

## **НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ ХЕМИЈСКОГ ФАКУЛТЕТА**

### **УНИВЕРЗИТЕТА У БЕОГРАДУ**

**ПРЕДМЕТ:** Извештај комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације Маје Јовановић, мастер хемичара

На редовној седници Наставно-научног већа Хемијског факултета Универзитета у Београду, одржаној 19.01.2017. године, одређени смо за чланове Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације кандидаткиње Маје В. Јовановић, мастер хемичара, истраживача сарадника Института за нуклеарне науке „Винча“, под називом:

#### **„Хемијски састав и оксидативни потенцијал респирабилних честица у урбаној средини и индустријском окружењу“**

Веће научних области природних наука Универзитета у Београду је на седници одржаној дана 02.02.2017. године, на захтев Хемијског факултета, дало сагласност на предлог теме докторске дисертације (број одлуке: 61206-234/2-17).

Комисија је докторску дисертацију прегледала и подноси Наставно-научном већу следећи

### **ИЗВЕШТАЈ**

#### **А. Приказ садржаја дисертације**

Докторска дисертације Маје Јовановић написана је на 115 страна, А4 формата (фонт 12, проред 1.0) и садржи 15 слика, 18 графика и 25 табела. Подељена је на следећа поглавља: 1. Увод (једна и по страна), 2. Општи део (19 страна), 3. Методологија истраживања (девет страна), 4. Резултати и дискусија (45 страна), 5. Закључак (три стране), 6. Литература (24 стране) и 7. Прилог у којем се налази Биографија кандидатакиње (једна страна), Изјава о ауторству (једна страна), Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада (једна страна) и Изјава о коришћењу (једна страна). Поред наведеног, дисертација садржи Захвалницу (једна страна), Сажетак на српском и енглеском језику (по једна страна) и Садржај (две стране). Дисертација је по својој структури и организацији потпуности у складу са предвиђеним стандардима.

У **Уводу** је дат кратак осврт на значај испитивања респирабилних честица у ваздуху и потенцијалне негативне здравствене ефекте истих. Истакнут је значај

испитивања оксидативног потенцијала честица (OP) као индиректног показатеља токсичности честица. Такође, наглашена је важност испитивања хемијског састава две фракције честица (PM<sub>2.5</sub> и PM<sub>10</sub>), с обзиром да концентрација није довољан показатељ за процену квалитета ваздуха. Овим делом је на адекватан начин конструисан општи оквир, чиме је створена шира слика научног и практичног утемељења важности проблематике која је разматрана у овој дисертацији.

Поглавље под називом **Општи део** подељено је у три целине. У првој целини описани су аеросоли, представљена је подела честица аеросола по величини, као и начини формирања. Затим су представљени најзначајнији негативни ефекти честица аеросола на климу и здравље људи. У другој целини дат је преглед најзначајнијих хемијских компоненти које улазе у састав честица. Такође, описани су процеси формирања ових компоненти и представљени најчешћи природни и антропогени извори. У трећој целини, указано је на значај испитивања реактивних кисеоничних врста (ROS) присутних у ваздуху, односно одређивања оксидативног потенцијала честица. Затим, представљени су различити методолошки приступи који омогућавају одређивање OP-а честица, са посебним нагласком на нећелијска мерења ROS-ова. У том смислу, дат је критички осврт на објављене радове који се односе на проблематику ове дисертације.

У **Методологији истраживања** представљени су циљеви докторске дисертације, а затим је дат просторни и временски оквир узорковања. Циљеви су били усмерени на утврђивање разлика у хемијском саставу и оксидативном потенцијалу честица у урбаној и урбано-индустријској средини, током карактеристичних сезона, као што су лето и зима. Такође, у урбаној средини под утицајем саобраћаја, испитане су дневне флукуације OP-а примењеном различитих нећелијских есеја. Описане су аналитичке методе примењене у циљу одређивања хемијског састава честица. На крају, описане су процедуре примењених нећелијских есеја које су коришћене у циљу одређивања OP-а честица. У циљу извођења квантитативних и квалитативних закључака, кандидаткиња је применила одговарајуће статистичке тестове и алате факторске анализе као што је нпр. Анализа главних компоненти (Principal component analyses - PCA).

Поглавље **Резултати и дискусија**, у складу са постављеним циљевима, подељено је у две целине. У првој целини детаљно су представљени резултати сезонских промена у хемијском саставу и оксидативном потенцијалу две фракције респирабилних честица (PM<sub>2.5</sub> и PM<sub>10</sub>). Хемисјки састав је анализиран кроз одређивање садржаја угљеничних честица (органошког угљеника – OC; органошког угљеника растворног у води – WSOC и елементарног угљеника – EC), 22 хемијска елемента и јонских врста (пет катјона и пет анјона). Оксидативни потенцијал честица одређен је применом дитиотреитолног (DTT) и 2',7'-дихлорофлуоресцеин-диацетатног (DCFH) есеја. У другој целини, испитане су дневне промене OP-а током радних дана и викендом, у периодима када се очекују карактеристични „шпицеви“ у саобраћају. Дневне варијације OP-а праћене су применом DTT и DCFH есеја, који су примењени на прикупљене узорке PM<sub>2.5</sub> и PM<sub>10</sub>, док су

промене ОР-а у реалном времену праћене применом профлуоресцентног нитроксидног (ВРЕAnit) есеја. Поред промена у ОР-у, испитано је и међусобно слагање ОР вредности, добијених применом сва три есеја.

У **Закључку** су сумирани најзначајнији резултати приказани у овој докторској дисертацији са посебним акцентом на утврђене разлике између испитиваних средина. Такође, указано је на значај оваквог методолошког приступа, који се огледа у прецизнијем добијању информација о структури загађења, као и његовог доприноса постојећим методама које се користе у циљу процене квалитета ваздуха.

У поглављу **Литература** обухваћене су публикације релевантне за ову проблематику истраживања, а које покривају све делове дисертације.

У поглављу **Прилог** наведена је биографија кандидаткиње и пратеће изјаве које су предвиђене правилником Универзитета у Београду.

## **Б. Кратак преглед остварених резултата**

У оквиру ове докторске дисертације испитан је хемијски састав и оксидативни потенцијал  $PM_{2.5}$  и  $PM_{10}$ , у различитим урбаним срединама. У циљу испитивања сезонских промена, спроведено је истраживање у урбаној и урбано-индустријској средини током лета и зиме. Поред тога, да би се утврдиле промене ОР-а током дана, спроведено је и истраживање у урбаној средини коју карактерише саобраћај високе учесталости. Током истраживања дневних варијација аерозагађења коришћена су три најчешће коришћена нећелијска есеја, од којих један омогућава мерење ОР-а у реалном времену. За све дефинисане варијабле приказани су основни дескриптивни показатељи, на основу којих су утврђене разлике применом t-теста, испитане корелације, док је за идентификацију извора загађења примењена Анализа главних компоненти.

Резултати указују на врло сличне просечне концентрације обе испитиване фракције честица у урбаној и урбано-индустријској средини током лета. Утврђено је да су током зиме, у урбаној средини концентрације  $PM_{2.5}$  биле три пута више, а за  $PM_{10}$  двоструко више у односу на концентрације измерене у урбано-индустријској средини. У обе испитиване средине, током обе сезоне,  $PM_{2.5}/PM_{10}$  однос био је висок и кретао се у распону од 0.60 до 0.84. Овакав резултат указује на доминантан удео финих честица, које су пре свега антропогеног порекла, у односу на фракцију грубих честица. Препоручене дневне вредности за  $PM_{2.5}$  и  $PM_{10}$ , прописане од стране Светске здравствене организације, биле су прекорачене чешће и са већим интензитетом зими него лети.

На основу анализе састава прикупљених честица, у обе испитиване средине, утврђен је доминантан удео органске материје, која је у зависности од годишњег доба

чинио од 30% до 55% укупне масе. Концентрације ОС-а и WSOC-а биле су значајно више у урбаној средини током зиме, док су концентрације ЕС-а биле врло сличне у обе средине, независно од сезоне. Забележени ОС/ЕС односи, у обе фракције честица, били су значајно виши током зимског периода у урбаној средини, што је објашњено присуством велике количине секундарних органских аеросола (SOA).

У обе испитиване средине, сулфати и нитрати ( $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{NO}_3^-$ ) били су најзаступљенији анјони током обе сезоне, док су концентрације катјона варирале у зависности од годишњег доба. Концентрације укупних јонских врста, као и 22 квантификована елемената, током обе сезоне, биле су више у урбано-индустријској средини. Такође, високи фактори обогаћења добијени су за обе испитиване средине и указивали су на изражено антропогено порекло утврђених елемената. Додатно, прекорачење дозвољених концентрација елемената у урбано-индустријској средини, током обе сезоне, евидентирано је за Cd, Pb и посебно за As (утврђено на половини испитиваних узорак).

Применом DTT и DCFH есеја, у обе испитиване средине, више вредности ОР-а утврђене су за  $\text{PM}_{2.5}$ , што потврђује већу токсичност ситнијих честица. Примењени есеји показали су супротне трендове у измереним ОР вредностима. У обе испитиване средине, применом DTT есеја, ОР вредности биле су више током летњег периода узорковања, док су DCFH есејом више вредности утврђене током зиме. Такође, вредности ОР-а добијене у овој студији, указују да се по токсичности ваздух у урбаној и урбано-индустријској средини може поредити са токсичношћу измереном у различитим градовима у Европи и свету.

Током истраживања дневних варијација највећа количина ROS-ова измерена је у периоду дана око 14 h. Овакав резултат може бити последица максималне фреквенције саобраћаја и/или значајнијег доприноса SOA у односу на друге периоде током дана. Умерена, статистички значајна корелација ( $r = 0.64$ ,  $p < 0.05$ ) утврђена је између VPEAnit и DCFH есеја, која потврђује да већа токсичност потиче од органских врста присутних у ваздуху. Комбиновањем резултата више есеја прецизније је утврђен квалитет ваздуха у различитим срединама, што представља основу за детекцију потенцијалних извора загађања.

## **В. Упоредна анализа резултата кандидата са резултатима из литературе**

Повећана учесталост саобраћаја, употреба различитих сировина за потребе грејања, емисије из индустријских постројења и бројни антропогени фактори утичу на повећање загађености амбијентног ваздуха, што доводи до озбиљних промена које се рефлектују на климу и здравље људи. Како је ваздух од суштинске важности, постоји потреба за

перманентним испитивањем његовог састава и нивоа појединих загађивача, као основном за процену токсичности честица у ваздуху. У складу са тим, тренутно постоје интернационални и национални прописи и директиве, који дефинишу препоручене и дозвољене концентрације честица присутних у ваздуху [1]. У циљу процене квалитета ваздуха најчешће се прате концентрације фракције финих ( $PM_{2.5}$ ) и збира финих и грубих честица ( $PM_{10}$ ). Дозвољене концентрације поменутих фракција варирају и од макро (региона) и од микро локације (различити типови урбаних средина), као и утицаја природних извора који могу допринети вишим концентрацијама. У том смислу, од посебног интереса су фракције честица које имају способност продирања у дубље делове респираторног система човека. Имајући у виду разноврсност хемијских компоненти које могу бити присутне у ваздуху, процена токсичности честица представља комплексан подухват. Литературни подаци указују да се негативни здравствени ефекти изазвани честицама јављају услед настајања оксидативног стреса, који се дешава при повећаној производњи ROS-ова и других слободних радикала [2]. Као индикатор штетних ефекта по здравље људи користи се оксидативни потенцијал, који показује способност да одређене хемијске компоненте присутне у честицама услед различитих реакција доводе до стварања радикала. С обзиром да ОР корелира са различитим компонентама присутним у честицама може се користити као индиректан показатељ токсичности [2]. У актуелним истраживањима, мерење ОР-а врши се применом различитих нећелијских тестова (есеја) [2]. Релативно брзо читавање података, практична и једноставна употреба ових есеја представља предност у односу на ћелијска испитивања. Од посебног интереса је испитивање ваздуха у различитим животним срединама у којима је сконцентрисан највећи број популације. Самим тим, познавање разлика у саставу и токсичности честица, које се јављају услед постојања различитих извора, олакшава сагледавање проблема загађености ваздуха.

У овој докторској дисертацији, утврђени ОС/ЕС односи који се користе као показатељи формирања SOA, и у урбаној и урбано-индустријској средини током лета, били су у складу са истраживањима спроведеним у Италији и Пољској [3, 4]. С друге стране, током зиме у обе урбане средине, вредности су биле више у односу на претходно поменуте градове. Концентрације WSOC-а у обе урбане средине, током лета, биле су нешто више у односу на измерене вредности у градовима Западне Европе, као што су Барселона, Амстердам и Гент [5]. Присуство оксалатних јона ( $C_2O_4^{2-}$ ) које је потврђено само у урбаној средини током летњег периода мерења, објашњено је постојањем секундарних извора. Утврђене корелације овог јона са  $SO_4^{2-}$  и WSOC-ом које указују на секундарно порекло, биле су у складу са претходним истраживањем спроведеним у Португалу [6]. Прекорачење дозвољених концентрација канцерогених елемената као што су As, Cd и Pb утврђено је само у урбано-индустријској средини. Повишене концентрације поменутих елемената забележене су и претходним истраживањима која су се бавила испитивањем респирабилних честица у Бору. У обе испитиване средине, активност и DTT-а и DCFH-а, зависиле су од присуства честица мањих од  $2.5 \mu m$ , што је било у складу

са објављеним резултатима у претходним истраживањима. Просечне вредности ОР-а, измерене применом ДТТ есеја, у обе урбане средине, биле су сличне резултатима за градове Западне Европе као што су Италија, Холандија, Немачка, Шведска и Енглеска [7]. С друге стране, добијене вредности биле су доста ниже у односу на загађене области у кинеским градовима на обали Бохајског мора [8]. Измерене ОР вредности у овој дисертацији, применом DCFH есеја биле су сличне вредностима измереним у Милану [9].

У урбаној средини под утицајем саобраћаја, измерене ОР вредности применом ДТТ есеја биле су ниже, док су вредности добијене применом DCFH биле у складу са објављеним резултатима већине претходних истраживања. Утврђене корелације између ДТТ и ВРЕAnit есеја, биле су ниже у односу на истраживање које је спроведено од стране Nedayat и сарадника [10]. Овакав резултат објашњен је постојањем разлике у саставу честица између мерења у реалним условима (на терену) и лабораторијски контролисаних мерења.

Овакав вид истраживања, где су се поред концентрације хемијских елемената и јонских врста испитивале концентрације ОС-а, ЕС-а и WSOC-а, а за процену оксидативног потенцијала примењена три најчешће коришћена нећелијска есеја, по први пут је спроведен у две различите урбане средине у Србији, али и региону. Значај истраживања спроведеног у овој дисертацији заснива се на свеобухватнијем сагледавању квалитета ваздуха. Осим тога, овакав методолошки приступ може представљати допринос за евалуацију и унапређење постојећих мерних процедура, док идентификовање главних извора доприноси предлагању одређених мера у циљу смањења загађења.

## Литература

1. Jovašević-Stojanović, M., et al., *On the use of small and cheaper sensors and devices for indicative citizen-based monitoring of respirable particulate matter*. Environmental Pollution, 2015. **206**: p. 696-704.
2. Bates, J.T., et al., *Review of Acellular Assays of Ambient Particulate Matter Oxidative Potential: Methods and Relationships with Composition, Sources, and Health Effects*. Environmental Science & Technology, 2019. **53**(8): p. 4003-4019.
3. Błaszczak, B., et al., *Chemical Compositions of PM<sub>2.5</sub> at Two Non-Urban Sites from the Polluted Region in Europe*. Aerosol and Air Quality Research, 2016. **16**(10): p. 2333-2348.
4. Khan, M.B., et al., *Carbonaceous PM<sub>2.5</sub> and secondary organic aerosol across the Veneto region (NE Italy)*. Science of The Total Environment, 2016. **542**: p. 172-181.
5. Viana, M., et al., *Comparative chemical mass closure of fine and coarse aerosols at two sites in south and west Europe: Implications for EU air pollution policies*. Atmospheric Environment, 2007. **41**(2): p. 315-326.
6. Laongsri, B. and R.M. Harrison, *Atmospheric behaviour of particulate oxalate at UK urban background and rural sites*. Atmospheric Environment, 2013. **71**: p. 319-326.
7. Shafer, M.M., et al., *Oxidative potential of size-fractionated atmospheric aerosol in urban and rural sites across Europe*. Faraday Discuss, 2016. **189**: p. 381-405.

8. Liu, W., et al., *Oxidative potential of ambient PM<sub>2.5</sub> in the coastal cities of the Bohai Sea, northern China: Seasonal variation and source apportionment*. Environmental Pollution, 2018. **236**: p. 514-528.
9. Perrone, M.G., et al., *PM chemical composition and oxidative potential of the soluble fraction of particles at two sites in the urban area of Milan, Northern Italy*. Atmospheric Environment, 2016. **128**: p. 104-113.
10. Hedayat, F., et al., *Influence of oxygen content of the certain types of biodiesels on particulate oxidative potential*. Science of The Total Environment, 2016. **545-546**: p. 381-388.

## **Г. Објављени радови и саопштења која чине део дисертације**

### **1. Радови у часописима међународног значаја:**

#### **M21, Рад у врхунском међународном часопису**

**Jovanović M.**, Savić J., Kovačević R., Tasić V., Todorović Ž., Stevanović S., Manojlović D., Jovašević-Stojanović M. (2019). Comparison of fine particulate matter level, chemical content and oxidative potential derived from two dissimilar urban environments. *Science of the Total Environment*, 708: 135209. (M21, IF2018=5,589, Environmental Sciences 27/251) <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135209>

**Jovanović, M.V.**, Savic, J.Z., Salimi, F., Stevanović, S., Brown, R.A., Jovasević-Stojanović, M., Manojlović, D., Bartonova, A., Bottle, S., Ristovski, Z.D. (2019). Measurements of Oxidative Potential of Particulate Matter at Belgrade Tunnel; Comparison of BPEAnit, DTT and DCFH Assays. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(24): 4906. (M21, IF2018=2,468, Public, Environmental & Occupational Health 82/276) <https://doi.org/10.3390/ijerph16244906>

### **2. Саопштења са међународних скупова**

#### **M33, Саопштење са међународног скупа штампано у целини**

**Jovanović M.**, Jovašević-Stojanović M., Ristovski Z.D., Topalović D., Davidović M., Savić J., Stevanović S. (2017). Preliminary characterization of carbonaceous aerosols collected close to a busy tunnel in Belgrade. *Proceedings from the 6th WeBIOPATR Workshop & Conference, Belgrade, 06-08.09.2017.*, pp. 140, ISBN 978-86-7306-152-8.

#### **M34, Саопштење са међународног скупа штампано у изводу**

**Jovanović M.**, Savić J., Kovačević R., Tasić V., Todorović Ž., Jovašević-Stojanović M. (2019). Identification of the sources of fine particles collected in an urban-industrial site in Bor, Serbia. *Abstracts of Keynote Invited Lectures and Contributed Papers from the Seventh International*

#### **Д. Провера оригиналности докторске дисертације**

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налазе у извештају из програма „iThenticate” којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације **„Хемијски састав и оксидативни потенцијал респирабилних честица у урбаној средини и индустријском окружењу”**, аутора **Маје В. Јовановић**, констатујемо да утврђено подудараре текста износи 23%. Овај степен подударности последица је цитата, личних имена, библиографских података о коришћеној литератури, тзв. општих места и података, одређених фраза као и претходно публикованих резултата истраживања проистеклих из дисертације, што је у складу са чланом 9. Правилника. Комисија сматра да је докторска дисертација **Маје В. Јовановић** у потпуности оригинална, као и да су у потпуности поштована академска правила цитирања.

#### **Б. Закључак**

Комисија је на основу детаљног прегледа докторске дисертације под насловом **„Хемијски састав и оксидативни потенцијал респирабилних честица у урбаној средини и индустријском окружењу”** закључила да је кандидаткиња **Маја В. Јовановић** успешно одговорила на постављене циљеве који су се односили на испитивање састава и утврђивање разлика у квалитету ваздуха, у урбаној и урбано-индустријској средини. Применом различитих аналитичких метода одређен је хемијски састав две фракције респирабилних честица, и испитане разлике током лета и зиме. На узорцима честица сакупљеним у Србији, по први пут су примењени различити нећелијски есеји у циљу одређивања оксидативног потенцијала честица.

Научно-истраживачки рад кандидаткиње публикован је у оквиру два научна рада у врхунским међународним часописима (категорија М21), која су директно проистекла из докторске дисертације. Такође, резултати истраживања проистекли из ове дисертације су саопштени на скупу међународног значаја, од којих је једно саопштење штампано у целини (категорија М33), а друго у изводу (категорија М34). Комисија је мишљења да резултати објављени у поднетој докторској дисертацији представљају значајан допринос испитивању квалитета амбијенталног ваздуха и добијању свеобухватније слике о овом феномену. Осим тога, овакав вид истраживања представља добру основу за унапређење и развој постојећих методолошких приступа.



На основу свега изложеног, а у складу са Законом о Универзитету и Статутом Хемијског факултета, Комисија сматра да су испуњени услови за одбрану докторске дисертације и са задовољством предлаже Наставно-научном већу Хемијског факултета Универзитета у Београду да поднету докторску дисертацију **Маје В. Јовановић**, мастер хемичара, под насловом „**Хемијски састав и оксидативни потенцијал респирабилних честица у урбаној средини и индустријском окружењу**” прихвати и одобри њену одбрану за стицање академског звања доктора хемијских наука.

Комисија:

---

**Др Драган Манојловић, редовни професор**  
Хемијски факултет Универзитета у Београду, ментор

---

**Др Милена Јовашевић-Стојановић, научни саветник**  
Институт за нуклеарне науке „Винча“, ментор

---

**Др Горан Роглић, редовни професор**  
Хемијски факултет Универзитета у Београду

---

**Др Рената Ковачевић, научни сарадник**  
Институт за рударство и металургију Бор

У Београду,

27.05.2020.