apigenin (4,47), a najnižu epigalokatehin galat (3,88). Ukoliko je  $\log(LC_{50FM}) < -0,3$ , smatra se da jedinjenje ima visoku akutnu toksičnost, a ispitivana jedinjenja imaju vrednosti više od -0,3, tako da može da se očekuje da nemaju toksičan karakter u vodenoj sredini.

**Tabela 2.** Vrednosti  $\log k$ ,  $BCF$  i farmakokinetičkih parametara ispitivanih fenolnih jedinjenja

Jedinjenje	$\log k$	$BCF^1$	$TPSA^2$	$\log S^3$	$\log D_{7,4}^4$	$LC_{50FM}^5$	$CL^6$
Epigalokatehin galat	0,59	0,48	197,37	-2,11	0,65	3,88	14,45
Epikatehin	-0,05	2,51	177,14	-2,08	1,21	4,00	15,97
Apigenin	-1,77	19,95	90,90	-4,32	2,70	4,47	7,02
Katehin	-0,17	3,63	110,38	-2,02	1,62	4,02	17,30
4-Hidroksibenzoeva kiselina	-0,63	1,12	57,53	-1,82	1,33	3,84	7,58
Cimetna kiselina	-0,12	1,26	37,30	-2,85	1,53	3,96	2,80
Ruzmarinska kiselina	0,13	0,19	144,52	-2,18	1,65	3,87	15,35
Kafena kiselina	-0,40	0,71	77,76	-1,63	1,02	4,01	10,97
Ferulinska kiselina	-0,44	4,47	66,76	-2,74	2,72	3,92	7,48
Hlorogena kiselina	-0,49	0,01	164,75	-1,34	-0,25	3,87	2,21
<i>p</i> -Kumarinska kiselina	-0,35	0,81	57,53	-2,25	1,81	3,98	6,30

1 - L/kg; 2 - [ $\text{Å}^2$ ]; 3 - [ $\log(\text{mol/L})$ ]; 4 - [ $\log(\text{mol/L})$ ]; 5 - [ $-\log[(\text{mg/L})/1000 \cdot \text{MW}]$ ]; 6 - [ml/min/kg]

Sa aspekta uticaja ispitivanih jedinjenja na zdravlje čoveka, parametar koji ukazuje na dužinu zadržavanja supstance u organizmu je klirens (engl. *Clearance*,  $CL$ ) iz krvne plazme/seruma. Supstance se uklanjaju iz organizma hepaticnim klirensom (metabolizam u jetri i eliminacija putem žuči) i renalnim klirensom (ekskrecija putem bubrega). Jedinica je ml/min/kg telesne težine. Za supstance koje imaju  $CL$ :  $> 15 \text{ ml/min/kg}$  se smatra da imaju visok klirens;  $5-15 \text{ ml/min/kg}$  umeren klirens i  $< 5 \text{ ml/min/kg}$  slab klirens. Od ispitivanih supstanci, epikatehin ima najveću vrednost klirensa (15,97), što ukazuje da se najduže zadržava u organizmu, a hlorogena kiselina najmanju (2,21) i zato može da se smatra da se najkraće zadržava u organizmu.

U daljem radu, razmotren je biomimetički karakter  $\log k$  vrednosti u predviđanju  $BCF$ . Definisana je korelacija  $\log k$  vs.  $BCF$ . Rezultati ukazuju na visok stepen slaganja IAM.PC

retencije ispitivanih jedinjenja sa interakcijama koje utiču na prolazak kroz biomembrane u životnoj sredini ( $0,50 - 8,00 \times \log k = BCF$ ;  $r = 0,81$ ;  $p < 0,05$ ).

## Zaključak

Dobijeni rezultati ukazuju da testirani biomimetički hromatografski sistem može da se koristiti kao osnova za predviđanje faktora biokoncentracije ispitivanih fenolnih jedinjenja koja ulaze u sastav dijeteskih suplementata. Biomimetička hromatografija predstavlja pouzdan alat u preliminarnoj proceni uticaja eksperimentalnih molekula na životnu sredinu i čoveka.

## Literatura

- [1] Martin, K.R. & Appel, C.L. (2010). Polyphenols as dietary supplements: A double-edged sword. *Nutrition and Dietary Supplements*, 2, 1-12.
- [2] Stalikas, C.D. (2007). Extraction, separation, and detection methods for phenolic acids and flavonoids. *Journal of Separation Science*, 30, 3268-3295.
- [3] Boros, B., Jakabova, S., Dornyeia, A., Horvathd, G., Pluhare, Z., Kilar, F. Felingera, A. (2010). Determination of polyphenolic compounds by liquid chromatography-mass spectrometry in Thymus species. *Journal of chromatography A*, 1217, 7972-7980.
- [4] de Araújo, F.F., de Paulo Farias, D., Neri-Numa, I.A. Pastore, G.M. (2021). Polyphenols and their applications: An approach in food chemistry and innovation potential. *Food Chemistry*, 338, 127535.
- [5] Al Jitan, S., Alkhoodi, S.A., Yousef, L.F. (2018). Phenolic Acids From Plants: Extraction and Application to Human Health. *Studies in Natural Products Chemistry*, 58, 389-417.
- [6] Nour, V., Trandafir, I., & Cosmulescu, S. (2014). Antioxidant capacity, phenolic compounds and minerals content of blackcurrant (*Ribes nigrum L.*) leaves as influenced by harvesting date and extraction method. *Industrial Crops and Products*, 53, 133-139.
- [7] Valkó, K.L. (2016). Lipophilicity and biomimetic properties measured by HPLC to support drug discovery. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 130, 35-54.
- [8] Valkó, K.L. (2022). Biomimetic chromatography—A novel application of the chromatographic principles. *Analytical Science Advances*, 3(3-4), 146-153.
- [9] Landis, W.G., Sofield, R.M. Yu, M.H. (2011). *Introduction to Environmental Toxicology: Molecular Structures to Ecological Landscapes* (Fourth ed.). Boca Raton, FL, USA: CRC Press.
- [10] Gulcin, I., Kaya, R., Goren, A. C., Akincioglu, H., Topal, M., Bingol, Z. Alwasel, S. (2019). Anticholinergic, antidiabetic and antioxidant activities of cinnamon (*Cinnamomum verum*) bark extracts: polyphenol contents analysis by LC-MS/MS. *International Journal of Food Properties*, 22(1), 1511-1526.
- [11] Staszowska-Karkut, M. & Materska, M. (2020). Phenolic Composition, Mineral Content, and Beneficial Bioactivities of Leaf Extracts from Black Currant (*Ribes nigrum L.*), Raspberry (*Rubus idaeus*), and Aronia (*Aronia melanocarpa*). *Nutrients*, 12, 463.
- [12] Bošnjak, J., Radaković, M., Đelić, N. Stanimirovic, Z. (2017). *Nepeta rtanjensis* (Lamiaceae), a plant endemic to the Balkans: Phenolic composition, antioxidant activity, and in vitro antigenotoxic effects in triiodothyronine-induced DNA damage in human lymphocytes. *Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences*, 30(2), 625-634.
- [13] Liaudanskas, M., Noreikienė, I., Zymonė, K., Juodytė, R., Žvikas, V. Janulis, V. (2021). Composition and Antioxidant Activity of Phenolic Compounds in Fruit of the Genus *Rosa L.* *Antioxidants*, 10, 545.

## TEHNIKE UZORKOVANJA PORNE VODE SEDIMENTA

Đorđe Pejin<sup>1</sup>, Tijana Stojanović<sup>2</sup>, Slaven Tenodi<sup>1</sup>, Dejan Krčmar<sup>1</sup>, Dragana Tomašević Pilipović<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad, Republika Srbija (djordje.pejin@dh.uns.ac.rs)

<sup>2</sup>Univerzitet u Novom Sadu, Poljoprivredni fakultet, Departman za fitomedicinu i zaštitu životne sredine, Trg Dositeja Obradovića 8, Novi Sad, Republika Srbija

### Izvod

Porna voda sedimenta predstavlja ključni medijum za procenu mobilnosti i biodostupnosti zagađujućih materija, uključujući teške metale i organske kontaminante. Njeno proučavanje omogućava bolje razumevanje procesa razmene između sedimenta i vodenih ekosistema, što je od suštinskog značaja za razvoj strategija remedijacije. Ovaj rad pruža pregled *in situ* i *ex situ* tehnika uzorkovanja porne vode, analizirajući njihove prednosti, ograničenja i potencijalne izvore grešaka. *In situ* tehnike minimizuju promene hemijskog sastava uzorka i omogućavaju precizniju karakterizaciju sedimenta, dok *ex situ* tehnike omogućavaju prikupljanje većih količina uzoraka, ali sa povećanim rizikom od kontaminacije. Poseban akcenat stavljen je na pasivne uzorkivače, koji se sve više koriste zbog svoje visoke osetljivosti i mogućnosti određivanja slobodno rastvorenih kontaminanata tokom dužih vremenskih perioda. Pregled različitih pristupa uzorkovanju porne vode sedimenta doprinosi boljem razumevanju njihovog potencijala u istraživačkim i monitoring studijama, omogućavajući izbor optimalne metode u zavisnosti od specifičnih istraživačkih ciljeva.

**Ključne reči:** porna voda, sediment, uzorkovanje, pasivno uzorkovanje

### Uvod

Dubinski sediment se u prirodnim sistemima formira sedimentacijom čestica iz vodenog stuba iznad njega. U toku ovog procesa dolazi i do zarobljavanja i zadržavanja vode u sedimentu, pri čemu se formira takozvana porna voda. Takođe, tokom ovog procesa i zagađujuće supstance koje su bile prisutne u vodenom stubu iznad sedimenta i adsorbovane na suspendovanim česticama sedimenta biće zarobljene u dubinskom sedimentu [1]. Upravo iz tog razloga sediment predstavlja rezervoar zagađujućih materija, što predstavlja vid uklanjanja zagađujućih materija iz vodenog stuba, smanjujući potencijalnu toksičnost za vodene organizme. Bitno je istaći da unutar ovog sistema zagađujuće supstance teže da uspostave ravnotežu između porne vode i čvrste faze sedimenta, te nam je ovaj proces od velikog značaja za karakterizaciju sedimenta.

Porna voda predstavlja vodu koja ispunjava međuprostor između čestica sedimenta, zauzimajući prostor od 30% do 70% ukupne zapremine sedimenta. Porna voda sedimenta je relativno statična, te njen fizičko-hemijski sastav zavisi od interakcija čvrsto-tečne faze. Upravo zbog toga porna voda predstavlja veoma koristan medijum za utvrđivanje nivoa zagađenosti sedimenta, ali i utvrđivanje zagađenosti površinske vode sedimentom. Porna voda igra ključnu ulogu u distribuciji i mobilnosti zagađujućih materija, poput teških metala i organskih supstanci između sedimenta i vodenih ekosistema. Njeno

proučavanje je od suštinskog značaja za razumevanje procesa zagađenja i procene kvaliteta vode i sedimenta [2]. Analiza porne vode omogućava identifikaciju prisustva zagađujućih materija i procenu njihovog potencijala za remobilizaciju u vodene ekosisteme, te su ovi podaci ključni za razvoj strategija remedijacije kontaminiranih sedimenata i zaštitu kvaliteta vode.

Cilj ovog preglednog rada je pružiti sveobuhvatan uvid u različite tehnike uzorkovanja porne vode sedimenta, analizirajući njihove prednosti, ograničenja i potencijalne izvore grešaka. Iako postoje brojne tehnike ovaj rad obuhvata odabrane *in situ* i *ex situ* metode koje se najčešće primenjuju, s posebnim naglaskom na njihovu efikasnost u očuvanju hemijskog sastava uzoraka. Cilj rada je da istraživačima pruži smernice za izbor optimalne metode uzorkovanja u zavisnosti od specifičnih istraživačkih potreba.

### **Tehnike uzorkovanja porne vode sedimenta**

Osnovna podela tehnika uzorkovanja porne vode je na *in situ* i *ex situ* tehnike. *In situ* tehnike uzorkovanja zasnivaju se na prikupljanju porne vode direktno na terenu, odnosno na datom lokalitetu uzorkovanja bez značajnog narušavanja sistema sediment/voda. Ove tehnike smanjuju rizik od promena u hemijskom sastavu porne vode koje mogu nastati usled izloženosti kiseoniku, promeni temperature ili kontaminacije tokom rukovanja uzorcima. Pored toga, uključuju očuvanje prirodnih hemijskih uslova i smanjenje rizika od oksidacije i adsorpcije metala. Međutim, glavni nedostaci su dug vremenski period potreban za uzorkovanje i ograničena zapremina uzorka. *Ex situ* tehnike podrazumevaju vađenje sedimenta iz prirodnog okruženja, nakon čega se vrši ekstrakcija porne vode. Ove tehnike omogućavaju veću kontrolu nad procesom uzorkovanja, ali povećavaju rizik od promena hemijskog sastava uzorka zbog izloženosti kiseoniku, promeni temperature i eventualne kontaminacije uzorka. *Ex situ* tehnike su korisne kada je potrebno prikupiti veće količine uzoraka, ali zbog mogućih problema, posebna pažnja se mora posvetiti sprečavanju oksidacije i kontaminacije uzoraka [1,3,4].

### ***Ex situ* tehnike uzorkovanja**

*Ex situ* tehnike su najstarije i najčešće korišćene tehnike za uzorkovanje porne vode, a najčešće uključuju ceđenje i centrifugiranje. Samo odvijanje ovih tehnika se mora vršiti u internoj atmosferi kako bi se izbegla oksidacija uzorka porne vode jer se sediment mora ukloniti iz prirodne sredine kako bi bio obrađen, odnosno kako bi se iz njega ekstrahovala porna voda.

#### ***Ceđenje***

Postoje različiti aparati za primenu pritiska na uzorak sedimenta kako bi se porna voda istisnula kroz izlazni otvor. Ovi uzorkivači se mogu klasifikovati u dve grupe: prese za sekcije jezgra i prese za celo jezgro. Prese za sekcije jezgra često se nazivaju i filter prese i češće se korsite. One su dizajnirane da koriste mehanički pritisak za ekstrakciju vode iz sedimenta. Sumarno, kod svih ovih uređaja poluga sa kojom je povezan klip vrši pritisak na sediment, pri čemu se istiskuje porna voda iz sedimenta. Postoje različita idejna rešenja ovih presa, neke od njih koriste navoj za pokretanje klipa [5,6], dok druge koriste klasične laboratorijske prese od 10 t [7]. Međutim, sve veću primenu imaju prese koje kao pogonsku snagu za ceđenje koriste gas [8,9], odnosno pritisak gasa. Većina ovih presa koriste interne gasove poput azota ili argona kako bi se izbegla oksidacija uzorka, međutim, primena ugljen – dioksida se ne preporučuje jer se može rastvoriti u pornoj vodi i sniziti pH uzorka, a samim tim negativno uticati na samu analizu. Na primer, uzorkivač koji je dizajnirao Reeburgh [9] se često navodi u literaturi zbog svojih pozitivnih

karakteristika. Naime, ovaj tip uzorkivača je jeftin, napravljen je od najlona i delirina, plastičnog materijala koji je idealan po svojim specifikacijama da zameni metal, jednostavan je za upotrebu i kompaktn. Njegova jedinstvena karakteristika, a ujedno i prednost je što se pritisak na uzorak sedimenta primenjuje pomoću gumene membrane koja komprimuje sediment umesto da koristi direktan pritisak gasa, što omogućuje ravnomernu distribuciju pritiska po površini sedimenta. Pošto je izrađen od plastičnog materijala pogodan je za ekstrakciju porne vode za analizu metala u tragovima. Ovakve prese su jednostavne i jeftine, međutim, njihov nedostatak je što njihova upotreba zahteva rukovanje sedimentom, što može dovesti do oksidacije, ali i kontaminacije samog sedimenta [1]. Ovi nedostaci se mogu nadomestiti upotrebom presa za celo jezgro. Primenom ovih uzorkivača sediment ostaje u jezgru zajedno sa svojom originalnom oblogom koja ga štiti od kontakta sa spoljnom sredinom. Princip rada ovih presa zasniva se na primeni klipa za primenu pritiska na sediment. Na primer, presa koja je dizajnirana od strane Bendera [10] ima specijalan klip na vrhu koji omogućava isticanje porne vode, pri čemu problem sa ovakvim tipom uzorkivača je što ne omogućava preciznu dubinsku rezoluciju koja je često potrebna. Kako bi se rešio ovaj problem dizajniran je uzorkivač od strane Jahnkea [11] koji poseduje otvore na različitim dubinama duž stranica jezgra koji su zatvoreni najlonskim zavrtanjima dok ekstrakcija ne započne. Na sediment se pomoću klipova deluje pritiskom sa oba kraja, a kada se porna voda želi izvući sa određene dubine, zavrtanj se uklanja i pomoću šprica i igle sa filterom izvlači se porna voda [1].

### *Centrifugiranje*

Centrifugiranje je relativno brza tehnika, što predstavlja njenu veliku prednost jer je prosečno vreme uzorkovanja 30 minuta ili manje. Međutim, sama brzina, ali i vreme centrifugiranja mogu varirati u zavisnosti od tipa sedimenta. Kao i kod ceđenja, proces uzorkovanja zahteva manipulaciju sedimentom kako bi se ekstrahovala porna voda, tako da je potrebno sve manipulacije sedimentom vršiti u internoj atmosferi kako bi se sprečila oksidacija uzorka. Same posude (cevi ili boce) koje se koriste za centrifugiranje moraju biti hermetički zatvorene kako bi se sprečila interakcija uzorka sa kiseonikom. Problem koji se može izbeći kod ceđenja, ali se javlja prilikom centrifugiranja jeste filtracija uzorka. Nakon centrifugiranja, sitne čestice sedimenta mogu ostati suspendovane u pornoj vodi, pogotovo ako dođe do poremećaja sedimenta prilikom dekantovanja porne vode iz suda u kome je vršeno centrifugiranje, te je potrebno izvršiti dodatnu filtraciju uzorka, što povećava mogućnost kontaminacije, pa i same greške krajnjeg rezultata [1]. Ovaj nedostatak se može prevazići modifikovanim centrifugiranjem na dva načina. Prvi se zasniva na primeni specijalnih epruveta za centrifugiranje koje imaju ugrađen filter, dok se drugi zasniva na primeni gušćeg rastvarača od vode koji na kraju centrifugiranja formira sloj između sedimenta i porne vode i na taj način fizički odvaja pornu vodu od sedimenta [1].

### ***In situ* tehnike uzorkovanja**

*In situ* tehnike uzorkovanja porne vode zasnivaju se na uranjanju opreme za uzorkovanje u sam sediment kako bi se dobili uzorci porne vode. Naučnici sve više favorizuju *in situ* tehnike uzorkovanja upravo zbog veće tačnosti i smanjene mogućnosti greške odnosno kontaminacije. Međutim, uzorkovanje na ovaj način može biti dosta otežano zbog samog pristupa dnu vodotoka na kome se vrši uzorkovanje, ali i zbog samog vremena uzorkovanja. *In situ* uzorkovanje ima značajne prednosti, ali dosta tehničkih poteškoća, dok je u isto vreme i prilično izazovno, te su istraživači sve više zainteresovani za razvoj ovih tehnika uzorkovanja porne vode [12].

### *Rhizon uzorkivač*

Ova vrsta uzorkivača koristi se za trenutno uzorkovanje porne vode sedimenta. Uzorkivač je vrlo jednostavan i sastoji se od hidrofilnog poroznog polimera koji je crevom povezan ili za špric ili za iglu koja se ubada u bocu u kojoj je vakuum. Uzorkovanje se vrši tako što se hidrofilni porozni polimer uroni u sediment i porna voda se sakuplja pomoću šprica ili ubacivanjem igle u vakuum bocu čija masa se prethodno izmeri. Vakuum unutar boce uvlači vodu kroz sam uzorkivač, a nakon uzorkovanja boca se meri kako bi se odredila zapremena uzorkovane vode. Ovo je vrlo jednostavna i široko primenjivana tehnika koja ima niz prednosti, a to su da primenom ove tehnike dolazi do minimalne kontaminacije uzorka, kao i smanjene mogućnosti oksidacije istog, uzorci se mogu prikupljati bez narušavanja strukture samog sedimenta, ali i tehnika je veoma jednostavna i jeftina. Međutim, nedostatak ove tehnike je ograničena brzina uzorkovanja, ali i količina uzorka, kao i same tehničke poteškoće na terenu, poput dubine vodotoka, pristupačnosti mestu uzorkovanja i slično [13].

### *Pasivno uzorkovanje sedimenta*

Prema definiciji, pasivno uzorkovanje se definiše kao „svaka tehnika uzorkovanja zasnovana na slobodnom protoku molekula analita iz uzorkovanog medijuma u medijum za prikupljanje, kao rezultat razlike u hemijskom potencijalu analita između dva medijuma“ [14]. Pasivni uzorkivači se koriste za detekciju slobodno rastvorenih kontaminanata u vodenim ekosistemima i omogućavaju procenu uticaja zagađujućih materija na bentoske i vodene organizme, kao i njihovu potencijalnu disperziju duž vodotoka. Ova metoda omogućava analizu frakcije zagađujućih materija koja je stvarno dostupna u životnoj sredini, što predstavlja značajnu prednost u odnosu na aktivne metode uzorkovanja, koje uglavnom obuhvataju ukupnu koncentraciju kontaminanata. Važno je naglasiti da se pasivne tehnike uzorkovanja smatraju izuzetno preciznim i osetljivim alatima za određivanje slobodne koncentracije analita, a njihova primena u istraživanjima postaje sve učestalija [15]. Postoji veliki broj izvedbi uređaja za pasivno uzorkovanje sedimenta, odnosno porne vode sedimenta, a jedan od njih je SPeeper™. SPeeper™ je pasivni uzorkivač koji predstavlja multielementarni pasivni uzorkivač za određivanje slobodnih rastvorenih neorganskih jedinjenja u pornoj vodi, površinskoj vodi i atmosferskim vodama. Takođe, prilagođavanjem konfiguracije ovog uređaja moguće je izvršiti uzorkovanje i analizu širokog spektra različitih jedinjenja uz saglasnost sa EPA metodama i protokolima. Ovaj pasivni uzorkivač ispunjen je ultra čistom vodom u samom vijalu za uzorkovanje koji je odvojen od okruženja polupropustljivom membranom. Slobodni rastvoreni metali iz okruženja, odnosno vode, prolaze kroz membranu sve dok se koncentracija metala unutar membrane ne uravnoteži sa koncentracijom slobodnih rastvorenih metala u vodi. Tada se sam uređaj za uzorkovanje (vijal) može ukloniti sa mesta uzorkovanja, a voda unutar membrane se sakuplja i analizira. Za ovaj tip uzorkivača preporučuje se minimalni period uzorkovanja od 28 dana [15]. Zbog specifičnog principa rada, pasivno uzorkovanje nudi brojne praktične prednosti, među kojima su ekonomičnost, jednostavno rukovanje koje ne zahteva opsežnu obuku, kao i odsustvo potrebe za spoljnim izvorima energije. Osim toga, u mnogim slučajevima je korisno odrediti prosečnu koncentraciju analita tokom određenog vremenskog perioda, što se označava kao vremenski ponderisana prosečna koncentracija (TVA). Velika prednost pasivnih uzorkivača je njihova sposobnost da precizno odrede TVA koncentracije, što je znatno složenije postići pomoću aktivnih ili grab metoda uzorkovanja, iako nije nemoguće [16]. U zavisnosti od same izvedbe uređaja za pasivno uzorkovanje

postoje i različiti nedostaci, ali glavni nedostatak ove tehnike uzorkovanja je dugo vreme uzorkovanja, što može biti veoma značajan faktor prilikom uzorkovanja u akcidentnim situacijama, međutim, ako sagledamo sve prednosti ove tehnike, ovaj nedostatak možemo smatrati zanemarljivim.

## Zaključak

Istraživanje metoda uzorkovanja porne vode sedimenta ključno je za preciznu karakterizaciju zagađenja i procenu rizika po ekosisteme. In situ tehnike nude tačnije rezultate uz minimalne promene hemijskog sastava uzorka, dok ex situ metode omogućavaju obimnije analize, ali sa povećanim rizikom od kontaminacije. Pasivno uzorkovanje se sve više ističe kao efikasna tehnika zbog svoje sposobnosti da meri slobodno rastvorene kontaminante tokom dužih vremenskih perioda, čime omogućava bolju procenu biodostupnosti zagađujućih materija. Uprkos određenim ograničenjima, poput dužeg vremena uzorkovanja, prednosti pasivnih metoda ih čine korisnim alatom za monitoring i ekotoksikološke studije. Dalja istraživanja treba da budu usmerena na optimizaciju postojećih metoda i razvoj novih tehnika koje bi omogućile još precizniju analizu porne vode sedimenta i njenog uticaja na kvalitet vodenih ekosistema.

## Zahvalnica

Istraživanja je finansiralo Ministarstvo nauke, tehnološkog razvoja i inovacija Republike Srbije (Ev.br. 451-03-137/2025-03/ 200125 i 451-03-136/2025-03/ 200125)

## Literatura

- [1] Bufflap, S. E., & Allen, H. E. (1995). Sediment pore water collection methods for trace metal analysis: a review. *Water research*, 29(1), 165-177.
- [2] Krčmar, D. (2010). Uticaj promene fizičko-hemijskih uslova i odabranih tretmana na mobilnost metala u sistemu sediment/voda, Doktorska disertacija, Novi Sad
- [3] Tomašević-Pilipović, D (2013). Primena stabilizovanog nano nula valentnog gvožđa i komercijalnih imobilizacionih agenasa za remedijaciju sedimenta kontaminiranog toksičnim metalima, Doktorska disertacija, Novi Sad
- [4] Reininghaus, M., Parkerton, T. F., Witt, G. (2020). Comparison of in situ and ex situ equilibrium passive sampling for measuring freely dissolved concentrations of parent and alkylated polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 39(11), 2169-2179.
- [5] Siever, R. (1962). A squeezer for extracting interstitial water from modern sediments. *Journal of Sedimentary Petrology*, 32, 329-331.
- [6] Sasseville, D.R., Takacs A. P. and Norton S. A. (1974). A large-volume interstitial water sediment squeezer for lake sediments. *Limnology and Oceanography*, 19, 1001-1004.
- [7] Manheim, F.T. (1966). A hydraulic squeezer for obtaining interstitial water from consolidated and unconsolidated sediments, 550-C, pp. C256-2261, United States Geological Survey
- [8] Luszczynski, N.J. (1961). Filter-Press method of extracting water samples for chloride analysis, 1544-A, United States Geological Survey.
- [9] Reeburgh, W.S. (1967). An improved interstitial water sampler. *Limnology and Oceanography*, 12, 163-165
- [10] Bender, M., Martin W., Hess J., Sayles F., Ball L. And Lambert C, (1987). A whole-core squeezer for interfacial pore-water sampling. *Limnology and Oceanography*, 32, 1214-1225
- [11] Jahnke, R.A. (1988). A simple, reliable, and inexpensive pore-water sampler. *Limnology and Oceanography* 33, 483-487.

- [12] Wang, Y., Chen, J., Guo, J., Yu, Z., Lin, Y., Wang, Y. (2024). Advances and development in sampling techniques for marine water resources: a comprehensive review. *Frontiers in Marine Science*, 11, 1365019.
- [13] Dutta, S., Saar, R., Lavie, Z., Vered, G., Bradbury, H. J., Antler, G. (2022). A method for a fast and economical in situ collection of pore water in sandy sediments. *Frontiers in Marine Science*, 9, 968063.
- [14] Górecki, T., & Namieśnik, J. (2002). Passive sampling. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21(4), 276-291.
- [15] Pejin, Đ., Pilipović, D. T., Tenodi, S., Veselić, D. R., Pautler, B. G., Sweett, A., Krčmar, D. (2025). Integrated assessment of heavy metal pollution in the great bačka canal: Comparing active and passive sampling methods. *Chemosphere*, 370, 144027.
- [16] Seethapathy, S., Gorecki, T., Li, X. (2008). Passive sampling in environmental analysis. *Journal of chromatography A*, 1184(1-2), 234-253.

**ZAKONODAVSTVO U OBLASTI JAVNOG ZDRAVLJA I ZAŠTITE ŽIVOTNE SREDINE**

Kristina Stamenković<sup>1,2</sup>, Bojana Šašić<sup>2</sup>, Sanja Harhaji<sup>1,2</sup>, Vesna Mijatović Jovanović<sup>1,2</sup>,  
Dragana Milijašević<sup>1,2</sup>, Tanja Tomašević<sup>1,2</sup>, Maja Lazović<sup>2</sup>, Milana Jović<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Novom Sadu, Medicinski fakultet, Novi Sad, 21 000 Srbija,  
906006d23@mf.uns.ac.rs

<sup>2</sup>Institut za javno zdravlje Vojvodine, Novi Sad, 21 000 Srbija

**Izvod**

Odrednice zdravlja su svuda prisutne i imaju veliki uticaj na opšte zdravstveno stanje populacije. Ekološki faktori, koji pripadaju odrednicama iz fizičke sredine su bezbedna voda, čist vazduh i adekvatno odlaganje otpadnih materija. Razvijanje javnozdravstvenih politika obuhvata faze strateškog planiranja, sprovođenja planiranih aktivnosti, praćenja njihovog toka, izveštavanja o napretku i vrednovanja postignutih rezultata. Prema Zakonu o javnom zdravlju, jedinica lokalne samouprave u obavezi je da u okviru društvene brige za zdravlje preduzima preventivne mere za očuvanje i poboljšanje zdravlja, životne sredine i radne okoline. Planski dokumenti u nadležnosti lokalne samouprave moraju biti u skladu sa Ustavom i zakonom i sa planskim aktima na nivou republike i autonomne pokrajine na čijoj se teritoriji nalaze.

**Uvod**

Prema procenama Svetske zdravstvene organizacije (SZO) za region Evrope, faktori iz životne sredine odgovorni su za najmanje 15% ukupne smrtnosti, pri čemu je distribucija ovih faktora među državama i unutar njih različita. Uticaj životne sredine na zdravlje je složen. Najveći deo zagađivača koji negativno utiču na kvalitet vode, vazduha, zemljišta i hrane potiče od ljudskih aktivnosti kao što su industrija, proizvodnja i potrošnja energije, saobraćaj, poljoprivreda, aktivnosti u domaćinstvima i neadekvatno odlaganje otpada. Međunarodna zajednica ima cilj da dostigne održivi razvoj na način koji ne ugrožava potrebe sadašnjih i budućih generacija. Za ispunjenje ciljeva održivog razvoja, pored opšteg ekonomskog razvoja, društvene inkluzije i održivosti životne sredine, značajno je i upravljanje na lokalnom nivou. S obzrom da se u osnovi održivog razvoja nalazi dobro zdravlje stanovništva, važno je prepoznavanje značaja strateškog planiranja u oblasti javnog zdravlja. Zbog toga postoji potreba da u rešavanju ovog problema na nivou lokalne samouprave deluju multidisciplinarni timovi [1].

Odrednice zdravlja čine različiti lični, društveni, ekonomski i ekološki faktori koji određuju naše zdravlje. Socio-ekonomske odrednice zdravlja su društvene i ekonomske okolnosti u kojima ljudi žive i rade, a koje, ukoliko su nepovoljne, mogu voditi ka nejednakostima u zdravlju. Neke od odrednica zdravlja od kojih zavisi kvalitet života i zdravlje pojedinca i zajednice su dostupnost kvalitetne zdravstvene zaštite svim građanima, kvalitetne hrane, ispravne i kontrolisane vode i vazduha, odlaganje otpada na bezbedan način, zdrava životna sredina, kontrola zaraznih bolesti, kao i edukacija građana o zdravom i nezdravom ponašanju. Unapređenje ovih odrednica u svrhu poboljšanja javnog zdravlja utiče na bolje zdravlje i kapacitet pojedinca, zajednice i društva. Otporne zajednice su one koje su sposobne da se aktivno pripreme za nove izazove i vanredne situacije, kao i da efikasno odgovore na ekološke promene. Stvaranje takvih zajednica jedan je od zajedničkih ciljeva evropskih zemalja, u koje spada i Srbija [2,3].

SZO je definisala Javno zdravlje kao nauku prevencije bolesti, produžavanja života i unapređenja mentalnog i fizičkog zdravlja i efikasnosti pomoću organizovanih napora zajednice. Uloge javnog zdravlja su: procena i praćenje zdravlja zajednice i ugroženih populacija kako bi se identifikovali zdravstveni problemi i definisali prioriteta, razvoj zdravstvenih politika radi rešavanja identifikovanih problema u saradnji sa politikom zajednice i obezbeđivanje pristupa odgovarajućoj i ekonomski isplativoj zdravstvenoj zaštiti, koja podrazumeva službe za obezbeđivanje visokokvalitetnih zdravstvenih sistema [4].

### Pregled zakonodavstva

Strategija javnog zdravlja u Srbiji za period od 2018. do 2026. godine, pod nazivom „Zdravi ljudi, zdravlje u svim politikama”, temelji se na principima Strategije SZO „Zdravlje 2020” i usklađena je sa najnovijim smernicama SZO za Evropu. Ciljevi ove strategije su unapređenje zdravlja, prevencija bolesti i produžavanje kvaliteta života stanovništva [5]. Važno je da odgovornost za očuvanje i unapređenje javnog zdravlja bude na svim nivoima, što uključuje državu, lokalnu samoupravu, poslodavca i pojedinca. Zakonom o javnom zdravlju Republike Srbije, usvojenim 2016. godine, uvedene su nove nadležnosti za lokalne samouprave, te su prvi put zakonski definisane uloge i saveti za zdravlje na lokalnom nivou. Plan javnog zdravlja (PJZ) za gradove i opštine predstavlja strateški dokument na lokalnom nivou koji je zakonom uveden kao obaveza 2016. godine. Pripremu predloga ovog plana vrši savet za zdravlje, a usvaja skupština jedinice lokalne samouprave, koja je odgovorna za njegovo praćenje i sprovođenje kroz različite programe javnog zdravlja [6].

Planski dokumenti u nadležnosti lokalne samouprave moraju biti u skladu sa Ustavom i zakonima i planskim aktima na nivou republike i autonomne pokrajine na čijoj se teritoriji nalaze [7]. Savet za zdravlje je savetodavno radno telo izvršnih vlasti ili lokane jedinice koji ima za ulogu rešavanje pitanja zdravlja u svim politikama na lokalnom nivou. Neophodno je da u radu saveta budu uključene sve službe i uprave jedinice lokalne samouprave koje se tiču odrednica zdravlja uključujući jedinice koje se bave komunalnom delatnošću i zaštitom životne sredine [6].

Koncept saveta za zdravlje zasniva se na iskustvima projekta „Zdravi gradovi”, Regionalne kancelarije SZO za Evropu iz 1986. godine, koji obuhvata oko 100 gradova, među kojima je i Novi Sad. Uzimajući u obzir uticaj faktora životne sredine na kvalitet života i zdravlje ljudi, projekat „Zdravi gradovi” ima za cilj unapređenje zdravlja i prevenciju bolesti kroz saradnju različitih sektora na lokalnom nivou tako da svi delovi grada, uključujući domove, trgovu, ulice, škole, radna mesta, parkove i sredstva transporta budu zdrava mesta za život [6,8].

Zakon o javnom zdravlju navodi šest oblasti delovanja javnog zdravlja (član 5), a jedan od ovih tačaka je životna sredina i zdravlje stanovništva. Sprovođenje javnog zdravlja u oblasti životne sredine i zdravlja stanovništva (član 8 Zakona o javnom zdravlju) podrazumeva praćenje i analizu stanja životne sredine, u koje spada analiza vode (podzemne i površinske, vode koje se koriste za pijenje i rekreaciju), vazduha, zemljišta, otpadnih voda i otpada, praćenje i kontrola zdravstvene ispravnosti vode za piće i procena uticaja ovih faktora na zdravlje građana. Prema Zakonu o javnom zdravlju, jedinica lokalne samouprave u obavezi je da u okviru društvene brige za zdravlje preduzima preventivne mere za očuvanje i poboljšanje zdravlja, životne sredine i radne okoline [6]. U Cilju realizacije programa prilagođavanja na promene klimatskih uslova u periodu od 2023. do 2030. godine, i postizanja ciljeva održivog razvoja vezanih za ovu oblast, objavljen je planski

dokument Strategija javnog zdravlja u Republici Srbiji za period 2018–2026. godine, koja se temelji na zakonodavstvu o javnom zdravlju [5,9].

Prema ovlašćenjima koja proizilaze iz Zakona o lokalnoj samoupravi, jedinice lokalne samouprave imaju obavezu da donose urbanističke planove, uređuju i obezbeđuju obavljanje i razvoj komunalnih delatnosti, kao što su prečišćavanje i distribucija vode, odvođenje atmosferskih i otpadnih voda, proizvodnja i snabdevanje parom i toplom vodom. Lokalna samouprava je odgovorna za obezbeđivanje uslova za praćenje stanja i procenu uticaja faktora životne sredine (kao što su voda, vazduh, zemljište, zračenje) na zdravlje ljudi. Organizuje snabdevanje stanovništva ispravnom vodom za piće i hranom, pravilno odlaganje otpada, donosi programe za zaštitu i očuvanje životne i radne sredine [10].

Voda je značajan faktor u širenju bolesti, zbog čega je od velike važnosti zdravstvena ispravnost voda za piće, ali i druge vrste voda, bilo da su stajaće ili tekuće i da sistem za prečišćavanje voda pravilno funkcioniše. Laboratorijska ispitivanja vode za piće obuhvataju analize fizičko-hemijskih, mikrobioloških i bioloških parametara po propisima Pravilnika o higijenskoj ispravnosti vode za piće [1,11].

Aktivnosti koje se odnose na praćenje i analizu kvaliteta vode, vazduha i zemljišta u naseljenim područjima podrazumevaju davanje mišljenja na dokumenta prostornog i urbanističkog planiranja, vođenje registara izvora zagađenja, analize epidemiološke situacije i praćenje zdravstvenog stanja stanovništva radi procene uticaja životne sredine i rizika po zdravlje. Za njihovu realizaciju nadležni su teritorijalni zavodi i instituti za javno zdravlje koji su zajedno sa ostalim akterima sistema javnog zdravlja, u okviru teritorije koja je u njihovoj nadležnosti, odgovorni za sprovođenje aktivnosti koje propisuje zakon. Svi akteri u sistemu javnog zdravlja imaju zakonsku obavezu da informišu i angažuju stanovništvo u cilju unapređenja životne sredine. Lokalna samouprava stvara uslove za realizaciju aktivnosti angažovanjem relevantnih zdravstvenih institucija. Na osnovu predloga saveta za zdravlje, skupština grada ili opština usvaja plan javnog zdravlja i akcioni plan, koji obuhvataju programe i projekte za zaštitu životne i radne sredine, kao i očuvanje zdravlja. U realizaciji planova učestvuju sve relevantne službe lokalne samouprave koje se bave pitanjima od značaja za ovu temu, kao i druge učesnike u zajednici [1,6].

Skupština Republike Srbije je 2017. godine donela odluku o prihvatanju međunarodnog Sporazuma iz Pariza, usmerenog na borbu protiv klimatskih promena. Ovaj Sporazum obavezuje Srbiju da će doprinositi smanjenju emisije gasova koji izazivaju efekat staklene bašte na nivou koji će omogućiti zadržavanje rasta globalne temperature ispod 2°C. Stručnjaci ovu granicu smatraju ključnom za očuvanje stabilnosti klime, jer bi njeno prekoračenje dovelo do promena koje bi značajno otežale prilagođavanje na nove klimatske uslove [12].

Usvajanjem Zakona o korišćenju obnovljivih izvora energije 2021. godine i izmenom i dopunom iz 2023. godine, stvoreni su temelji za efikasniju primenu evropskih propisa u oblasti obnovljivih izvora energije, čime je omogućeno povećanje kapaciteta za proizvodnju energije iz ovih izvora [13].

## Zaključak

- Zaštita zdravlja, uključujući bezbednost životne sredine i radne okoline jedan je od glavnih zadataka javnog zdravlja
- Sistem javnog zdravlja je sistem koji obezbeđuje uslove za očuvanje i unapređenje zdravlja stanovništva, kroz aktivnosti nosilaca i učesnika u javnom zdravlju

- Nosioi aktivnosti u oblasti delovanja javnog zdravlja su instituti i zavodi za javno zdravlje koji planiraju, sprovode, prate i vrednuju aktivnosti u oblasti delovanja javnog zdravlja
- Lokalna samouprava je odgovorna za obezbeđivanje uslova za praćenje stanja i procenu uticaja faktora životne sredine (kao što su voda, vazduh, zemljište, zračenje) na zdravlje ljudi.
- Neophodno je da u rešavanju ovog problema na nivou lokalne samouprave zajednički učestvuju multidisciplinarni timovi.

## Literatura

- [1] Tanasić J. (ured.) (2022). *Priručnik za strateško planiranje javnog zdravlja na lokalnom nivou - „Mapa puta“* (Četvrto izdanje). Beograd, Srbija: Stalna konferencija gradova i opština – Savez gradova i opština Srbije.
- [2] Australian Institute of Health and Welfare. (2024). *What are determinants of health?*. Preuzeto 13. februara 2025, sa <http://www.aihw.gov.au/reports/australias-health/what-are-determinants-of-health>
- [3] World Health Organization. *Determinants of health*. Preuzeto 13. februara 2025: <http://www.who.int/news-room/questions-and-answers/item/determinants-of-health>
- [4] A.R. B.B. (2023). What is public health? a scoping review. *Arch Public Health*, 81(1):86.
- [5] Vlada Republike Srbije. (2018). *Strategija javnog zdravlja u Republici Srbiji 2018-2026. Godine*. "Službeni glasnik RS", br. 61/2018
- [6] Ministarstvo zdravlja Republike Srbije. (2016). *Zakon o javnom zdravlju*. „Službeni glasnik RS“, br. 15/2016
- [7] Vlada Republike Srbije. (2018). *Zakon o planskom sistemu Republike Srbije*. „Službeni glasnik RS“, br. 30/2018
- [8] Z.A. S.A. (2024). How to Achieve a Healthy City: a Scoping Review with Ten City Examples. *J Urban Health*, 101(1), 120-140.
- [9] Vlada Republike Srbije. (2023). *Program prilagođavanja na izmenjene klimatske uslove za period od 2023. do 2030. godine*. „Službeni glasnik RS“, br. 119
- [10] Vlada Republike Srbije. (2011). *Zakon o komunalnim delatnostima*, „Službeni glasnik RS" br. 88/11, 104/16, 95/18 i 94/2024
- [11] Vlada Republike Srbije. (1998). *Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće*, „Službeni list SRJ“, br. 42/98 i 44/99 i „Službeni glasnik RS“, br. 28/2019
- [12] Ministarstvo zaštite životne sredine Republike Srbije. (2017). Preuzeto 21. Februara 2025, sa <http://www.ekologija.gov.rs/saopstenja/vesti/usvojen-sporazum-iz-pariza>
- [13] Vlada Republike Srbije. (2021). *Zakon o korišćenju obnovljivih izvora energije*, „Službeni glasnik RS“, br. 40/21, 35/23 i 94/2024 - dr. zakon



**ISBN: 978-86-7031-712-3**