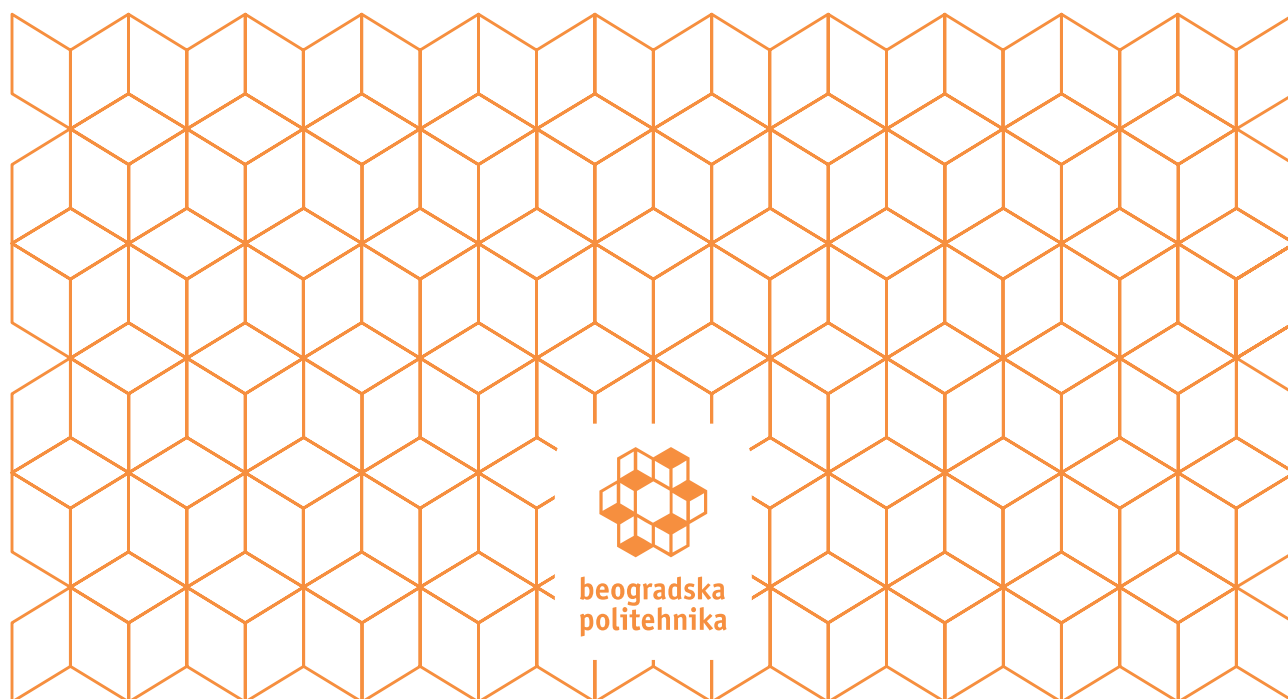




ČETVRTI NAUČNO-STRUČNI SKUP
POLITEHNIKA 2017

ZBORNİK Politehnika RADOVA 2017

Beograd, 8. decembar 2017. godine







**ČETVRTI NAUČNO-STRUČNI SKUP
POLITEHNIKA 2017**

**ZBORNÍK
RADOVA**

Izdavač

VISOKA ŠKOLA STRUKOVNIH STUDIJA
BEOGRADSKA POLITEHNIKA

Za izdavača

prof. dr Marina Stamenović

Urednici sekcija:

mr Vesna Alivojvodić

prof. dr Šimon Đarmati

prof. dr Dragoslav Ugarak

prof. dr Dragutin Jovanović

prof. dr Natalija Simeonović

Tehnička priprema i dizajn korica

prof. mr Duško Trifunović



**ČETVRTI NAUČNO-STRUČNI SKUP
POLITEHNIKA 2017**

ZBORNİK RADOVA

**Upravljanje otpadom
Zaštita životne sredine
Bezbednost i zdravlje na radu
Menadžment kvalitetom
Dizajn i tehnologije**

Beograd, 2017.

Skup podržali:

Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije
Ministarstvo zaštite životne sredine Republike Srbije
Konferencija akademija strukovnih studija Srbije
Uprava za bezbednost i zdravlje na radu
Inženjerska akademija Srbije

Sponzori:

TEHPRO, Beograd
ALBO, Batajnica – Zemun
E-RECIKLAŽA, Niš
A.D. INSA, Zemun
SUPERLAB, Beograd
FIELD, Pančevo
ANAHM, Beograd

PROGRAMSKI ODBOR:

Prof. dr Aleksandar Jovović, *Univerzitet u Beogradu, Mašinski fakultet, Beograd, predsednik*
Radmila Šerović, *Ministarstvo zaštite životne sredine*
prof. dr Branko Savić, *Konferencija akademija strukovnih studija Srbije*
Marina Furtula, *Uprava za bezbednost i zdravlje na radu*
prof. dr Filip Kokalj, *Univerzitet u Mariboru, Mašinski fakultet, Maribor, Slovenija*
prof. dr Elizabeta Bahtovska, *Univerzitet St. Kliment Ohridski, Tehnički fakultet, Bitolj, Makedonija*
doc. dr Katarina Kaplarski, *Univerzitet Metropolitan, Fakultet digitalnih umetnosti, Beograd*
prof. dr Žarko Janković, *Univerzitet u Nišu, Fakultet zaštite na radu, Niš*
prof. dr Nikola Vujanović, *Q-Expert Consulting, Beograd*
prof. dr Milivoj Pavlović, *Univerzitet umetnosti u Beogradu, Fakultet likovnih umetnosti, Beograd*
prof. dr Miloš Jelić, *Istraživačko razvojni centar "ALFA TEC", Niš*
dr Radoslav Raković, *Energoprojekt ENTEL, Beograd*
prof. dr Dragoslav Ugarak, *Beogradska politehnika, Beograd*
prof. dr Marina Stamenović, *Beogradska politehnika, Beograd*
prof. dr Šimon Đarmati, *Beogradska politehnika, Beograd*
prof. dr Dragutin Jovanović, *Beogradska politehnika, Beograd*
prof. mr Duško Trifunović, *Beogradska politehnika, Beograd*
mr Rade Pejović, *Beogradska politehnika, Beograd*
Aleksandar Kutrički, *Beogradska politehnika, Beograd*

ORGANIZACIONI ODBOR:

mr Vesna Alivojvodić, *predsednik*
prof. dr Natalija Simeonović, *zamenik predsednika*
Nebojša Ćurčić
Srđan Trajković
Željko Zdravković
Nataša Bukumirić
Novak Milošević

RECENZENTI:

prof. dr Šimon Đarmati, prof. dr Olivera Jovanović, dr Ivana Matić Bujagić, prof. dr Saša Marković, doc. dr Vladimir Pavićević, prof. dr Marina Stamenović, dr Aleksandra Božić, mr Vesna Alivojvodić, prof. dr Dragoslav Ugarak, prof. dr Dragutin Jovanović, prof. dr Svetozar Sofijanić, prof. dr Živko Stjelja, prof. dr Miloš Jelić, prof. dr Vitomir Miladinović, prof. dr Koviljka Banjević, prof. dr Aleksandra Nastasić, mr Jelena Zdravković, prof. mr Duško Trifunović, prof. dr Natalija Simeonović



KONCENTRACIJA I BIODOSTUPNOST TOKSIČNIH METALA U ZEMLJIŠTU SREDNJEG BANATA (VOJVODINA, SRBIJA)

Maja Poznanović Spahić, Geološki Zavod Srbije, Beograd, maja_poznanovic@yahoo.com
Dragan Manojlović, Hemijski fakultet, Beograd, manojlo@chem.bg.ac.rs
Sanja Sakan, IHTM, Centar za hemiju Beograd, ssakan@chem.bg.ac.rs
Sandra Škrivanj, Hemijski fakultet, Beograd, sandra_skrivanj@yahoo.com
Bojan Trbić Glavaš, Geološki Zavod Srbije Beograd, glavasa@ptt.rs
Pavle Tančić, Geološki Zavod Srbije, Beograd, pavletan@gmail.com
Srebrenka Petrović, Geološki Zavod Srbije, Beograd, srebrenka.petrovic@gzs.gov.rs

Izvod

Stepen kontaminacije zemljišta toksičnim elementima definiše se skladu sa važećim pravilnicima na teritoriji R.Srbije. Neki od definisanih elemenata su uvek toksični za biljke ili ljude (Pb, Cd, As, Hg, V, Sb, Be), a drugi esencijalni, ali u zavisnosti od koncentracija toksični (Cr, Ni, Co, Cu, Zn, Se, Mo...). Međutim, da bi se utvrdio realan stepen rizika, posebno je važno utvrditi sadržaj onih oblika koji su potencijalno mobilni odnosno biodostupni. U ovom radu, utvrđen je sadržaj navedenih toksičnih i potencijalno toksičnih elemenata u onom obliku koji predstavlja opasnost kako za biljke, tako i za ljude, putem lanca ishrane. Dobijeni rezultati imaju poseban značaj sa stanovišta kvaliteta poljoprivrednih proizvoda kao i kvaliteta poljoprivrednog zemljišta Srednjeg Banata.

Ključne reči: toksični elementi, zemljište, biodostupnost, Vojvodina

CONCENTRATION AND BIOAVAILABILITY OF TOXIC ELEMENTS IN SOILS OF CENTRAL BANAT (VOJVODINA, SERBIA)

Abstract

Soil contamination with toxic elements is usually determined according to the regulations in R.Serbia. Some of defined elements are always toxic (Pb, Cd, As, Hg, V, Sb, Be) and the other are essential, but potential toxic (Cr, Ni, Co, Cu, Zn, Se, Mo...) depending on the concentrations. However, in order to determine the real risk level in the environment, it is particularly important to determine the content of metals in mobile-bioavailable forms. In this paper is observed the content of the hazardous elements in the form which can be both toxic for plants and humans through the food chain. The obtained results have special significance in terms of quality of agricultural products as well as quality of agricultural soils of the Central Banat.

Keywords: toxic elements, soil, bioavailability, Vojvodina

UVOD

Zemljište je prirodni resurs koji se upotrebljava za proizvodnju hrane gajenjem različitih biljnih vrsta. U takvom jednom multifunkcionalnom multikomponentnom sistemu uspostavljena ravnoteža može biti narušena ljudskom aktivnošću, od kojih je jedna poljoprivredna aktivnost- upotreba organskih i neorganskih đubriva, pesticida predstavlja način kontaminacije zemljišta metalima koji se akumuliraju u oraničnom sloju. U grupi neorganskih đubriva, najveća koncentracija teških metala se nalazi u fosfatnoj steni, kao sirovini sa fosfatna đubriva, posebno koncentracija kadmijuma i

arsena, čija koncentracija u steni varira (1). Pored njih, na ovaj način se zemljište kontaminira Pb, Hg, Cr, posebno Zn, Cu, primenom stajskog đubriva (2), kako se mogu naći u aditivima koji se upotrebljava u ishrani stoke. Upotrebom pesticida i vode za navodnjavanje zemljište se obogaćuje Fe, Mn, Zn, Pb, Cu, Cr (3). Industrijska aktivnost iz urbanih oblasti ili prisustvo malih industrija u poljoprivrednoj zoni dodatno povećava koncentracije toksičnih elemenata. Tako, proizvodnjom tekstila se zemljište može kontaminirati Sb (4). Blizina lokalnih saobraćajnica i magistralnih puteva i benzinskih pumpi utiču na povećanje sadržaja Pb, Zn, Cu (5).

Da bi se definisao stepen kontaminacije najčešće se upotrebljava poređenje sa maksimalnim dozvoljenim koncentracijama (MDK), kao i sa background (BG) vrednostima na lokalnom nivou ili vrednostima elemenata u zemljinoj kori. Međutim, ovakvo poređenje nije realno za definisanje stepena potencijalnog rizika. Generalno je prihvaćeno da ekogeološki efekti metala (biodostupnost, ekotoksičnost i rizik kontaminacije podzemnih voda) zavise pre od sadržaja mobilnih frakcija, nego od ukupne koncentracije (6), ali u nekim slučajevima i izuzetno visoki sadržaji nekog toksičnog elementa imaju svoj značaj. U skladu sa tim, najadekvatniji kriterijum za procenu rizika uključuje kako totalni sadržaj toksičnih elemenata, tako i sadržaj u najmobilnijim (biodostupnim) frakcijama. Biodostupnost metala u geohemijskim fazama opada sledećim redom: izmenljiva faza (F1) > karbonatna-Mn-oksidi (F2) > Fe-oksidi (F3) > organska-sulfidna faza (F4) > rezidualna (F5) (7).

U ovom radu utvrđivan je stepena kontaminacije pretežno poljoprivrednog zemljišta Srednjeg Banata elementima koji su uvek toksični po živi svet: Pb, Cd, As, Hg, Sb, Be, V; elementima koji su potencijalno toksični, a koji su u manjim količinama a) neophodni za brojne fiziološke funkcije biljaka ili čoveka -Zn, Cu, Co, Mo, B (8) b) neophodni za neke biljke i životinje i za čoveka Ni, Cr (9). Takođe cilj je utvrditi u kojoj meri su ovi elementi mobilni i dostupni poljoprivrednim kulturama, koliko i pod kojim uslovima mogu preći u lanac ishrane, kao i proceniti realni stepen rizika od kontaminacije živog sveta

MATERIJAL I METODE

Istraživani prostor, zahvata površinu pet opština koje čine srednje banatsku regiju i to: Zrenjanina, Novog Bečeja, Sečnja, Žitišta i Nove Crnje. Na odabranim lokacijama, u mreži 20 × 20 km, tokom juna 2012. i 2013. godine, izvršeno je uzorkovanje zemljišta na 23 tačke (SB1-SB23). Zemljište je obuhvatalo oranice na kojima se gaji pšenična kultura (16) i livade (7 uzoraka -SB-1, SB-12, SB-14, SB-18, SB-13, SB-22, SB-23). Metodologija uzorkovanja definisana je GEMAS (Geological Mapping of Agricultural and grazing Soils). projektom. Na teritoriji Vojvodine dubina oranja isnosi 30-35 cm, te je uzorkovanjem obuhvaćen čitav poljoprivredni sloj- gornji (prva dubina 0-30 cm) i donji (druga dubina 30-50 cm) sloj zemljišta. Za ispitivanje raspodele metala u zemljištu ovde je primenjena je modifikovana metoda sekvencijalne ekstrakcija po Tessier- , a koja je primenjivana u radovima drugih autora (10) .Ona obuhvata 5 faza:

1. Izmenljiva faza (F1), 2.karbonatna-vezana ili okludovana u Mn oksidima (F2), 3.vezana ili okludovana u Fe-oksidima (F3), 4.organska materija i sulfidi (F4), 5.rezidualna faza(F5). Sadržaj teških metala Cu, Cd, Pb, Cr, Cu, Co, Ni, Pb, Fe, Mn, Mo, V metaloida B, As, Sb, Se, uzorcima zemljišta izvršeno je tehnikom ICP/AES –(inductively coupled plasma atomic emission spectrometry)- (iCAP-6500 Duo ,Thermo Scientific, UK). Analiza zemljišta Rentgenskom difrakcijom praha (XRD), izvedena je automatskim difraktometrom "PHILIPS", model PW-1710. Identifikacija je vršena poređenjem interplanarnog rastojanja i relativnog intenziteta sa podacima koje odgovaraju ICDD-PDF bazi podataka Deskriptivna statistika- srednja vrednost (Sr.vr.) standardna devijacija (St.dev), minimum (min), maksimum (max), medijana i neparametrijski Wilcoxon-ov test su primenjeni u ovom radu upotrebom demo-verzije NCSS statistical software.

REZULTATI I DISKUSIJA

Mineraloški sastav zemljišta

Najzastupljeniji mineral u svim uzorcima zemljišta u površinskom i podpovršinskom sloju je kvarc. Minerali gline su drugi po zastupljenosti i tu su najzastupljeniji minerali montmorionitsko-ilitsko-sericitsko-hloritskog sastava, a sledeći u nizu po učestalosti su feldspati.

Upojedinim uzorcima prisutni su karbonati-kalcit i dolomit, neznatno zastupljeniji u podpovršinskom sloju, kao i amfiboli i hematit.

Koncentracija elemenata

Za utvrđivanje stepena kontaminacije dobijene vrednosti sadržaja u ovom radu uporedili smo sa s graničnim vrednostima prema aktuelnom pravilniku- Uredbi o procesu sistemskog praćenja kvaliteta zemljišta (Službeni Glasnik Republike Srbije, 88 /2010), dok je vrednost za B definisana u pravilniku aktuelnom ranije (Službeni Glasnik Republike Srbije 24, 1990) (Tabela 1.). U skladu sa pravilnikom, granične vrednosti zagađujućih supstanci (MDKm) korigovane su se prema sadržaju organske materije (5.38%) i gline (8.12 %).

Deskriptivna statistika sumirana je u tabeli (Tabela 1.) Na ispitivanom prostoru srednje vrednosti koncentracija Co, Ni, Be, V, Se i Hg su iznad graničnih vrednosti u oba sloja. Na pojedinim lokalitetima elementi Cu, Zn su iznad granične vrednosti: SB1, SB11, SB13, a u uzorku SB 3 dodatno i Cd. U uzorku SB 13, koji je u industrijskoj zoni (u blizini fabrike tekstila, pogon za preradu metalnih sekundarnih sirovina i pumpa gasa), registrovana je maksimalna vrednost Cr, Mo, Pb, Sb. Uzorci SB 13 i SB 1 pripadaju nepoljoprivrednom zemljištu (livada), dok SB 11, SB 3 pripadaju obradivom zemljištu na kojima je zasejana detelina i pšenica. Dodatno, tačka SB 3 tačka je udaljena 10 m od saobraćajnice, dok je tačka SB 1 smeštena blisu reke Tise.

Primenom Wilcoxon-ov testa, utvrđeno da ne postoji značajna razlika u koncentracijama površinskog i podpovršinskog sloja, odnosno da su sadržaji ispitivanih elemenata ravnomerno raspoređeni po slojevima.

Geochemijski afinitet i biodostupnost elemenata

Na Slici 1. predstavljeni su dijagrami distribucije elemenata po fazama u dva ispitivana sloja zemljišta, što ukazuje na njihov geochemijski afinitet. Na osnovu dijagrama može se zaključiti da je većina ispitivanih elemenata najviše koncentrisana u rezidualnoj fazi (F5), što ukazuje da su velikim delom smešteni u kristalnim strukturama oksida gvožđa, alumo-silikata (detektovanih minerala glina, feldspata, hematita). Odstupanje je evidentno u slučaju Hg i Se (najdominantnije vezani u organskoj materiji, eventualno sulfidima), Sb (dominantno prisustvo u slabo kristalisanim oksid-hidroksidima Fe) i Mo (najdominantniji je adsorbovani oblik), koji nemaju isti geochemijski afinitet kao drugi ispitivani elementi. Raspodela između faza u dva sloja se razlikuje u slučaju Cd. Pomeranje ravnoteže u pravcu mobilnijih oblika (dominantno prisustvo Cd u karbonatnoj fazi- F2), sugeriše na veći antropogeni uticaj u površinskom sloju.

Tabela 1. Deskriptivna statistika elemenata u dva sloja i referentne vrednosti (MDK)

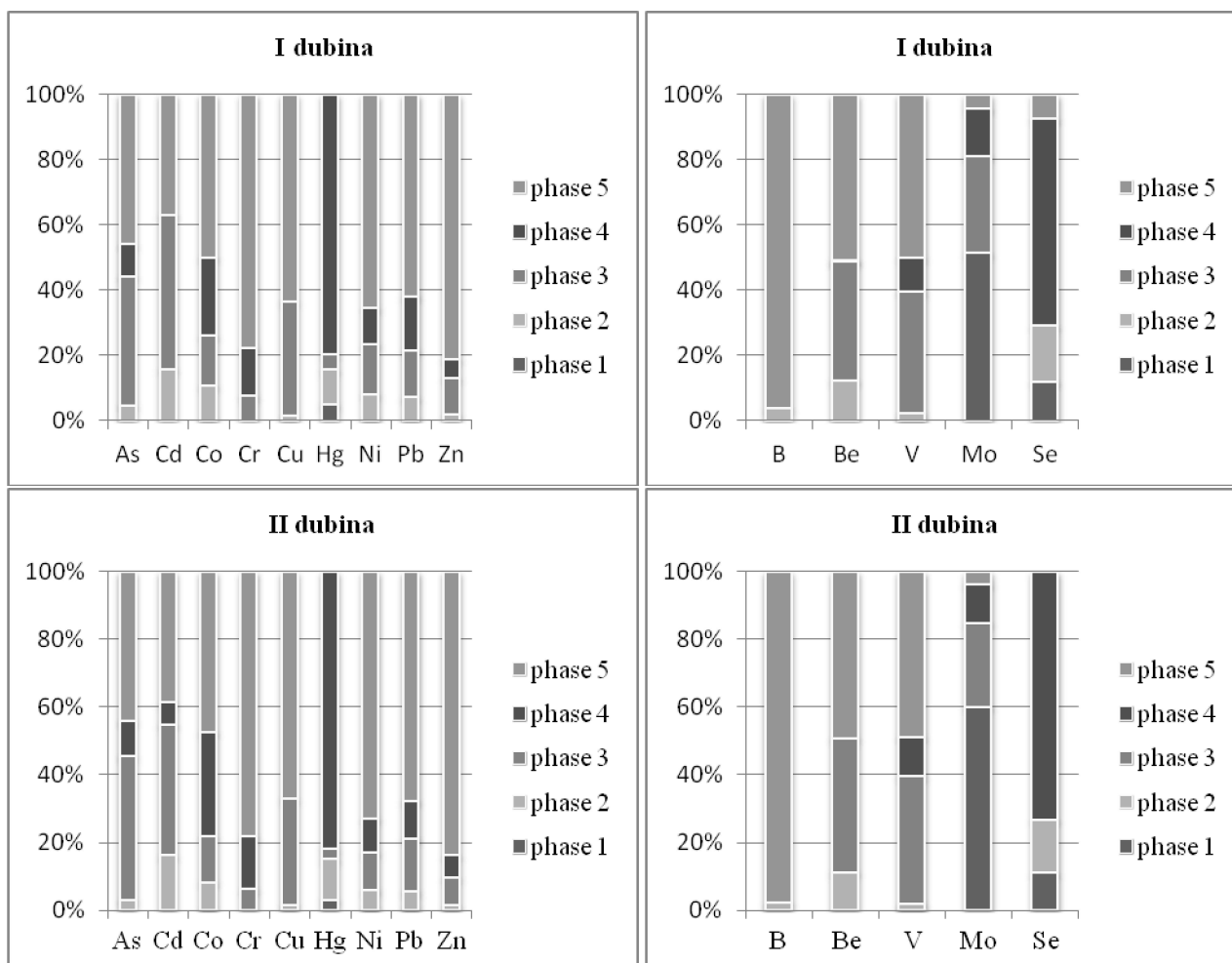
element	dubina	Sr.vr.±St.dev.	Min	Max	Mediana	MDK* ¹	MDKm* ²
As	I	4.28±2.08	1.98	9.67	3.35	29	23
	II	4.16±2.03	2.16	9.01	3.50		
B	I	10.3±4.4	1.53	16.6	9.76	50 * ³	-
	II	11.13±4.39	4.36	24.6	10.9		
Cd	I	0.31±0.12	0.12	0.63	0.31	0.8	0.6
	II	0.28±0.13	0.15	0.65	0.25		
Co	I	9.69±2.64	5.56	17.0	9.49	9	4
	II	10.2±3.28	5.67	20.3	9.50		
Cr	I	31.7±6.99	21.3	44.2	29.4	100	66
	II	31.3±8.03	20.2	45.9	30.4		

Cu	I	18.4±5.86	8.48	35.6	17.7	36	23
	II	18.4±6.76	8.54	38.2	17.9		
Hg	I	0.43±0.37	0.04	1.61	0.35	0.3	0.16
	II	0.38±0.31	0.03	1.42	0.90		
Ni	I	29.2±8.25	20.3	51.0	28.4	35	18
	II	34.5±27.64	11.4	145	23.8		
Pb	I	16.2±6.49	6.45	31.2	14.8	85	64
	II	12.9±3.76	5.96	21.9	12.8		
Zn	I	53.8±16.88	35.3	93.5	50.0	140	82
	II	52.7±18.88	31.2	97.5	48.8		
Be	I	0.59±0.24	0.27	1.08	0.51	1.1	0.55
	II	0.58±0.25	0.17	1.14	0.49		
Se	I	1.08±0.52	0.28	1.78	1.19	0.70	0.70
	II	1.13±0.61	0.27	1.89	1.37		
V	I	40.9±12.47	25.6	65.3	39.4	42	22
	II	39.9±13.75	22.8	66.2	44.2		
Mo	I	0.50±0.32	0.04	1.29	0.56	3.0	3.0
	II	0.58±0.44	0.10	2.26	0.60		
Sb	I	0.23±0.17	0.14	0.76	0.14	3.0	3.0
	II	0.42±0.99	0.14	4.97	0.17		

*1 maksimalna dozvoljena koncentracija elemenata MDK (Službeni glasnik RSrbije, 88 /2010)

*2 modifikovane vrednosti po formuli $Gv=Gvstx (A+Bxclay\%+Cxorganicmatter\%)/ A+25B+10C$, Gvst definisana granična vrednost, A, V, C konstante koje zavise od vrste metala, iz kojih je izuzet selen,antimon, molibden

*3 maksimalna dozvoljena koncentracija (Službeni glasnik RSrbije 23/1994)



Slika 1. Raspodela elemenata između faza (geohemijski afinitet) u dva sloja a) dubina od 0-30 cm b) dubina od 30-50 cm

U svrhu procene rizika od kontaminacije životne sredine, može se upotrebiti Risk assessment code (RAC), kao odnos sadržaja elemenata u najmobilnijim fazama (prvenstveno izmenljiva i karbonatna frakcija koji najpre ulaze u lanac ishrane), u odnosu na njihov ukupan sadržaj (11)

Prema vrednostima RAC faktora elementi se mogu svrstati u grupe rizika na sledeći način: u slučaju hroma (RAC(Cr)<1%) nema rizika; u grupu niskog rizika spadaju Co, Cu, Ni, Be, As, B, Zn, Pb (1-10%); Cd, Hg, Sb i Se spadaju u grupu srednjeg rizika (10-30%); vrlo visok rizik je izražen u slučaju Mo (iznad 50%). Na taj način, utvrđen stepen kontaminacije zemljišta elementima Ni, Co, Be, V, Se, Hg čije su vrednosti iznad graničnih vrednosti, nije u saglasnosti sa realnim stepenom rizika. Vrednosti RAC ovih elemenata opada sledećim redom: Se (27.98%)>Hg (15.38%)>Be (11.82%)>Co (9.37%)>Ni (7.06%)>V (2.16%). Dodatno, koncentracije u najmobilnijim fazama su ispod MDK vrednosti, što ih čini manje dostupnim kako za biljke, tako i vodene sisteme. S druge strane, prema vrednosti RAC Mo spada u grupu elemenata sa visokim rizikom, prema stepenu mobilnosti, dok prema ukupnoj koncentraciji od 0,50 i 0,58 mg/kg, odnosno sadržaju u mobilnom obliku ne ukazuje na visok stepen kontaminacije i biodostupnosti ovog elementa.

ZAKLJUČAK

U ispitivanim zemljištima Srednjeg Banata, koncentracije Co, Ni, Be, V, Se i Hg su iznad graničnih vrednosti definisanih aktuelnim pravilnikom u oba sloja, dok su srednje vrednosti sadržaja drugih elemenata ispod ovih vrednosti. Geohemijski afinitet ovih elemenata i stepen mobilnosti ukazuje da rizik od kontaminacije biljaka, a putem lanca ishrane životinja i ljudi, nije izražena u toj meri, posebno što su i sadržaji biodostupnih oblika navedenih elemenata u biljkama ispod dozvoljenih. To se odnosi i na sadržaje Cu, Zn, Cd na pojedinim lokalitetima, gde su povišen vrednosti najverovatnije posledica više antropogenih uticaja (poljoprivrene aktivnosti (SB3, SB11), nanosi kontaminanata rekom Tisom (SB1) u periodu daleko pre uzorkovanja, kao i uticaja industrijskih aktivnosti (SB13) s dodatnim doprinosom na povećanje vrednosti Pb, Sb.

Dobijeni rezultati ukazuju da na teritoriji Srednjeg Srema ne postoji visok rizik od kontaminacije živog sveta pri upotrebi ispitivanog zemljišta u poljoprivredne svrhe, usled niske biodostupnosti ispitivanih toksičnih elemenata. Međutim, posebno na kritičnim lokalitetima, gde postoje potencijalni izvori kontaminacije mora obratiti pažnja i vršiti monitoring stanja pre upotrebe zemljišta za proizvodnju biljnih kultura.

LITERATURA

1. Zeremski-Škorić, T, Ninkov, J., Sekulić, P., Milić, S., Vasin J., Dozet, D., Jakšić, S., Heavy metal content in some fertilizers used in Serbia. *Field and vegetable crops research* 47(1), p 281 (2015).
2. Huang, S.W., Jin J.Y., Status of heavy metals in agricultural soils as affected by different patterns of land use. *Environmental Monitoring and Assessment*, 139, p317 (2008).
3. Shomar, B.H., Müller, G., Yahya, A., Geochemical features of topsoil in Gaza Strip: natural occurrence and anthropogenic inputs. *Environmental Research* 98, p 375 (2005).
4. Wu, C.C, Chen, Y.C, Assessment of industrial antimony exposure and immunologic function for workers in Taiwan. *International Journal of Environmental research and Public health* 14, p 689 (2017).
5. Dauda, M.S., Odoh, R., Heavy metals assessment of soils in the vicinity of fuel filling station in some selected local government areas of Benue State, Nigeria. *Der Chemica Sinica* 3(5), p 13 29 (2012).
6. Hlavay, J., Prohaska, T., Weisz M., Wenzel, W.W, Stingeder, G.J. Determination of trace elements bound to soils and sediment fractions, *Pure and applied chemistry* 76, p 415 (2004).
7. Relić, D., Đorđević, D., Popović, A., Blagojević, T., Speciation of trace metals in the Danube alluvial sediment within an oil refinery. *Environmental International* 31, p 661 (2005).
8. Tančić, N., *Pedologija, Poljoprivredni fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd* (1994).
9. Simić, M., Kovačević, J., Radošević, B., Jović, J., Prirodni kontaminanti životne sredine, *Tehnologija mesa* 42 (1-2), p 45 (2001).
10. Sakan, S., Đorđević, D., Manojlović, D., Trace element as tracers of environmental pollution in the canal sediments (alluvial formation of the Danube river, Serbia). *Environmental monitoring assessment* 167, p 219 (2010).
11. Rodrigues, Martin, J.A., Lopez, Arias, M., Grau, Corbi, J.M., Heavy metals content in agricultural topsoils in the Ebro basin (Spain). Application of the multivariate geostatistical methods to study spatial variations. *Environmental Pollution* 144, p 1001 (2006).