

УНИВЕРЗИТЕТ У БАЊОЈ ЛУЦИ
ФАКУЛТЕТ: ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ



ИЗВЈЕШТАЈ

о оцјени подобности теме и кандидата за израду докторске тезе

„СПЕЦИЈАЦИЈА И ЕКСТРАКЦИЈА ТЕШКИХ МЕТАЛА ИЗ ЗЕМЉИШТА СЈЕВЕРОЗАПАДА РЕПУБЛИКЕ СРПСКЕ РАЗЛИЧИТИМ ХЕМИЈСКИМ МЕТОДАМА”

кандидата мр Дијане Михајловић

ПОДАЦИ О КОМИСИЈИ

На основу одлуке Научно-наставног вијећа Природно-математичког факултета бр. 19/3.1109/13 од 18.04.2013.год. именована је комисија за оцјену подобности теме и кандидата за израду докторске дисертације под називом „Специјација и екстракција тешких метала из земљишта сјеверозапада Републике Српске различитим хемијским методама” у следећем саставу:

1. проф. др Васо Бојанић, ментор, редовни професор Пољопривредног факултета Универзитета у Бањој Луци, ужа научна област Неорганска и Органска хемија, председник,
2. проф. др Светлана Антић-Младеновић, коментор, ванредни професор Пољопривредног факултета Универзитета у Београду, ужа научна област Агрохемија, члан
3. доц. др Саша Зељковић, доцент Природно-математичког факултета Универзитета у Бањој Луци, ужа научна области Неорганска хемија, члан
4. доц. др Зора Леви, доцент Технолошког факултета Универзитета у Бањој Луци, ужа научна области Неорганска хемија, члан

Састав Комисије са назнаком имена и презимена сваког члана, звање, назив уже научне области за коју је изабран у звање, назив универзитета и факултета у којем је члан комисије стално запослен.

1. БИОГРАФСКИ ПОДАЦИ, НАУЧНА И СТРУЧНА ДЈЕЛАТНОСТ КАНДИДАТА

а) Неопходни биографски подаци

Мр Дијана (рођ. Новковић) Михајловић

- ЈМБ: 2305977106934
- рођена 23.05.1977.год. у Бањој Луци;
- удата, мајка једног дјетета;

Образовање и квалификације:

- 1991.год. завршила основну школу у Јошавци, општина Челинац, као одличан ученик, за остварени успјех награђена са дипломом Митар Трифуновић-Учо;
- од 1991. до 1995.год. похађала и као одличан ученик завршила Гимназију (општи смјер) у Бањој Луци;
- 1995.год уписала Технолошки факултет, одсјек биотехнолошко-прехранбени, у Бањој Луци и стекла звање дипломирани инжењер прехранбене технологије.
- основни студиј завршила у законом предвиђеном року, као студент генерације, са просјечном оцјеном 9,12;
- за успјех у студију награђена са Златном плакетом Универзитета у Бањој Луци;
- школске 2001/2002.год. уписала постдипомски студиј на Технолошком факултету у Бањалуци, одсјек опште и примјењене хемије;
- 25.12.2007.год. на Технолошком факултету у Бањалуци одбранила магистарску тезу под називом *"Дистрибуција и хемија тешких метала у земљиштима ријечне долине Врбаса"* и стекла звање магистра хемијских наука, област опште и примјењене хемије;
- страни језици: активно знање енглеског и њемачког језика;

Радно искуство:

- Институт заштите, екологије и информатике, Бањалука (од јуна 2002.год до марта 2003.год), Завод за екологију-стручни сарадник у Заводу за воде;
- Пољопривредни факултет, Бањалука (март 2003.год.- асистент на предметима Хемија и Биохемија, а од јуна 2008.-виши асистент на ужим научним областима Неогранска хемија и Органска хемија, на предметима Неогранска хемија, Органска хемија, Хемија).

Учешће у научно-истраживачким пројектима:

- учешће у међународном DAAD пројекту "Заштита околине-старе депоније", реализованом од стране Универзитета у Кајзерслаутерну, Универзитета у Тузли, Свеучилишта у Мостару и Универзитета у Бањалуци, сарадник на пројекту у тиму испред Технолошког факултета и Института заштите, екологије и информатике (2001-2002.год).
- учешће у међународном FP6 пројекту: "Sava River Basin: Sustainable Use, Management and Protection of Resources" No. INCO-CT-2004-509160. Истраживач у стручном тиму испред Пољопривредног факултета

Универзитета у Бањој Луци, као партнер институције у пројекту (од 2004-2007. године)

- учешће у међународном FP6 пројекту: "Reintegration of coal ash disposal sites and mitigation of pollution in the West Balkan area" No. INCO-WBC-1-509173. Истраживач у стручном тиму испред Пољопривредног факултета Универзитета у Бањој Луци, као партнер институције у пројекту (од 2005-2008. године).
- учешће у пројекту "Дистрибуција тешких метала у земљиштима ријечне долине Врбаса" суфинансираном од стране Министарства науке и технологије. Истраживач у стручном тиму испред Пољопривредног факултета Универзитета у Бањој Луци (од 2005-2006. године).
- учешће у пројекту "Садржај и мобилност тешких метала у најважнијим пољопривредним земљиштима западног дијела Републике Српске формираним на геолошки различитим матичним супстратима" суфинансираном од стране Министарства науке и технологије. Истраживач у стручном тиму испред Пољопривредног факултета Универзитета у Бањој Луци (од 2008-2010. године).

б) Списак објављених научних и стручних радова:

1. Шолаја, М., Топалић-Тривуновић, Љ., Елез, Д., **Новковић, Д. (2003)**: Микробиолошка контрола млијека и млијечних производа у промету, Гласник хемичара и технолога Републике Српске 44 (Supplementum)- VII Савјетовање хемичара и технолога Републике Српске, стр. 155-163; (*оригинални научни рад*)
2. **Новковић, Д.**, Бојанић, В., Милетић, П., Топић, Ж, Кузмановић, С. (2005): Воде Републике Српске и подизање свијести о животној средини, Аргознање, вол.6, бр.2, стр.5-13; X савјетовање агронома РС; (*стручни рад*)
3. Бојанић, В., **Новковић, Д. (2007)**: Легислатива у области вода у Републици Српској и њена усклађеност са прописима Европске Уније, IX YUCCOR- Научно-стручни симпозијум, Књига радова, стр. 359-365.; (*стручни рад*)
4. Бојанић, В., **Новковић Д. (2008)**: Хемијске карактеристике љековитих вода Републике Српске, X YUCCOR -Књига радова, Научно-стручни симпозијум (2008), стр. 159-161; (*стручни рад*)
5. **Новковић, Д.**, Антић-Младеновић, С., Предић, Т., Лукић, Р. (2008): Дистрибуција никла у земљиштима ријечне долине Врбаса, Аргознање, вол.9, бр.2, стр.69-79; XIII савјетовање агронома РС; (*оригинални научни рад*)
6. **Новковић, Д.**, Антић-Младеновић, С. (2009): Процјена загађености земљишта ријечне долине Врбаса са неким тешким металима, Гласник хемичара и технолога Републике Српске, XV савјетовање хемичара и технолога РС, стр.175-181; (*оригинални научни рад*)
7. Маличевић З., Раилић, Б., Бабић, М., **Михајловић, Д. (2011)**: Контрола орошивача у циљу имплементације ГлобалГап стандарда, Агрознање, вол.12, бр.2, стр.183-190; XVI савјетовање агронома РС; (*оригинални научни рад*)
8. **Михајловић, Д.**, Антић-Младеновић, С., Радановић, Д., Предић, Т., Бабић, М., Марковић, С., Маличевић З. (2012): Contents of nickel, zinc, copper and lead in the agricultural soils of the plains in the northwestern part of Republic of Srpska, Агрознање, вол.13, бр.1, стр.123-134; I међународни симпозијум и XVII савјетовање агронома РС; (*оригинални научни рад*)
9. Марковић, С., Черековић, Н., Тодоровић, В., Кљајић, Н., **Михајловић, Д.**

(2012): The content of NPK nutrients in vegetative organs of cauliflower (*Brassica oleracea var. botrytis L.*) grown in soilless culture technique, *Агрознање*, вол.13, бр.4, стр.633-644; I међународни симпозијум и XVII савјетовање агронома РС; (оригинални научни рад)

а) Навести неопходне биографске податке: школовање, успјех у току школовања, кретање у служби, резултати научно-истраживачког или стручног рада, јавна признања, друштвене активности и познавање страних језика;

б) У прилогу биографије доставити списак објављених научних радова.

2. ЗНАЧАЈ И НАУЧНИ ДОПРИНОС ИСТРАЖИВАЊА

а) Значај истраживања

Интензивни технолошки развој, индустријализација и урбанизација којима је обиљежен XX вијек, праћени су емисијом великих количина различитих, потенцијално штетних и токсичних материја у животну средину. Међу овим супстанцама налазе се и тешки метали (енг. *heavy metals*, синоним: енг. *trace elements*-елементи у траговима), елементи који, због своје неуништивости и биогеохемијског кружења, могу да доведу до еколошких и других проблема. Због недовољне информисаности јавности, као и чињенице да је у индустријски и технолошки развијеним земљама свијета проблем загађивања животне средине са различитим полутантима веома изражен, код нас се често појављују нетачне тврдње да су тешки метали веома заступљени у животној средини и да су јако токсични.

Ово истраживање треба да пружи својеврстан допринос у смислу утврђивања прецизних чињеница о количинама тешких метала у земљиштима сјеверозападног дијела Републике Српске, као и о дијелу утврђених укупних садржаја тешких метала који је приступачан за биљке и који се потенцијално укључује у ланац исхране и процес кружења материја у животној средини.

б) Преглед истраживања

Уз ваздух и воду, земљиште преставља најважнију компоненту животне средине. Главна улога земљишта је обезбјеђивање неопходних услова за раст и развој различитих организама, посебно биљака, без којих живот на Земљи не би могао да опстане. Такође, оно је средина у којој се одвија разградња изумрлих (дијелова) биљака, животиња и микроорганизама. Због тога земљиште има важну улогу у процесу кружења материја у природи. Посматрано са хемијског становишта, земљиште је хетерогена смјеса неорганских и органских материја, воде и гасова, која се налази у стању динамичке равнотеже и која је подложна промјенама под утицајем спољашње средине, због чега се код земљишта истих, као и различитих типова, јавља велика варијабилност хемијских, минералошких, физичких и биолошких својстава.

Тешки метали представљају велику групу елемената металног карактера са специфичном масом већом од 5 g/cm^3 . Укључују елементе који су есенцијални за живе организме (Cu, Ni, Zn, Mn), као и неесенцијалне, потенцијално токсичне елементе (Pb, Cd, Hg, As). Тешки метали у земљиште доспијевају из природних извора и/или под утицајем антропогених активности, а пошто се не могу уништити и разложити често се задржавају у земљишту дуже времена.

За процјену приступачности тешких метала у земљишту, као и њиховог

потенцијалног утицаја на животну средину, неопходни су подаци о садржају метала у земљишном раствору, као и подаци о њиховом укупном садржају (*Abollino et al., 2002*), који се добијају аналитичким путем, разним поступцима разарања земљишта, односно поступцима за екстракцију метала. Хемијске методе екстракције метала веома су заступљене у хемији земљишта, хемији животне средине, неорганској и аналитичкој хемији. Оне су предмет бројних истраживања и студија проведених крајем XX и почетком вијека XXI.

Тешки метали су у земљишту, зависно од поријекла, физичких и хемијских карактеристика, те карактера и интензитета педогенетских процеса, присутни у различитим облицима: у земљишном раствору (водно-растворљиви), размјењиво и специфично адсорбовани, у различитим једињењима (сулфиди, фосфати, карбонати), везани за органску материју, оксиде мангана, алуминијума и гвожђа или у кристалним структурама силиката. Посматрано са становишта мобилности и приступачности, најслабије су везани метали у земљишном раствору и измјењиво-адсорбовани метали и они углавном представљају онај дио укупног садржаја који је биљкама приступачан. Најјаче су везани метали у првобитним асоцијацијама сулфида и силиката и они чине онај дио укупног садржаја који је биљкама неприступачан. Између директно приступачних и сасвим неприступачних облика налази се велика група једињења (карбонати, оксиди, органски комплекси) која представљају потенцијално приступачне облике ових елемената у земљишту.

Укупни садржај метала у земљишту одређује се киселинском дигестијом узорака земљишта са флуороводоничном киселином (HF), која је једина минерална киселина која разграђује кристалне решетке силикатних минерала. Међутим, с обзиром да се метали уграђени у кристалне структуре силиката сматрају неприступачним и, према томе, немају значаја за животну средину, у пракси се поступци дигестије најчешће изводе киселинским смјесама: $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ или $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, које дају псеудо-укупне садржаје, односно у раствор преводe елементе из свих хемијских облика, изузев силиката. У добијеним екстрактима садржај метала се одређује неком од метода квантитативне хемијске анализе (нпр. методом атомске апсорпционе спектрофотометрије (AAS), методом индуковане плазме (ICP-MS) и др.).

Екстракција тешких метала из земљишта у сврху одређивања њихове биоприступачности, проводи се извођењем појединачних, селективних екстракција (енг. *single extraction*) или секвенцијалном екстракцијом (енг. *sequential extraction*) са реагенсима различитих хемијских својстава (*Rauret, 1998*). Ови поступци имају за циљ издвајање метала из фракција у којима су они везани за различите компоненте земљишта. Појединачне екстракције подразумјевају третман узорка земљишта са једним одабраним реагенсом, док секвенцијалне екстракције подразумјевају третман једног узорка земљишта са више различитих реагенаса, гдје се сваки од наредних корака (фаза) екстракције проводи кориштењем фракције узорка заостале од претходних третмана. Управо зато екстракције са једним реагенсом проводе се уз мању вјероватноћу грешке у појединим фазама екстракције, него поступци секвенцијалне екстракције (*Pijnenburg et al., 2007*).

Појединачне екстракције (енг. *single extraction*) су брзе и једноставне методе које омогућавају добијање информација о приступачности метала и процјени њиховог утицаја на животну средину (*Ibragimow et al., 2010*). Одређена екстракциона средства могу да, под извјесним условима, издвоје ону количину метала која одговара њиховом усвојеном садржају у биљкама. Под укупном количином потенцијално приступачних метала подразумјевају се они облици који у релативно кратком временском року, на примјер у току једне вегетационе сезоне, могу да пређу

из чврсте у течну фазу земљишта, односно у фазу земљишта из које су метали најприступачнији биљкама.

Према *Brümmner-u* (1986) приступачност метала за биљке зависи од следећих фактора: 1. укупне количине потенцијално приступачних елемената у земљишту-фактор количине, 2. концентрације, односно активности елемената у земљишту-фактор интензитета и 3. брзине размјене елемената између чврсте и течне фазе земљишта и биљних корјенова-фактор кинетике. *Jones et al.* (1984) истичу да потенцијално приступачни облици обухватају метале који су измјењиво и специфично апсорбовани на земљишним колоидима, метале везане у органској материји, као и мањи дио метала везаних у оксидима и минералима глине.

Активност, односно концентрација тешких метала у земљишном раствору представља резултат успостављене равнотеже између метала везаних за органску материју, минерале глине, оксиде мангана, гвожђа и алуминијума, и растворљивих метала у земљишном раствору (*Lindsay, 1979*). Активност метала у раствору је под великим утицајем рН-вриједности и/или редокс потенцијала земљишта. Бројна истраживања проведена су са циљем проналаска универзалног екстракционог средства које ће се моћи успјешно користити за екстракцију метала из различитих типова земљишта, односно из земљишта која се разликују у погледу хемијских и физичких карактеристика. Добијени резултати указују на то да универзално екстракционо средство не постоји, те да се избор најпогоднијег реагенса врши зависно од типа и карактеристика земљишта. Следећи веома значајан фактор јесу хемијска својства сваког појединачног хемијског елемента, могућа оксидациона стања и укупни садржај у земљишту. Приликом избора одговарајућег реагенса покушава се на највјернији начин симулирати интензитет и правац одвијања процеса у природи и на тај начин добити што вјернија слика о мобилности и приступачности одређеног метала за биљке. Идеалном процедуром хемијске екстракције се сматра она која омогућава утврђивање како за биљке приступачних (активних) форми метала, тако и потенцијално приступачних садржаја метала, који биљке усвајају преко коријеновог система током времена (*Levesque and Mathur, 1988*).

Методe појединачне екстракције представљају корисне тестове, који омогућавају да се на брз и једноставан начин добију подаци о садржају мобилних металних јона, који су неопходни не само за процјену њихове приступачности, већ и за процјену намјене и употребљивости земљишта (нпр. за пољопривредну производњу или за гајење одређених култура), као и потенцијалног ризика у животној средини. Главни недостатак ових метода је у ризику да се кориштењем једног одређеног реагенса (екстракционог средства) под одређеним условима не издвоје све форме металних јона из хемијски најслабије везаних облика, мада постоји и подаци који указују да екстрахована количина значајно превазилази усвојену количину. У пракси се показало да су многа екстракциона средства мање селективна, него што се то претпоставља. О овој чињеници се мора водити рачуна и приликом интерпретације резултата (*Rao et al., 2008*). Из тог разлога за сваки тип земљишта пожељно је, такође, урадити поређење ефикасности више метода селективне екстракције ради одабира најпогоднијег екстракционог средства. Један од најчешћих начина за одређивање ефикасности екстракционог средства представља израчунавање корелационих веза између екстрахованих метала из земљишта и садржаја метала у биљкама са исте локације.

Реагенси који се користе за провођење појединачних метода екстракције су бројни. Представљају блага хемијска средства, захваљујући којима се метали издвајају из водно-растворљиве, размјењиво адсорбоване и хелатне форме у земљишту, из којих их и биљке усвајају преко коријеновог система. Поменута

екстракциона средства могу се подијелити на 4 групе:

1. непуферни раствори соли (нпр. 0,1M NaNO₃, 0,01-0,1M CaCl₂, 1M NH₄NO₃),
2. пуферни раствори соли (нпр. NH₄NO₃ са рН=7 и рН=4,8),
3. разблажени раствори киселина (нпр. разблажени раствори сирћетне, хлороводоничне, оксалне и др. киселина) и
4. хелатни агенси (нпр. етилендиамино-тетрасирћетна киселина/EDTA, диетилентриамино-пентасирћетна киселина/DTPA).

Раствори соли, пуферни или непуферни, екстрахују углавном јоне из размјењиве фракције (дио метала адсорбован услед наелектрисања минералног и органског дијела земљишта који је у земљишту уситњен до величине колоида), као и јоне из земљишног раствора, али не и из других фракција, које представљају носиоце потенцијално приступачних метала, па неки аутори тврде да на основу њих не добијају потпуне информације о приступачности метала (*McLaughlin et al, 2000*).

Разблажени киселински раствори екстрахују метале не само из размјењиво адсорбоване фракције, већ и оне везане за карбонате, а дјеломично или у појединим случајевима потпуно и метале везане за оксиде мангана и гвожђа и органску материју. Један од кључних аргумената због кога се предност код избора адекватне методе појединачне екстракције даје растворима неутралних соли, над киселинским реагенсима је чињеница да они не мијењају реакцију земљишта и да вјерније симулирају процесе јонске измјене који се одвијају у земљишту (*Hamon et. al., 2006*).

У току последње деценије, екстракциони раствори на бази јаких хелатних агенаса све више замјењују разблажене растворе киселина при одређивању приступачног садржаја тешких метала у земљишту. Хелатни агенси (EDTA, DTPA), издвајају метале, такође, из размјењиво адсорбоване фракције, те из комплекса са органском материјом, као и метале оклудоване на земљишним хидроксидима (*Sloot et al., 1997*). Теоријске основе за примјену ових раствора поставили су *Lindsay and Norvell (1978)*, који су, на основу принципа хелатне хемије, пошли од претпоставке да хелатни агенси могу да реагују са приступачним микроелементима у земљишту. Реакцијом између хелата и слободних металних јона у земљишном раствору долази до формирања растворљивих комплекса, што изазива редуkcију активности слободних металних јона у раствору. Да би се успоставила поремећена равнотежа, долази до десорпције металних јона који су измјенљиво адсорбовани на земљишним колоидима, као и до дисоцијације лако-растворљивих једињења метала. Метали који су на тај начин прешли у раствор, такође, граде хелатне комплексе. При томе, количина метала у хелатним комплексима, који настају током екстракције, налази се подједнако и у функцији активности металних јона у раствору (што представља фактор интензитета) и у функцији способности чврсте фазе земљишта да надокнади металне јоне који су већ наградили хелатне комплексе (што је фактор кинетике).

На ефикасност и избор реагенса за провођење хемијске екстракције утичу основна својства испитиваних земљишта, у првом реду реакција земљишта, садржај органске материје и глине, те капацитет адсорпције катијона. Мобилност и приступачност метала присутних у земљишту је генерално на ниском нивоу, посебице при алкалној реакцији земљишта и високом садржају органске материје и глине (*Yoon et al., 2006*).

Реакција земљишта значајно утиче на ефикасност екстракције, тако је у киселој средини (рН≤4) обим ослобађања тешких метала виши, но у условима благе киселости (рН=5,6) или при рН-вриједностима које одговарају неутралној реакцији (рН=7). У киселој средини (рН≤4) метали се ослобађају из фракција у којима су везани за карбонате, оксиде мангана и гвожђа и органску материју, док се при

вишим рН-вриједностима (рН=5,6 и/или 7) метали ослобађају из размјењиве фракције (Zhang, 2008).

Европски институт референтних материјала и мјера (енг. *Standards, Measurements and Testing Programme* -пријашњи назив енг. *The Community Bureau of Reference (BCR)*) провео је више пројеката са намјером да се дефинише стандардна метода или методе појединачне екстракције. То је резултовало усвајањем више различитих метода појединачне екстракције као референтних. Тако су за одређивање приступачног кадмијума, никла, олова, бакра и цинка као стандардне методе за минерална тла предложене као референтне појединачне екстракције са 0,43М НОАс, 0,005М ЕДТА и 1М НН₄ОАс, за карбонатна земљишта екстракције са 0,005М ЕДТА, те са 0,05М ДРТА, 0,01М СаСл₂ и 0,1М триетанол-амином (Ure, 1993, Quevauviller 1995).

У неким европским земљама стандардна метода појединачне екстракције изабрана је на основу серија истраживања и пројекта, на бази преовладавајућег типа земљишта. На примјер, у Њемачкој је као референтна метода за одређивање мобилних форми метала усвојена екстракција са 1М НН₄НО₃ (DIN 19730, 1993) којом су поред методологије рада дефинисане и граничне вриједности утврђених садржаја метала у земљишту са становишта утицаја на животну средину. Према овом стандарду максимално дозвољене количине приступачних садржаја метала су 0,5 mg Cu/kg, 0,75 mg Zn/kg, 1,75 mg Pb/kg и 0,75 mg Ni/kg.

У Француској су за одређивање приступачног бакра, цинка и мангана за потребе ђубрења као стандардне усвојене двије методе: 1. са 0,01М ЕДТА и 1М НН₄ОАс, рН=7 и рН=2. и 2. са 0,05М ДРТА, 0,01М СаСл₂ и 0,1М триетанол-амином (AFNOR 1994). Према италијанским прописима стандардне методе за одређивање приступачног бакра, цинка и мангана у киселим земљиштима су појединачне екстракције са 0,02М ЕДТА и 0,5М НН₄ОАс, рН=4,6, те екстракција са 0,05М ДРТА, 0,01М СаСл₂ и 0,1М триетанол-амином (UNICHIM, 1991). У Холандији се као метода за одређивање приступачности и мобилности тешких метала у загађеним земљиштима препоручује екстракција са 0,01М СаСл₂ (Houba et al., 1990). У Швајцарској је референтно екстракционо средство 0,1М НаНО₃ (VSB0, 1986), а у Великој Британији се одређивање приступачног бакра проводи екстракцијом са 0,05М ЕДТА при рН=4 (MAF, 1981).

Из свега наведеног је јасно да је дефинисање и избор одговарајућих метода појединачне екстракције комплексно питање, које се не може ријешити на глобалном нивоу, првенствено због комплексности земљишта, варијације у погледу основних својстава земљишта које утичу на мобилност и приступачност метала, те укупног садржаја тешких метала у њему, тј. чињенице да ли се ради о контаминираним или незагађеном земљишту или не, као и природе и хемијских карактеристика одређених металних јона. Самим тим је тумачење и поређење резултата добијених на основу проведених хемијских анализа и тестова врло сложено (Sloot et al, 1997, Rao et al, 2008).

Секвенцијалном екстракцијом (хемијском специјацијом) се, за разлику од појединачних екстракционих средстава која пружају податке само о приступачним и мобилним садржајима метала, добијају и подаци о потенцијално приступачним количинама метала. На основу тих сазнања могуће је утицати и на процесе у земљишту у смислу стварања услова при којима се тешки метали највећим дијелом налазе у мање активним формама (Uree, 1993). До данас су развијене различите методе секвенцијалне екстракције. Све се заснивају на издвајању метала из различитих фракција земљишта и проводе се у 3-8 корака или фаза.

Поступци хемијске специјације (фракционе екстракције) тешких метала из земљишта осмишљени су у сврху разумијевања хемије тешких метала и њихове интеракције са компонентама земљишта као што су глина, органска материја и земљишни раствор. Заснивају се на постепеној екстракцији метала (примјеном хемијских агенаса растуће јачине) из појединих компоненти земљишта, које одређују приступачност метала. У том смислу, један метал, био он есенцијалан или потенцијално токсичан, сматра се биоприступачним ако је у земљишту присутан у хемијској форми коју биљке могу да усвоје.

Захваљујући хемијској специјацији добијају се информације о природи и начину везивања метала у земљишту, као и о јачини успостављених веза између метала и појединих фракција земљишта. На тај начин, у оквиру једне методе, могуће је истовремено одредити не само количине метала које се сматрају приступачним биљкама, већ и количине метала које су потенцијално приступачне (могу то да постану у условима измјењене реакције земљишта и/или редокс-потенцијала) и количине метала који немају значаја за животну средину, односно налазе се у хемијски неприступачним формама.

Модел фракционе екстракције, полази од претпоставке да у земљишту (као и у седиментима, сходно њиховој сродности), под утицајем разних еколошких чинилаца, постоје следеће фракције метала:

1. водно-растворљиви и размјенљиво адсорбовани метали. Количина метала у овој фракцији одређена је процесима адсорпције-десорпције, сходно закону о дјеловању маса (успостављање равнотеже земљишта са раствором између јона различитог наелектрисуња).
2. специфично адсорбовани и метали везани за карбонате. Садржај метала у овој фракцији у великој мјери зависи од рН-вриједности земљишта.
3. метали оклудовани на оксидима мангана и гвожђа. Фракција оклудованих метала налази се под утицајем промјена рН-вриједности, односно термодинамички је нестабилна у анаеробним условима.
4. метали везани за органску материју. Под оксидационим условима долази до појачане минерализације органске материје, чиме долази и до ослобађања растворљивих облика метала.
5. метали структурно везани у силикатима. Ова фракција представља онај дио метала који је у земљишту најјаче везан и у условима који нормално владају у земљишту, не очекује се да дође до његовог ослобађања.

Према *Förstner-u* (1985) мобилност и приступачност метала у земљишту опада у секвенцијалном низу, од лако приступачних до неприступачних облика, зато што се у свакој следећој секвенци поступне екстракције примјењује реагенс, који има већу екстракциону способност од претходног, односно јачина екстракционих средстава расте по фазама екстракције.

Прелазак метала из потенцијално приступачних у приступачне облике и обрнуто зависи од услова средине. Растварање метала из фракције карбоната дешава се у условима повећања киселости, метали оклудовани на оксидима прелазе у раствор у редукционим условима, док је повећање мобилности метала из органске фракције веће у оксидационим условима. Фракција која обухвата водно-растворљиве и измјенљиво адсорбоване метале у земљишту најчешће се екстрахује неутралним растворима соли: KNO_3 , CaCl_2 , MgCl_2 (*Gibbs, 1977, Sposito et al., 1982, Kuo et al., 1983, Shuman, 1985*). Тешки метали који су везани за карбонате могу бити преведени у раствор помоћу NaOAc , $\text{pH}=5$ (*Tessier et al., 1979*). *McLaren and Crawford* (1973) су утврдили да би снижавање рН-вриједности овог раствора могло да проузрокује

дјелимично растварање оксида мангана и гвожђа. *Sposito et al.* (1982) наводе да се метали везани за карбонате могу екстраховати помоћу натријумове соли етилендиамин-тетрасирћетне киселине, Na_2EDTA ($\text{pH}=4,5$), али, такође, истичу и да посебну пажњу треба посветити избору одговарајућег момента за растварање карбоната у току секвенционалне екстракције, јер ниједан од предложених реагенаса није строго специфичан, тако да поред карбоната, може доћи до растварања и неких других једињења за која су метали везани.

Реагенси за издвајање метала оклудованих на оксидима мангана и гвожђа представљају комбинацију средстава за редукцију метала до њихових феро- и мангано- форми и средстава која редуковане елементе одржавају у раствореном стању. За ту сврху најчешће се користе: 1. хидроксиламин хидрохлорид, растворен у сирћетној киселини (*Tessier et al.*, 1979) и 2. натријум-дитионит растворен у лимунској киселини (*Jenne*, 1968; *Fischer and Fechter*, 1982; *Kuo et al.*, 1983). *Gupta and Chen* (1975) су, након паралелног испитивања оба наведена начина екстракције на седиментима, закључили да употреба хидроксиламин хидрохлорида има извесних предности у односу на употребу дитионита. Њихова истраживања су показала да је са дитионит-цитратом добијена мања концентрација тешких метала, него при екстракцији са хидроксиламин хидрохлорид-ацетатом. Осим тога, дитионит-цитрат је у великој мјери обогаћен цинком, који може да формира сулфиде са испитиваним металима и на тај начин доведе до њиховог таложења. Због тога је обавезно пречишћавање овог реагенса прије екстракције, што компликује његову употребу.

Поред реагенаса који истовремено дјелују и на оксиде мангана и на оксиде гвожђа, користе се и реагенси за њихову селективну редукцију. *Chao* (1972) наводи да је хидроксиламинхидрохлорид ($\text{pH}=2$) врло специфичан у редукцији оксида мангана. Према *Shuman-u* (1982) фракција метала оклудованих на аморфним и слабо искристалисаним оксидима гвожђа може бити екстрахована са амонијум-оксалатом ($\text{pH}=3$), док се са аскорбинском киселином и оксалатом екстрахује фракција метала оклудованих на кристалним оксидима гвожђа. Међутим, *Brümmer* (1986) закључује да још увијек постоје велике потешкоће у разликовању ових фракција, јер реагенси за њихово одређивање ипак нису у потпуности специфични.

За екстракцију метала везаних за органску материју, такође је предложено неколико различитих реагенаса. Метод који су препоручили *Gupta* и *Chen* (1975) састоји се у оксидацији органске материје топлим водоник-пероксидом, у присуству разблажене HNO_3 . Међутим, иако се овим начином екстракције не обезбеђује потпуна оксидација органске материје, употреба јачих оксидационих средстава (под којима се најчешће подразумјевају јаче киселине), могла би да доведе и до значајнијег растварања силиката. Због тога *Tessier et al.* (1979) препоручују употребу H_2O_2 , као компромис између непотпуне оксидације органске материје и задржавања силиката у непромењеном облику. *Kuo et al.* (1983) и *Shuman* (1983) су, такође, за разарање органске материје користили H_2O_2 . Међутим, *Shuman* (1985) је установио да примјеном H_2O_2 може доћи и до дјелимичног растварања оксида мангана, што истиче као недостатак при коришћењу тог реагенса, па као другу могућност препоручује раствор NaOCl ($\text{pH}=8,5$). Друга група аутора (*Fisher and Fechter*, 1982; *Sposito et al.*, 1982) предлаже да се органска фракција метала екстрахује помоћу једног од следећих раствора: NaOH , Na_2EDTA , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ или $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Резидуална фракција тешких метала, која остаје након издвајања претходно наведених фракција, састоји се од стабилних силикатних минерала, отпорних сулфида и мале количине отпорних облика органске материје. Овај остатак може бити потпуно растворен под дејством HF , у комбинацији са још неком јаком минералном киселином, која би обезбједила потпуну разградњу заостале органске

материје (*Tessier et al., 1979; Brümmer, 1986; Xiangdong et al., 1995*). Разарање силиката би могло да се изврши и алкалном фузијом, на високим температурама (*Kanehiro and Sherman, 1965*).

Екстракције са реагенсима растуће јачине представљају лабораторијску симулацију различитих утицаја и процеса из животне средине (као што су атмосферске падавине, киселе кише, поплаве, температурне варијације, процес распада и ресинтезе матичног супстрата и др.), који подстичу ослобађање метала из различитих облика у земљишту. Главни циљ метода специјације је превођење метала везаних за чврсту материју земљишта у раствор кориштењем различитих екстракционих средстава. За разлику од селективних метода појединачне екстракције код којих ефикасност зависи од специфичности и селективности кориштеног екстракционог средства, секвенцијална екстракција омогућава да се комбинацијом серије реагенаса побољша ефекат и успјешност проведене екстракције. При том се добијају детаљније информације о поријеклу, облицима појављивања, биолошкој и физичко-хемијској приступачности и мобилности метала.

Након примјене хемијске специјације на земљиштима која се не налазе под утицајем антропогених извора загађивања, многи аутори су потврдили да се у тим условима јавља релативно високо учешће метала у резидуалној форми земљишта. За разлику од незагађених земљишта распоред метала по хемијским фракцијама земљишта која су изложена некој антропогеној активности је нешто другачији, тј. повећан је њихов садржај у лабилнијим, односно потенцијално приступачним и приступачним хемијским фракцијама, уз смањивање њиховог релативног учешћа у резидуалној фракцији. (*Rao et al., 2008*). Једна од најстаријих и најчешће кориштених метода је секвенцијална екстракција у 5 корака, коју су публиковали *Tessier et al. (1979)*.

Tessier et al. (1979) су систематизовали аналитички поступак фракционе екстракције, према коме укупни садржај тешких метала у седиментима (као и у земљишту, с обзиром на њихову велику сличност) може бити раздвојен на следеће хемијске фракције:

1. размјенљиви метали-екстракцијом са 1М $MgCl_2$, pH=7,
2. метали везани за карбонате и специфично адсорбовани метали-екстракцијом са 1М $NaOAc$, pH=5,
3. метали везани за оксиде мангана и гвожђа-издвајање са 0,04М хидроксиламин хидрохлоридом ($NH_2OH \cdot HCl$) у 25% $HOAc$, pH ≈ 3 , на $96 \pm 2^\circ C$,
4. метали везани за органску материју –екстракција са 0,02М HNO_3 и 30% H_2O_2 , pH=2, на $85 \pm 2^\circ C$,
5. метали везани за силикате-разарањем у смјеси киселина: HF и $HClO_4$

Касније су модификацијом ове процедуре настале бројене методе секвенцијалне екстракције. Поменуте модификације су се односиле на избор, концентрацију реагенса за издвајање метала из одређених фракција земљишта, распоред издвајања појединих фракција, али и на реакционе услове. Да би се отклонио недостатак униформности екстракционих поступака, отежаног међусобног поређења добијених резулта и непостојања референтне шеме екстракције Европски институт референтних материјала и мјера је организовао серије компаративних студија различитих поступака екстракције метала и радионица које су имале за циљ успостављања заједничке процедуралне шеме. То је резултовало оптимизацијом поступка секвенцијалне екстракције стварањем референтне методе и свођењем процедуре на три фазе/корака (*BCR 601, Quevauviller et. al., 1993, 1997*).

Овом процедуром се у три екстракционе фазе из земљишта издвајају метали из

следећих хемијских облика:

1. фракција: водно-растворљиви, измјењиво-адсорбовани и метали везани за карбонате, који се екстрахују из земљишта са 0,1М НОАс,

2. фракција: метали из редукујућих хемијских облика (Fe, Mn-оксиди), екстракција се проводи са 0,1М хидроксиламин хидрохлоридом при рН=2,

3. фракција: метали из оксидујућих фракција (органичка материја), екстрахују се са 30% H₂O₂ и 1М NaOAc, рН=5, уз дигестију на 85±2⁰С. Описани поступак је прихваћен као стандардна метода секвенцијале екстракције (*BCR 601, Quevauviller et. al., 1997*). Даљња истраживања указала су на сврсисходност малих измјена ове методе у смислу допуне и измјене реакционих услова, као што су процедура мућкања и брзина центрифугирања. (*Rauret, 1999*).

Садржај метала у првој фракцији зависи од реакције земљишта и најчешће се повећава са порастом киселости земљишта. Другу, оперативну дефинисану фракцију представљају метали везани за оксиде мангана и гвожђа. До ослобађања метала из ове фракције долази у редукционим условима (нпр. у току поплаве). Трећу фракцију представљају метали везани за органску материју земљишта, који се ослобађају у току процеса минерализације органске материје, који је интензивнији у оксидационим условима.

Ефикасност кориштених екстракционих средства за провођење селективне екстракције се може процијенити провођењем једноставне корелационе анализе резултата добијених примјеном различитих реагенса (*Zhu et al., 2012, Feng et al., 2005, Schoning et al., 2008*). Прва фаза процедуре секвенцијалне екстракције се може посматрати као метода појединачне екстракције, па се добијени резултати о садржајима метала могу корелирати са резултатима добијеним провођењем екстракције са једним реагентом (*Zhu et al., 2012*).

в) Радна хипотеза са циљем истраживања

Различита средства (хемијски реагенси) за екстракцију тешких метала из земљишта ће издвојити различите количине метала. На екстракцију и специјацију тешких метала у земљишту, односно на њихов садржај у појединим хемијским облицима, као и на ефикасност њихове екстракције из земљишта, утиче већи број фактора: тип и својства земљишта (рН, садржај органске материје, СЕС, садржај глине), поријекло и врста матичног супстрата, укупни садржај метала у земљишту, антропогени утицаји, степен евентуалне контаминације и/или загађења земљишта тешким металима, хемијске карактеристике примјењеног екстракционог средства, те хемијске карактеристике одређеног метала.

Вриједности добијене екстракцијом метала из земљишта указују на њихов утицај или трансфер из земљишта преко биљака у друге сфере животне средине, а тиме и на степен ризика за земљишта и животну средину у сјеверозападном дијелу Републике Српске. При томе, на основу досадашњих сазнања из сличних истраживања у свијету, може се очекивати повећан трансфер и ризик од метала на локацијама са земљиштима киселе реакције и/или укупним садржајем метала вишим од дозвољених вриједности за пољопривредна земљишта. Овај рад се, осим тога, заснива на хипотези да се поједине методе екстракције које се практично користе за процјену обезбјеђености земљишта тешким металима из групе корисних микроелемената, могу успјешно користити и за одређивање граничних вриједности за приступачне количине потенцијално токсичних метала, чиме би се постигле и временске и економске уштеде у хемијском испитивању.

Циљ истраживања подијелен је на следеће подцијелине:

1. да се одреди ефикасност различитих екстракционих средстава за издвајање тешких метала (никла (Ni), цинка (Zn), бакара (Cu) и олова (Pb)) из земљишта формираних на матичним супстратима различитог геолошког поријекла, што условљава и разлике у укупним садржајима тешких метала, као и разлике у основним хемијским својствима земљишта (нпр. рН-вриједност),
2. да се утврди у којој мјери основна својства земљишта (рН, садржај карбоната, садржај органске материје, садржај глине, капацитет адсорпције катијона-СЕС) утичу на мобилност тешких метала, а тиме и на избор адекватног екстракционог средства,
3. да се, поређењем ефикасности одређених екстракционих средстава, добију подаци о томе који од поменутих реагенаса може успјешно да се користи за одређивање мобилних количина тешких метала у земљиштима одређених својстава, а тиме и њихове приступачности и процјену њиховог утицаја на животну средину,
4. да се одреди заступљеност тешких метала у оперативно дефинисаним хемијским фракцијама земљишта примјеном методе секвенцијалне (фракционе) екстракције, чиме ће се добити јаснија слика о томе која количина метала се у условима који владају у испитиваним земљиштима налази, не само у присупачном, већ и у потенцијално приступачном облику и може да постане приступачна уколико дође до промјене услова средине (на примјер: смањење рН-земљишта, тј. закисељавање земљишта и/или промјена оксидо-редукционих услова у земљишту). Сем тога, циљ је да се на основу дистрибуције метала у оперативно дефинисаним фракцијама, процјени удио антропогених извора метала на испитиваним земљиштима, те
5. да се изврши евалуација примјењивости поступака екстракције који се користе ради процјене обезбјеђености земљишта корисним микроелементима за истовремену процјену степена ризика од контаминације животне средине тешким металима који нису неопходни за живи свијет, имајући у виду да се у свијету и код нас користе одвојени, екстракциони поступци за оцјену обезбјеђености земљишта корисним микроелементима и процјену загађености земљишта.

г) Материјал и метод рада

Истраживања у овом раду ће се одвијати у двије фазе:

1. први дио се односи на прелиминарно истраживање, у коме ће бити одређени укупни садржаји тешких метала: никла (Ni), цинка (Zn), бакара (Cu) и олова (Pb) у одабраним земљиштима на сјеверозападу Републике Српске, као и основна хемијска својства тих земљишта (рН, садржај карбоната, садржај органске материје, капацитет адсорпције катијона-СЕС). На основу резултата овог дијела истраживања извршиће се груписање земљишта испитиваног подручја према хемијским својствима, која директно или индиректно утичу на садржај и хемију тешких метала у земљишту;

2. други дио односи се на испитивање ефикасности разних екстракционих средстава и поступака за екстракцију тешких метала из њихових приступачних или потенцијално приступачних облика налажења у земљишту.

Прелиминарно истраживање обухватиће: одабир локација узорковања земљишта, узорковање, пријем, припрему и сушење узорака, уситњавање и просијавање (одвајање фракције мање од 2 mm за извођење хемијских анализа).

Узорковање земљишта биће проведено на подручју сјеверозапада Републике Српске. С обзиром на физичко-географске карактеристике ово подручје је подијељено на три геоморфолошке цјелине:

1. низијски терени и заравни представљају водећи пољопривредни простор Републике Српске, а обухватају ријечне долине и поља различите величине, формирана нарочито уз ушћа (Лијевче поље, Приједорско поље и др.). Овдје се одвија првенствено ратарска и повртларска производња, иако се у новије време значајно шире и површине под воћњацима.
2. брежуљкасто-заталасани терени који се издижу изнад долина и заравни цијелим југозападним ободом Панонског басена, представљају, такође, значајан пољопривредни простор Републике Српске гдје су заступљене ратарске културе, воћњаци, ливаде и шуме.
3. брдско–планинско подручје заузима велико пространство у западном дијелу Републике Српске. Земљишта ових предјела су у значајној мјери под шумама, а она која нису, користе се екстензивно као пашњаци, или се као мање површине обрађују за ратарске културе (најчешће кромпир и зоб)

У области узорковања у све три цјелине биће одабрани локалитети на којима ће бити узето више просјечних узорака обрадивог, пољопривредног земљишта, по принципу одабира најмање 5 микролокација (појединачних просјечних узорака) за један квадрант површине цца. 5-10 km². На свакој одабраној микролокацији биће узета два просјечна, збирна узорка из два слоја (дубине): површинског, ораничног (0-25 cm) и подораничног (25-50 cm). Сваки просјечан, збирни узорак формираће се од више појединачних (цца. 10) узорака из одређеног слоја (дубине), при чему се појединачни узорци односе на исту парцелу (микролокацију), чиме се минимизира утицај хетерогености земљишта на испитиване параметре и омогућава формирање репрезентативног узорка за одређену локацију.

Приликом узорковања свака микролокација биће снимљена дигиталном камером. Осим тога, биће забиљежени и подаци о ГПС координатама, надморској висини, намјени земљишта, гајеној култури, што ће у даљњој обради података бити представљено у облику прегледног описа локација са попратном фотодокументацијом, неопходном за квалитетно тумачење добијених резултата истраживања. Увидом у расположиве литературне изворе и геохемијске карте узоркованог подручја биће урађена и анализа геохемијског састава матичног супстрата, што ће, такође, бити прегледно представљено.

Узорци земљишта ће бити осушени на ваздуху, уситњени у авану или електричном млину и просијани до величине честица <2 mm. У склопу прелиминарног истраживања, у уситњеним и ваздушно сувим узорцима земљишта, биће одређена основна хемијска својства земљишта која директно или индиректно утичу на садржај и хемију тешких метала у земљишту:

1. реакција земљишта, односно рН-вриједност биће одређена потенциометријски са комбинованом рН-електродом у суспензији са дејонизованом водом и 1М КСl, при односу земља: раствор= 1: 2,5.
2. садржај органске материје ће се одредити оксидацијом органског угљеника до угљен-диоксида дихроматном методом по Тјурину, а остатак оксидационог средства спектофотометријски на UV/VIS спектрофотометру,
3. садржај карбоната одредиће се волуметријски, помоћу Шајблеровог калциметра,
4. капацитет апсорпције катијона (СЕС) биће одређен са 1М амонијум-ацетатом, NH₄OAc.

У овој фази биће одређени и укупни садржаји никла, цинка, бакра и олова у испитиваним земљиштима, методом ААС, након разарања узорка киселинском дигестијом са азотном киселином уз додатак 33% водоник-пероксида (*Krishnamurty et al. 1976*).

У другој фази истраживања, у узорцима земљишта груписаним на основу утврђеног укупног садржаја тешких метала, реакције земљишта, капацитета адсорпције катијона и геохемијског састава матичног супстрата, биће одређени приступачни и мобилни садржаји метала провођењем три методе појединачне екстракције:

1. са непуферним амонијевим-нитратом, тј. са 1 М NH_4NO_3 (*DIN 19730, 1993*)
2. са непуферним калцијум-хлоридом, CaCl_2 (*Houba et al., 1990*)
3. са диетилентетраамино-сирћетном киселином тј. 0,05М DPTA (*Lindsay and Norwel, 1978*).

Садржај метала у добијеним екстрактима биће одређен методом атомске апсорпционе спектрофотометрије (ААС).

Секвенцијална екстракција ће се провести према модификованој BCR- процедури (*Rauret et.al, 1999*) и подразумевјева три фазе:

1. фаза: екстракција размјениве и у киселинама растворљиве фракције метала са 0,11М HOAc ,
2. фаза: екстракција метала везаних за редукујућу фракцију са раствором хидроксил-амин хлорида ($\text{pH}=7$),
3. фаза: екстракција метала везаних за оксидујућу фракцију, дигестијом уз 8,8М H_2O_2 при температури од $85\pm 2^\circ\text{C}$ и екстракцијом са 1М NH_4OAc .

Садржај метала у појединим фракцијама земљишта биће одређен у екстрактима добијеним по завршетку одређених фаза екстракције методом атомске апсорпционе спектрофотометрије (ААС).

Резултати добијени на основу проведених метода хемијске анализе ће бити статистички обрађени у програмском пакету *Microsoft Excell* и/или у другом одговарајућем статистичком програму.

д) Научни допринос истраживања

Због чињенице да на подручју Републике Српске и Босне и Херцеговине нису до сада рађена детаљна и опсежна истраживања везана за хемију тешких метала у земљиштима, резултати урађене докторске дисертације допринијеће јасном сагледавању укупних садржаја тешких метала у испитиваним земљиштима, и указаће на њихово поријекло у земљишту. На основу одређених садржаја тешких метала који биљке могу да апсорбују, као и дијела који потенцијално може да се укључи у ланац исхране и животну средину, може да се изврши процјена степена ризика од контаминације животне средине потенцијално токсичним елементима на испитиваном подручју. Осим тога, утврђивањем утицаја основних хемијских својстава земљишта (pH , органска материја, капацитет за адсорпцију катијона) на растворљивост метала и њихову дистрибуцију у потенцијално приступачним облицима у земљишту може се одредити на који начин треба одржавати испитивана земљишта у циљу спречавања преласка метала из потенцијално приступачних у приступачне облике.

Овај рад ће, такође, указати на могућност примјене јединственог екстракционог средства за потребе одређивања обезбјеђености земљишта тешким металима из групе корисних микроелемената и за потребе процјене степена загађености земљишта металима из групе елемената који нису неопходни живом свијету.

Прилог бр. 1) Цитирана литература:

Напомена: У наставку је дат преглед цитиране литературе у овој тачки извјештаја у поднасловима б) Преглед истраживања и д) Материјал и метод рада:

1. Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Mentasti, E., Sarzani C., Petrella F. (2002): Heavy metals in agricultural soils from Piedmont, Italy. Distribution, speciation and chemometric data treatment. *Chemosphere* 49, 545-557.
2. AFNOR (1994): Association Francaise de Normalization, AFNOR, Paris, p.250.
3. Brümmer, G.W. (1986): Heavy Metal Species, Mobility and Availability in Soils. In: *The Importance of Chemical "Speciation" in Environmental Processes*, eds. M Bernhard, F.E. Brinckman and P.J. Sadler. Dahlem Konferenzen, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, pp. 169-192.
4. Chao, T.T. (1972): Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride, *Soil Sci. Soc.Am. proc.*36 764-768.
5. DIN, 19730 (1993): Deutsches Institut für Normung, Bodenbeschaffenheit. Extraktion von Spurenelemente mit Ammonium-nitratlösung. Vornorm DINV 19730, DIN (ed.) Boden-Chemische Bodenuntersuchungsverfahren, Berlin, Germany.
6. Feng M.H., Shan X.Q., Zhang S., Wen B. (2005): A comparison of the rhizosphere-based method with DTPA, EDTA, CaCl₂ and NaNO₃ extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley. *Environmental Pollution*, 137: 231–240.
7. Fischer, W.L and Fechter, H.Z. (1982): *Pflanzenernähr. Bodek.* 145(182), 151.
8. Förstner, U. (1985): Chemical forms and reactivity of metals in sediments. In: *Chemical methods for assessing bioavailable metals in sledges and soils*, Leschber, R. (Ed.). Elsevier, London, pp: 1-30.
9. Gibbs, R.J. (1977): Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon Rivers. *Geol. Soc. Am. Bull.* 88, 829–843.
10. Gupta, S.K., and Chen, K.Y. (1975): Partitioning of trace metals in selective chemical fractions of near shore sediments. *Environ. Let.*, 10: 129-158.
11. Hamon, R., McLaughlin, M., Lombi E. (2006): Natural Attenuation of trace element availability in soils, Setac Press, USA.
12. Houba, V. J. G., Novozamsky, I., Lexmon, Th. M., & Van der Lee, J. J. (1990): *Commun. Soil Sc.Plant, Anal.*21, 2281-2291.
13. Ibragimow, A., Glosinska, G., Siepak, M. and Walna, B. (2010): Heavy metals in fluvial sediments of the Odra river plains-introductory reasearch, *Quaestiones Geographicae*, 37-47.
14. Jenne, E. A. (1968) : Control of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn concentrations in soils and water-the dominant role of hydrous manganese and iron oxides. *Adv. in Chem.* 7:337-387.
15. Jones, K. C., Peterson, P.J., Davies, B.E. (1984): Extraction of silver from soils and its determination by atomic absorption spectrometry, *Geoderma* 33, 157-168;
16. Kanehiro, Y. and Sherman, G. D. (1965): Fusion with sodium carbonate for total elemental analysis. In Black, C. A., editor, *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties.* p. 952–958. American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin.
17. Krishnamurty, V.K., Shipte, E., Reddy, M.M. (1976): Trace metal extraction of soil and sediments by nitric-acid-hydrogen peroxide. *Atom. Abs. Newslett.* 15, pp.68-70.
18. Kuo, S., Heilman, P.E., Baker, A.S. (1983): Distribution and forms of copper, zinc, cadmium, iron, and manganese in soils near a copper smelter. *Soil Sci.* 153: 101-109.
19. Levesque, M., Mathur, S.P., (1988): Soil tests for Cu, Fe, Mn and Zn in *Histosol.*3. A comparison of eight extractants for measuring active and reserve forms of the trace elements. *Soil Sci.* 145, 215–221.
20. Lindsay, W.L. and Norvell, W.A. (1978): Development of a DTPA tests for zink, iron, manganese and copper, *Soil Sci., Plant Anal., per Soil Sci.Soc, Am. J.*, 42: 421-428.
21. Lindsay, W. L. (1979): *Chemical equilibria in soils.* John Wiley and Sons. New York.
22. MAFF (1981): Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, 1981, *References Book* 427, MAFF. London.
23. McLaren, R. G. and Crawford, D.V. (1973): Studies of soil copper. II. The specific adsorption of copper by soils. *Journal of Soil Science*, v.24, p.445-452
24. McLaughlin, M. J., Zarcinas, B. A., Stevens, D. P., & Cook, N.(2000). Soil testing for heavy metals. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 31(11–14), 1661–1700.
25. Quevauviller, Ph., Ure, A., Muntau, H., Griepink, B. (1993): Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the Europe Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51, 135-151.
26. Quevauviller, P., Ed. (1995): *Quality Assurance in Environmental Monitoring – Sampling and Sample Pretreatment.* VCH Publishers, Weinheim.

27. Quevauviller, Ph., Rauret, G., Lopez-Sanchez, J.F., Rubio, R., Ure, A., Muntau, H., (1997): Certification of trace metals extractable in a sediment reference material (CMR 601). *Science of the Total Environment*, 205, 223-234.
28. Pijnenburg, W., Zablotskaja, M. and Vijver, M.G. (2007): Monitoring metals in terrestrial environments within a bioavailability framework and focus on soil extraction. *Ecotox. Environmental Safety* 67: 163-179.
29. Rao, C.R.M., Sahuquillo, A. and Lopez-Sanchez, J.F. (2008): A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials, *Water, Air, Soil Pollution* 189: 291-333.
30. Rauret, G. (1998): Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediments. *Talanta* 46, 449-455.
31. Rauret, G., Lopez-Sanchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A. and Quevauviller, Ph. (1999): Improvement of BCR three step sequential extraction procedure prior to certification of new sediment and soil reference materials, *Journal of Environmental Quality*, 1(1): 57-61.
32. Schonung, A. and Brummer, G.W (2008): Extraction of mobile element fractions in forest soils using ammonium nitrate and ammonium chloride, *J.Plant Nutr., Soil Sci.*, 171, 392-398.
33. Shuman, L.M., (1982): Separating soil iron and manganese-oxide fractions for microelement analysis. *Soil Sci., Soc. Am. J.* 46: 1099-1102.
34. Shuman, L.M., (1983): Sodium hypochlorite methods for extracting microelements associated with organic matter. *Soil Sci., Soc. Am. J.* 47: 656-660.
35. Shuman, L.M., (1985): Fractionation method for soil microelements. *Soil Sci.*, 140: 11-22.
36. Sloot, H.A., Heasman, L., Quevauviller, Ph. (1997): Harmonization of leaching /Extraction tests, Elsevier science, Neatherland.
37. Sposito G., Hotzclaw K.M., LeVesque-Madore C.S. and Johnston C.T. (1982): Trace-metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage-sludge: I.Fraction of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in the solid phases. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46, 260-264.
38. Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M. (1979): Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Anal. Chem.* 51: 844-851.
39. UNICHIM (1991): Ente Nazionale Italiano di Unificazione, UNICHIM, Milan.
40. Ure, A.M., Quevauviller, Ph., Muntau, H., Griepink, B., (1993) : Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the European communities. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 51, 135-151.
41. VSBo (1986): Verordnung uber Schadstoffgehalt im Boden, Nr. 814,12, Puble.id. Drucksachen und Materilzentrale, Bern, 1-4.
42. Zhang, H. (2008) : A comparison between heavy metals released from soil and its efficient speciation extracted by sequential extraction procedure, *Chin. J.Geochem.* 27: 36-40.
43. Zhu, Q.H., Huang, D.Y., Liu, S.L, Luo, Z.C., Zhu, H.H., Yhou, B., Lei, M. Rao, Cao, X.L. (2012): Assessment of single extraction methods for evaluating the immobilization effect of amendment on cadmium in contaminated acid paddy soil *Plant soil environ.*, 58, (2): 98-103
44. Yoon, J., Cao, X., Yhou, Q., Ma, L.Q. (2006): Accumulation of Pb, Cu and Zn in Native plant growing on contaminated Florida site. *Scio. Total Environ.* 368,456-464.
45. Xiangdong, L., Coles, B.J., Ramsey, M.H., Thornton, I. (1995): Sequential extraction of soils for multielement analysis by ICP-MS. *Chem. Geol.* 124, 109-123.

- a) Значај истраживања;
- б) Преглед истраживања;
- в) Радна хипотеза са циљем истраживања;
- г) Материјал и метод рада;
- д) Научни допринос истраживања.

3. ОЦЈЕНА И ПРИЈЕДЛОГ

а) Кратка оцјена о научним и стручним квалификацијама кандидата тј. о његовим способностима да приступи изради дисертације:

Кандидат, мр Дијана Михајловић завршила је постипломски студиј на Технолошком факултету Универзитета у Бањој Луци 2007.год. и стекла звање магистра опште и примјењене хемије. Има девет објављених оригиналних научних и стручних радова, од чега три оригинална научна рада из подручја пријављене теме, и испуњава Законом предвиђене услове за пријаву докторске дисертације.

Увидом у досадашње радно искуство и учешће у реализацији различитих научно-истраживачких пројеката, као и у предложене методе и план истраживања, може се закључити да кандидат посједује значајно предзнање и искуство, односно одговарајући ниво теоријских и методолошких компетенција неопходних за планирани научно-истраживачки рад и израду докторске дисертације.

б) Научна или практична оправданост предложених истраживања и резултати који се могу очекивати:

Предложени план и методологија рада за израду ове докторске дисертације пружиће вишеструки научни допринос у области проучавања хемије тешких метала у земљиштима Републике Српске уз истовремену могућност примјене добијених резултата у циљу очувања животне средине.

Ово истраживање пружиће својеврстан допринос у смислу утврђивања прецизних чињеница о количинама тешких метала у земљиштима сјеверозападног дијела Републике Српске формираним на различитим геолошким подлогама (матичним супстратима земљишта), као и о дијелу утврђених укупних садржаја тешких метала који биљке могу да апсорбују и који се потенцијално могу да се укључе у ланац исхране и животну средину. На тај начин ова докторска дисертација може да укаже на степен ризика од загађења животне средине тешким металима на испитиваном подручју. Такође, резултати ове дисертације могу да укажу на правац одржавања основних хемијских својстава испитиваних земљишта тако да се смањи ризик од трансфера метала из земљишта путем биљака у друге сфере животне средине.

Овим радом ће се, такође, доћи до података да ли нека од испитиваних метода појединачне екстракције може практично да се примјени и за процјену обезбјеђености земљишта тешким металима из групе есенцијалних микроелемената, и за процјену загађености земљишта, металима из групе елемената који нису неопходни за живе организме, чиме би се постигле и временске и економске уштеде у хемијском испитивању.

в) Мишљење о предложеној методи истраживања:

Предложено истраживање је засновано на савременим методама, са јасно дефинисаним циљевима и методологијом рада, са којом је могуће добити

поуздане и валидне резулате.

д) Приједлог са образложеном оцјеном о подобности теме и кандидата:

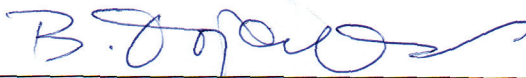
Због свега претходно наведеног, Комисија је сагласна у оцјени да је тема „Специјација и екстракција тешких метала из земљишта сјеверозапада Републике Српске различитим хемијским методама” подобна за израду докторске дисертације, као и да је кандидат мр Дијана Михајловић подобан за израду исте.

На основу горе наведених чињеница и оцјена Комисија предлаже Научно-наставном вијећу Природно-математичког факултета Универзитета у Бањој Луци да одобри израду ове докторске дисертације.

- а) *Кратка оцјена о научним и стручним квалификацијама кандидата тј. о његовим способностима да приступи изради дисертације;*
- б) *Научна или практична оправданост предложених истраживања и резултати који се могу очекивати;*
- в) *Мишљење о предложеној методи истраживања;*
- г) *Уколико комисија сматра да кандидат не посједује одговарајуће научне и стручне квалификације, да неке претпоставке кандидата у вези пријављене дисертације нису тачне или је предложен метод рада неадекватан, исти треба детаљно образложити.*
- д) *Приједлог са образложеном оцјеном о подобности теме и кандидата (Обавезно написати оцјену да ли су тема и кандидат подобни или не)*

ИЗДВОЈЕНО МИШЉЕЊЕ: Члан комисије који не жели да потпише извјештај, јер се не слаже са мишљењем већине чланова комисије, дужан је да унесе у извјештај образложење, односно разлоге због којих не жели да потпише извјештај.

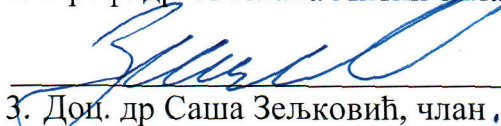
ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ:



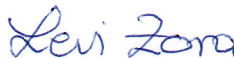
1. Проф. др Васо Бојанић, предсједник



2. Проф. др Светлана Антић-Младеновић, члан



3. Доц. др Саша Зељковић, члан,



4. Доц. др Зора Леви, члан

Бања Лука/Београд, јун 2013. год.