

UNIVERZITET U BEOGRADU

HEMIJSKI FAKULTET



Renata M. Kovačević

**SADRŽAJ I SASTAV RESPIRABILNIH
ČESTICA U URBANOJ SREDINI GRADA
BORA**

doktorska disertacija

Beograd, 2016

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF CHEMISTRY



Renata M. Kovačević

**THE CONTENT AND COMPOSITION OF
RESPIRABLE PARTICLES IN THE
URBAN AREA OF BOR**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2016

Komisija:

dr Dragan Manojlović, redovni profesor (mentor)

Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet

dr Milena Jovašević-Stojanović, naučni savetnik (mentor)

Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke Vinča

dr Goran Roglić, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet

Datum odbrane:

Mojim ćerkama, Seni i Eni,

čija me je ljubav vodila i dala snage

da ovaj važan zadatak završim do kraja.

Ova doktorska disertacija je urađena u okviru dva projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije: III 42008 - "Ocena energetskih karakteristika i kvaliteta unutrašnjeg prostora u zgradama obrazovnih ustanova u Srbiji sa posledicama na zdravlje" i TR 21009 - "Karakterizacija respirabilnih čestica u spoljašnjoj i unutrašnjoj sredini u Srbiji".

Redovnom profesoru, dr Draganu Manojloviću, izražavam veliku zahvalnost za izuzetno korisne predloge i sugestije kao i ogormno razumevanje i stalnu podršku tokom izrarade ove teze.

Naučnom savetniku dr Mileni Jovašević-Stojanović, zahvaljujem što me je podstakla da predmet moje teze bude iz oblasti aerozagađenja respirabilnim česticama. Zahvaljujem joj na osmišljavanju ključnih elemenata eksperimentalnog rada, na savetima i diskusijama pri interpretaciji rezultata i podršci da ova teza bude završena.

Posebnu zahvalnost dugujem kolegi dr Viši Tasiću, višem naučnom saradniku, rukovodiocu zadatka "Modelovanje aerozagađenja iz stacionarnih i mobilnih izvora na odabranim primerima gradova u Srbiji", projekat TR 21009, koji mi je u svakoj fazi izrade teze bio na raspolaganju pružajući korisne savete, predloge, radeći na zajedničkim publikacijama i nadasve u završnim fazama izrade doprineo konačnom obliku i kvalitetu ove disetacije.

Takođe zahvaljujem svom dugogodišnjem upravniku, mr Novici Milošević koji me je prvi zainteresovao za oblast i skrenuo pažnju na značaj istraživanja aerozagađenja.

Svim prijateljima veliko hvala na iskrenoj podršci koju su mi pružali prilikom nastojanja da ova disertacija postane stvarnost.

Hemijske analize PM čestica urađene su u laboratorijama Instituta za rudarstvo i metalurgiju u Boru, i ovom prilikom želim da se zahvalim svim kolegama na nesebičnoj pomoći, kao i direktoru Instituta dr Miletu Bugarinu za obezbeđene radne uslove tokom izrade ovog rada.

Zahvaljujem Gradskom zavodu za javno zdravlje Beograd, participantu na projektu TR21009, gde su urađene analize katjona i anjona.

Tokom izrade ove disertacije, više sam vodila računa o česticama koje udišu moji sugrađani nego o prašini u sopstvenom domu. Iskreno se nadam da će biti onih koji će prepoznati problem zagađenja vazduha u blizini industrijskog kompleksa i zdravstvenog efekta koje ono ima na populaciju grada Bora, i u tom smislu, preduzeti konkretne preventivne i zaštitne mere.

Renata Kovačević

REZIME

U radu je analizirano ukupno 416 uzoraka frakcija respirabilnih čestica (PM_{10} i $PM_{2.5}$), sakupljenih tokom 2009. i 2010. godine sa lokaliteta obdaništa "Boško Buha" u Boru koje se nalazi u neposrednoj blizini industrijskog kompleksa za proizvodnju bakra, Rudarsko-topioničarskog basena Bor. Uzorkivači su postavljeni i unutar obdaništa, i spolja, radi prikupljanja podataka o kvalitetu kako vazduha u spoljašnjoj sredini tako i unutrašnjem prostoru, radi analiziranja uticaja zagađenja iz spoljašnje sredine kao i detektovanja eventualno prisutnih izvora zagađenja u unutrašnjem prostoru.

Masena koncentracija PM_{10} i $PM_{2.5}$ čestica određena je gravimetrijskom analizom, sadržaj 23 hemijskog elementa, prisutnih u $\mu\text{g}/\text{m}^3$, kao i onih u tragovima (ng/m^3), određen je tehnikom atomske emisije spektrometrije sa induktivno kuplovanom plazmom (ICP AES), a sadržaj jonskih vrsta jonskom hromatografijom.

Zapažen je sezonski trend viših koncentracija obe frakcije tokom grejne sezone usled temperaturne inverzije. Razlika u masenoj koncentraciji za obe frakcije čestica gotovo da ne postoji kada se uporede vrednosti dobijene tokom perioda kada je topionica radila sa onim kada nije radila što ukazuje na to da topionica nije glavni izvor respirabilnih čestica u Boru.

Doprinos koncentracija PM u spoljašnjoj sredini (S) na koncentracije PM u unutrašnjem prostoru (U) je evidentan nakon izračunavanja odnosa U/S za većinu elemenata. Pored toga, za neke elemente U/S odnos je > 1 što ukazuje na postojanje unutrašnjih izvora zagađenja.

Radi utvrđivanja statistički značajne razlike na 95 % nivou poverenja između sadržaja elemenata prisutnih u respirabilnim frakcijama izračunat je i odnos za svaki element ponaosob za sezonske varijacije, negrajna/grejna sezona (NS/GS), kao i za varijacije usled radnog režima topionice, kada topionica ne radi/topionica radi (TNR/TR).

Računanje faktora obogaćenja (FO) omogućilo je odvajanje elemenata prema izvoru iz kojih potiču na litogene ($FO < 10$) i antropogene ($FO > 10$). Vrednosti FO za većinu elemenata, u obe PM frakcije, tokom sva četiri perioda posmatranja, jako su visoke što ukazuje da su nastali usled ljudske aktivnosti ili kao posledica istih. Primećeno je da su

vrednosti FO za gotovo sve elemente u PM_{2.5} prikupljenim u unutrašnjem prostoru više u odnosu na one iz spoljašnje sredine. Najviše FO vrednosti za većinu antropogenih elemenata registrovane su tokom grejne sezone.

Dodatno, izračunato je više elementarnih odnosa radi procene profila mogućih izvora emisije i utvrđivanja lokalnih specifičnosti. Vrednosti pojedinih elementalnih odnosa za obe frakcije ukazuju na metaluršku aktivnost.

Primenjeno je receptorsko modelovanje (Positive Matrix Factorization) EPA PMF 5.0 radi identifikacije faktora i utvrđivanja izvora emisije elemenata koji utiču na sadržaj atmosferskih aerosola u Boru. PMF analizom elemenata prisutnih u PM₁₀ utvrđeno je postojanje 7 faktora, tj. izvora emisije, tokom perioda grejne sezone, kao i tokom perioda kada je topionica radila, i kada nije, i 6 faktora tokom negrejne sezone.

Po prvi put su na osnovu dobijenih podataka tokom ove kampanje, a u cilju procene izloženosti stanovništva ambijentalnom vazduhu u industrijskoj zoni grada Bora, izračunate vrednosti indeksa kvaliteta vazduha, procenjen rizik astmatičnog napada (kod populacije mlađe od 18 godina) koji zahteva hitnu intervenciju i izračunat rizik od nastanka raka pluća usled dugogodišnjeg izlaganja česticama frakcija PM₁₀ i PM_{2.5}.

Podaci su vrlo zabrinjavajući za građane Bora, prema proračunu sadržaj arsena je jako visok tokom čitavog perioda kampanje, te je samim tim i povećan rizik od nastanka raka pluća usled izloženosti istom ($ECR > 1 \times 10^{-6}$). Slučaj je isti i usled izloženosti hromu. Izloženost detektovanim sadržajima kadmijuma nema značaja samo u periodu zastoja u radu topionice, dok sadržaj nikla ispoljava negativno dejstvo samo u periodu rada topionice. Jedino izloženost koncentracijama olova, na osnovu izračunatih ECR vrednosti, tokom čitavog perioda trajanja kampanje, ne predstavlja rizik za nastanak raka pluća.

Ključne reči: *aerozagadenje, respirabilne čestice, topionica bakra, arsen, pozitivna matriks faktorizacija*

ABSTRACT

In this study, the total of 416 samples of respirable particles (PM₁₀ and PM_{2.5}) collected during 2009 and 2010 from the kindergarten Bosko Buha in Bor, located in the vicinity of Copper Smelter Complex RTB, were analyzed. Samplers were placed indoor and outdoor in order to collect the data about air quality, both indoor and outdoor, to analyze the influence of ambient air to the indoor pollution and to detect a possible sources of indoor pollution.

Mass concentrations of PM₁₀ and PM_{2.5} were determined by gravimetric analysis while the content of the 23 chemical elements, presented at $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and at trace level (ng/m^3) were determined by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP AES) and ionic species by ion chromatography (IC).

A prominent seasonal trend of higher concentrations for both fractions during heating season due to temperature inversion was observed. The difference between both fractions of particulate matter almost does not exist comparing values when the smelter was out of work with the period when it works indicating that smelter is not the main source of particulate matter in Bor town.

The contribution of outdoor on indoor PM level was evident after the calculation of indoor/outdoor (I/O) ratio for most of the elements. Nevertheless, for some elements the value for I/O ratio higher than 1 indicate the existence of indoor source of air pollution.

In order to determine the significant statistical difference between the contents of presented elements in respirable fractions at 95 % confidence level the following ratio for every single elements were calculated:

- seasonal variations non-heating/heating season (NHS/HS)
- variations as a consequence of working regime of smelter (smelter does not work/ smelter works).

According to the calculated values for enrichment factor (EF) elements were classified among the origin to the lithogenic (EF<10) and anthropogenic (EF>10). The values for almost all elements, in both fractions, during the sampling campaign, were

very high due to their anthropogenic origin. Almost all calculated EF values for indoor PM_{2.5} were higher comparing with outdoors. The highest EF values for most of anthropogenic elements were recorded during the heating season.

In addition, in order to establish the profile of possible emission sources and demonstrate a local characterization, a few elemental ratios were calculated. Values for some of them indicate on metallurgical activities.

EPA PMF 5.0 receptor model was applied for the identification of factors and establishment of emission sources which influenced the content of atmospheric aerosol in Bor. A total of seven factors were identified during the heating season, period when the smelter does not works and when it works, and six factors during the non-heating season, with PMF analysis of PM₁₀ fraction data set.

This is the first time, as far as we know, the collected data during campaign were used in order to estimate the exposition of population of Bor town in the industrialized zone to ambient air, to calculate a air quality index, to assess a risks of pediatric asthma emergency room visits and to calculate a lifetime excess lung cancer risks for the measured levels of particulate matter and bounded heavy metals (arsenic, cadmium, chromium, nickel and lead).

The data are very worrying for the citizen of Bor town, the content of arsenic is high during the campaign, according to calculation there is an excess lung cancer risk as a consequence of exposition to such high values of arsenic ($ECR > 1 \times 10^{-6}$). The same results were achieved for chromium. The exposition to the detectable values of cadmium have no impact only during smelter out of work period while nickel shows the negative impact only during the period when smelter works. The recorded contents of lead during the campaign, according to the calculated ECR values, do not present a risk for the evaluation of lung cancer.

Keywords: *air pollution, respirable particles, copper smelter, arsenic, positive matrix factorization*

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPŠTI DEO	6
2.1 Pirometalurški postupak proizvodnje bakra u Boru	6
2.2 Suspendovane čestice u vazduhu - poreklo, sastav, zdravstveni efekti i zakonska regulativa	11
2.3 Zagađenje vazduha u unutrašnjem prostoru	17
2.4 Receptorsko modelovanje	18
2.4.1 Izračunavanje faktora obogaćenja i elementalnog odnosa	18
2.4.2 Pozitivna matriks faktorizacija (PMF)	20
2.4.2.1 Izvori emisije zagađivača i marker vrste	22
2.5 Procena rizika po ljudsko zdravlje	31
2.5.1 Pregled literaturnih podataka o štetnom uticaju arsena po ljudsko zdravlje	35
3. METODOLOGIJA RADA	47
3.1 Izbor mernog mesta	47
3.2 Vreme trajanja kampanje	48
3.3 Uzorkovanje respirabilnih čestica frakcija PM ₁₀ i PM _{2.5}	49
3.4 Meteorološki parametri i uslovi pod kojima je vršeno uzorkovanje	51
3.5 Gravimetrijsko određivanje respirabilnih čestica frakcija PM ₁₀ i PM _{2.5}	52
3.6 Priprema filtera za hemijsku analizu	54
3.7 Hemijska analiza elemenata ICP AES tehnikom i jonskih vrsta jonskom hromatografijom	55
3.8 Kontrola kvaliteta hemijskih analiza	57
3.9 Emisija SO ₂ gasa	61
4. REZULTATI I DISKUSIJA	63
4.1 Rezultati gravimetrijske analize respirabilnih čestica frakcija PM ₁₀ i PM _{2.5}	63
4.2 Dnevne varijacije koncentracija respirabilnih čestica frakcija PM ₁₀ i PM _{2.5} unutar obdaništa	70
4.3 Vrednost odnosa PM _{2.5} /PM ₁₀ tokom posmatranog perioda	73

4.4	Elementalni sastav respirabilnih čestica PM ₁₀ i PM _{2.5} iz spoljašnje sredine i unutrašnjeg prostora	74
4.5	Vrednost odnosa unutra/spolja (U/S) za respirabilne čestice frakcija PM ₁₀ i PM _{2.5} i korelacija	84
4.6	Vrednost odnosa unutra/spolja (U/S) hemijskih elemenata u PM česticama	85
4.7	Sezonske varijacije	90
4.8	Pearsonova korelacija između hemijskih elemenata i koncentracija respirabilnih čestica frakcija PM ₁₀ i PM _{2.5} iz spoljašnje sredine	97
4.9	Uticaj meteoroloških parametara na nivo respirabilnih čestica frakcija PM ₁₀ i PM _{2.5} iz spoljašnje sredine.....	98
4.10	Uticaj meteoroloških parametara na nivo respirabilnih čestica frakcija PM ₁₀ i PM _{2.5} u unutrašnjem prostoru.....	110
4.11	Masena koncentracija SO ₂ tokom posmatranih perioda	113
4.12	Vrednosti faktora obogaćenja za respirabilne čestice frakcija PM ₁₀ i PM _{2.5} u spoljašnjoj sredini i unutrašnjem prostoru	115
4.13	Elementalni odnosa tokom posmatranog perioda	123
4.14	Rezultati receptorskog modelovanja	125
4.14.1	Rezultati dobijeni primenom receptorskog modela tokom negrejne sezone.....	127
4.14.2	Rezultati dobijeni primenom receptorskog modela tokom grejne sezone	143
4.14.3	Rezultati dobijeni primenom receptorskog modela tokom perioda kada topionica nije radila.....	159
4.14.4	Rezultati dobijeni primenom receptorskog modela tokom perioda kada je topionica radila.....	176
4.14.5	Uporedni prikaz PMF analize tokom četiri perioda posmatranja....	193
4.15	Rezultati procene rizika po ljudsko zdravlje	199
4.15.1	Indeks kvaliteta vazduha	199
4.15.2	Sadržaj kancerogenih elemenata u respirabilnim česticama frakcije PM _{2.5} tokom posmatranog perioda.....	200

4.15.3 Rizik astmatičnog napada koji zahteva hitnu intervenciju usled izloženosti respirabilnim česticama frakcija PM ₁₀ i PM _{2.5}	202
4.15.4 Rizik od nastanka raka pluća tokom životnog veka usled izloženosti kancerogenim supstancama prema EPA klasifikaciji ...	203
5. ZAKLJUČAK	206
LITERATURA	212
BIOGRAFIJA	
IZJAVA O AUTORSTVU	
IZJAVA O ISTOVETNOSTI ŠTAMPANE I ELEKTRONSKE VERZIJE DOKTORSKOG RADA	
IZJAVA O KORIŠĆENJU	

SPISAK SKRAĆENICA I SIMBOLA

Skraćenica / Simbol	Značenje	
	srpski	engleski
TSP	Ukupne suspendovane čestice (prečnik manji od 40 μm)	Total suspended particle (diameter lower than 40 μm)
PM ₁₀	Čestice vazduha prečnika manjeg od 10 μm	Particulate matter with diameter lower than 10 μm
PM _{2.5}	Čestice vazduha prečnika manjeg od 2.5 μm	Particulate matter with diameter lower than 2.5 μm
PM _{1.0}	Čestice vazduha prečnika manjeg od 1.0 μm	Particulate matter with diameter lower than 1.0 μm
PM _{2.5-10}	Čestice vazduha prečnika između 2.5 μm i 10 μm	Particulate matter with diameter between 2.5 μm and 10 μm
US EPA	Američka Agencija za zaštitu životne sredine	United State Environmental protection agency
SEPA	Srpska Agencija za zaštitu životne sredine	Serbian environmental protection agency
ERDC		
CR	Kontaktna stopa	Contact rate
ED	Učestalost izlaganja	Exposure frequency
ED	Vreme izlaganja	Exposure duration
BW	Telesna težina	Body weight
AT	Prosečni period izloženosti	Period over which exposure is averaged
I	Stopa unosa	Intake rate
CDI	Hronični dnevni unos	Chronic daily intake
MEI	Maksimalna izloženost pojedinca	Maximally exposed individual
HQ	Količnik rizika	Hazard quotient
R _f D	Faktor referentne doze	Reference dose factor

UF	Faktor nesigurnosti	Uncertainty Factor
IELCR	Individualni rizik za razvoj raka pluća tokom životnog veka	Individual excess lifetime cancer risk
SF	Faktor nagiba	Slope factor
CSTEE	Naučni odbor za toksičnost, ekotoksičnost i životnu sredinu	Scientific committee on toxicity, ecotoxicity and environment
IEH	Institut za životnu sredinu i zdravlje	Institute of environmental and health
ATSDR	Agencija za otrovne supstance i registar bolesti	Agency for toxic substances and disease registry
WHO	Svetska zdravstvena organizacija	World health organization
DEFRA	Odeljenje za životnu sredinu, hranu i ruralna pitanja	Department for environment, food and rural affairs
EC	Evropski komisija	European commission
CARB	Kalifornijski odbor za vazduh	California air resources board
IUR	Inhalaciona jedinica rizika	Inhalation unit risk
TCEQ	Komisija za kvalitet životne sredine u Teksasu	
DECOS	Holandski odbor za zaštitu na radu	Dutch Expert Committee on Occupational Safety
NS	Negrejna sezona	Non-heating season (NHS)
GS	Grejna sezona	Heating season (HS)
TNR	Topionica ne radi	Smelter out of works (SOW)
TR	Topionica radi	Smelzer works (SW)
AMSKV	Automatska merna stanica	Automatic measuring

	za kontrolu vazduha	station for air control
IRM	Institut za rudarstvo i metalurgiju	Mining and metallurgy Institute (MMI)
RTB	Rudarsko topioničarski basen	Copper smelter complex
ASTM	Američko društvo međunarodnog udruženja za testiranje i materijale	American society of the international association for testing and materials
NIST	Nacionalni institut za standarde i tehnologiju	Nationale institute of standards and technology
ICP AES	Atomska emisiona spektrometrija sa induktivno kuplovanom plazmom	Atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma
GF AAS	Atomska absorpciona spektrometrija sa grafitnom kivetom	Atomic absorption spectrometry with graphite furnace
ISO	Međunarodna organizacija za standardizaciju	International organization for standardization
IEC	Međunarodna komisija za elektrotehniku	International electrotechnical commission
CRM	Sertifikovani referentni materijal	Certified reference material
U/S	Unutra/spolja	Indoor/outdoor (I/O)
EF	Faktor obogaćenja (FO)	Enrichment factor
PMF	Pozitivna matriks faktorizacija	Positive matrix factorization
ECR	Rizik za nastanak raka pluća	Excess cancer risk
PCA	PCA analiza	Principal component analysis

CMB	CMB analiza	Chemical mass balance
UMNIX	UMNIX analiza	Multi linear engine
REE	Rare earth elements	Elementi retkih zemalja (lantanoidi i aktinoidi)
r^2	Coefficient of determination	Koeficijent determinacije
r	Correlation coefficient	Korelacioni koeficijent

SPISAK SLIKA

1. Tipični predstavnici vrsta čestica koje se mogu naći u talogu filtera: (a) mineralne materije, (b) čađ, (c) lebdeće čestice pepela, (d) čestice soli, (e) biogeni materijal, (f) metalne čestice	13
2. Uporedni prikaz dimenzija sitnog peska, ljudske vlasi i čestica frakcije PM ₁₀ i PM _{2.5}	14
3. Potencijal depozicije čestica u respiratornom sistemu u zavisnosti od veličine čestica	16
4. Kriva zavisnosti rizika po ljudsko zdravlje od primenjene doze za kancerogene i nekancerogene materije	31
5. Faktor potentnosti u funkciji hroničnog dnevnog unosa	34
6. Lokacija mernog mesta obdaništa u odnosu na RTB kompleks	47
7. Izgled mernog mesta unutar obdaništa (trpezarija)	49
8. Izgled izloženih filtera	50
9. Mikrotalasna peć Milestone Ethos	55
10. Atomijski emisijski spektrometar sa induktivno kuplovanom plazmom (ICP AES), model Spectro ciros vision	56
11. Automatska merna stanica Gradski Park (urbano-industrijska) na lokaciji 44°05'52.96'' N 22°05'30.25'' E	61
12. Box plot za PM ₁₀ i PM _{2.5} čestice sakupljenih iz spoljašnje sredine	68
13. Box plot za PM ₁₀ i PM _{2.5} čestice sakupljenih u unutrašnjem prostoru	68
14. Prikaz satnih vrednosti masenih koncentracija PM ₁₀ čestica detektovanih u trpezariji (30.09.2009. god.) i učionici (15.10.2010. god.) obdaništa	70
15. Prikaz satnih vrednosti masenih koncentracija PM _{2.5} čestica detektovanih u trpezariji (30.09.2009. god.) i učionici (15.10.2010. god.) obdaništa	71
16. Dnevni ciklus spoljašnjih (podaci sa AMS Park) i unutrašnjih PM ₁₀ čestica na dan 01.11.2009. godine u učionici	72
17. Dnevni ciklus spoljašnjih (podaci sa AMS Park) i unutrašnjih PM _{2.5} čestica na dan 01.11.2009. godine u učionici	72
18. Prikaz dnevnog ciklusa unutrašnjih PM ₁₀ , PM _{2.5} i PM ₁ čestica tokom radnih dana i u dane vikenda (3.10. i 4.10.2009.)	73
19. Pravac vetra tokom perioda NS, GS, TNR i TR	103

20. Srednje vrednosti koncentracija PM ₁₀ i PM _{2.5} čestica po svakom od 8 dominantnih pravaca tokom negrejne sezone.....	103
21. Srednje vrednosti koncentracija PM ₁₀ i PM _{2.5} čestica po svakom od 8 dominantnih pravaca tokom grejne sezone	104
22. Srednje vrednosti koncentracija PM ₁₀ i PM _{2.5} čestica po svakom od 8 dominantnih pravaca tokom perioda kada topionica nije radila.....	104
23. Srednje vrednosti koncentracija PM ₁₀ i PM _{2.5} čestica po svakom od 8 dominantnih pravaca tokom perioda kada je topionica radila.....	105
24. Masena koncentracija PM ₁₀ čestica u funkciji temperature tokom TNR perioda	106
25. Masena koncentracija PM _{2.5} čestica u funkciji temperature tokom TNR perioda	107
26. Masena koncentracija PM ₁₀ čestica u funkciji brzine vetra tokom TNR perioda	108
27. Masena koncentracija PM _{2.5} čestica u funkciji brzine vetra tokom TNR perioda	108
28. Masena koncentracija PM ₁₀ čestica u funkciji atm. pritiska tokom TNR perioda	109
29. Masena koncentracija PM _{2.5} čestica u funkciji atm. pritiska tokom TNR perioda	110
30. Varijacije odnosa unutra/spolja (U/S) za PM _{2.5} frakciju u zavisnosti od spoljašnje temperature tokom GS perioda.....	111
31. Varijacije odnosa unutra/spolja (U/S) za PM ₁₀ frakciju u zavisnosti od atm. pritiska tokom TNR perioda	112
32. Varijacije odnosa unutra/spolja (U/S) za PM ₁₀ frakciju u zavisnosti od brzine vetra tokom NS perioda.....	112
33. Grafik zavisnosti koncentracije SO ₂ u funkciji temperature tokom NS perioda	115
34. Uporedni prikaz vrednosti faktora obogaćenja za elemente antropogenog porekla tokom negrejne sezone za obe frakcije spolja i unutra.....	119
35. Uporedni prikaz vrednosti faktora obogaćenja za elemente antropogenog porekla tokom grejne sezone za obe frakcije spolja i unutra.....	119

36. Uporedni prikaz vrednosti faktora obogaćenja za elemente antropogenog porekla tokom perioda kada topionica nije radila za obe frakcije spolja i unutra	121
37. Uporedni prikaz vrednosti faktora obogaćenja za elemente antropogenog porekla tokom perioda kada je topionica radila za obe frakcije spolja i unutra	121
38. Box plot grafici za 6 identifikovanih izvora nakon bootstrap analize	132
39. G prostor između faktora topionice i faktora sagorevanja goriva	133
40. Uporedni prikaz rezultata osnovnog i F pik (-0.5) modelovanja za 6 identifikovanih faktora tokom negrejne sezone.....	137
41. Grafik zavisnosti modelovane u odnosu na izmerene vrednosti za PM ₁₀ čestice tokom negrejne sezone	138
42. Raspodela mase PM ₁₀ čestica sakupljenih tokom negrejne sezone	140
43. Procentni udeo pojedinačnih vrsti u identifikovanim izvorima tokom negrejne sezone.....	142
44. Box plot grafici za 7 identifikovanih izvora nakon bootstrap analize tokom grejne sezone	147
45. G prostor za vrednost F-peak od -0.1 između faktora industrijske prašine i faktora prašine sa jalovišta tokom grejne sezone	148
46. Uporedni prikaz rezultata osnovnog i F pik (-0.1) modelovanja za 7 identifikovanih faktora tokom grejne sezone	152
47. Grafik zavisnosti modelovane u odnosu na izmerene vrednosti za PM ₁₀ čestice tokom grejne sezone	153
48. Raspodela mase PM ₁₀ čestica sakupljenih tokom grejne sezone	155
49. Procentni udeo pojedinačnih vrsti u identifikovanim izvorima tokom grejne sezone	158
50. Box plot grafici za 7 identifikovanih izvora nakon bootstrap analize tokom perioda kada topionica nije radila.....	163
51. Uporedni prikaz rezultata osnovnog i F pik (-0.4) modelovanja za 7 identifikovanih faktora tokom perioda kada topionica nije radila.....	168
52. G prostor za vrednost F-peak od -0.4 između faktora industrijske prašine i faktora prašine sa jalovišta tokom perioda kada topionica nije radila.....	169

53. Grafik zavisnosti modelovane u odnosu na izmerene vrednosti za PM ₁₀ čestice tokom perioda kada topionica nije radila.....	170
54. Raspodela mase PM ₁₀ čestica sakupljenih tokom perioda kada topionica nije radila	172
55. Procentni udeo pojedinačnih vrsti u identifikovanim izvorima tokom perioda kada topionica nije radila.....	175
56. Box plot grafici za 7 identifikovanih izvora nakon bootstrap analize tokom perioda kada je topionica radila.....	180
57. Uporedni prikaz rezultata osnovnog i F pik (-0.2) modelovanja za 7 identifikovanih faktora tokom perioda kada je topionica radila.....	185
58. G prostor za vrednost F-peak od -0.2 između faktora topionice i faktora kadmijum tokom perioda kada je topionica radila	186
59. Grafik zavisnosti modelovane u odnosu na izmerene vrednosti za PM ₁₀ čestice tokom perioda kada je topionica radila.....	188
60. Raspodela mase PM ₁₀ čestica sakupljenih tokom perioda kada je topionica radila	189
61. Procentni udeo pojedinačnih vrsti u identifikovanim izvorima tokom perioda kada je topionica radila.....	191
62. Uporedni prikaz emisije zagađivača tokom TNR i TR perioda	192
63. Ukupni procenat As, Cd, Pb, Ni i Cr u PM _{2.5} česticama u spoljašnjoj sredini tokom posmatranog perioda	201
64. Uporedni prikaz vrednosti individualnih rizika za nastanak raka pluća usled izloženosti kancerogenim metalima izračunate za scenarija NS, GS, TNR i TR tokom životnog veka	205

SPISAK TABELA

1. MEI vrednosti prema EPA (2005).....	33
2. Srednje vrednosti koncentracije arsena u PM česticama tokom posmatranog perioda u blizini rudnika i/ili topionica bakra	37
3. Izbor radnih parametara na ICP AES uređaju korišćenih tokom snimanja respirabilnih čestica	52
4. Izbor korišćenih talasnih dužina, postignutih detekcionih limita i izračunate proširene merne nesigurnosti ($k=2$) na ICP AES uređaju tokom snimanja PM čestica.....	58
5. Uporedni prikaz sertifikovanih i izmerenih vrednosti za sadržaj hemijskih elemenata u CRM-u NIST 1648a	59
6. Rezultati recovery testa za spajkovan uzorak PM ₁₀ čestica.....	60
7. Granične vrednosti koncentracije SO ₂ – zaštita zdravlja ljudi	62
8. Deskriptivna statistika za koncentracije čestica PM ₁₀ i PM _{2.5} tokom negrejne i grejne sezone	64
9. Deskriptivna statistika za koncentracije čestica PM ₁₀ i PM _{2.5} tokom perioda kada topionica nije radila i kada je radila	67
10. Broj dana i procenat prekoračenja dnevnih limita za PM ₁₀ i PM _{2.5} čestice tokom trajanja kampanje	69
11. Procentni udeo frakcije PM _{2.5} u PM ₁₀	73
12. Deskriptivna statistika za PM ₁₀ i PM _{2.5} čestice spolja tokom NS	75
13. Deskriptivna statistika za PM ₁₀ i PM _{2.5} čestice spolja tokom GS	76
14. Deskriptivna statistika za PM ₁₀ i PM _{2.5} čestice spolja tokom TNR perioda	77
15. Deskriptivna statistika za PM ₁₀ i PM _{2.5} čestice spolja tokom TR perioda	78
16. Prikaz rezultata elementarnog sastava PM ₁₀ i PM _{2.5} čestica unutra tokom NS...	79
17. Prikaz rezultata elementarnog sastava PM ₁₀ i PM _{2.5} čestica unutra tokom GS...	80
18. Prikaz rezultata elementarnog sastava PM ₁₀ i PM _{2.5} čestica unutra tokom TNR perioda	81
19. Prikaz rezultata elementarnog sastava PM ₁₀ i PM _{2.5} čestica unutra tokom TR perioda	82
20. Prikaz rezultata jonskih vrsta detektovanih u PM ₁₀ i PM _{2.5} česticama spolja i unutra	83

21. Srednja vrednost odnosa unutrašnjih i spoljašnjih PM ₁₀ i PM _{2.5} čestica.....	84
22. Pregled elementalnog odnosa unutra/spolja, korelacije unutra/spolja, vrednosti F i t-testa za PM ₁₀ i PM _{2.5} čestice tokom NS	85
23. Pregled elementalnog odnosa unutra/spolja, korelacije unutra/spolja, vrednosti F i t-testa za PM ₁₀ i PM _{2.5} čestice tokom GS	86
24. Pregled elementalnog odnosa unutra/spolja, korelacije unutra/spolja, vrednosti F i t-testa za PM ₁₀ i PM _{2.5} čestice tokom TNR perioda	88
25. Pregled elementalnog odnosa unutra/spolja, korelacije unutra/spolja, vrednosti F i t-testa za PM ₁₀ i PM _{2.5} čestice TR perioda	90
26. Vrednosti odnosa koncentracija N/G, F i t-testa za PM ₁₀ čestice spolja i unutra	91
27. Vrednosti odnosa koncentracija N/G, F i t-testa za PM _{2.5} čestice spolja i unutra	93
28. Vrednosti odnosa koncentracija TNR/TR, F i t-testa za PM ₁₀ čestice spolja i unutra	95
29. Vrednosti odnosa koncentracija TNR/TR, F i t-testa za PM _{2.5} čestice spolja i unutra	97
30. Pearsonovi koeficijenti korelacije između hemijskih elemenata i PM ₁₀ i PM _{2.5} čestica	99
31. Deskriptivna statistika za meteorološke parametare tokom kampanje merenja	102
32. Statistički parametri za sadržaj SO ₂ tokom kampanje merenja.....	114
33. Vrednost faktora obogaćenja (FO) tokom NS i GS perioda za obe frakcije spolja i unutra	116
34. Vrednost faktora obogaćenja (FO) tokom TNR i TR perioda za obe frakcije spolja i unutra	118
35. Elementalni odnos vrsta u respirabilnim PM ₁₀ i PM _{2.5} česticama tokom različitih perioda posmatranja	124
36. Vrednost odnosa PM _{2.5} /(PM ₁₀ -PM _{2.5}) za arsen tokom posmatranog perioda....	125
37. Procenat vrsta ispod detekcionog limita u PM ₁₀ česticama spoljašnje sredine sakupljenih tokom kampanje sprovedene na lokaciji obdanište "Boško Buha" u Boru	126

38. Identifikacija faktora tokom negrejne sezone.....	128
39. Regresiona dijagnostika za dobijene podatke tokom perioda negrejne sezone	139
40. Identifikacija faktora tokom grejne sezone	152
41. Regresiona dijagnostika za podatke tokom perioda grejne sezone	154
42. Identifikacija faktora tokom perioda kada topionica nije radila.....	169
43. Regresiona dijagnostika za podatke tokom TNR perioda	171
44. Identifikacija faktora tokom perioda kada je topionica radila.....	181
45. Regresiona dijagnostika za podatke tokom TR perioda	187
46. Sumarni prikaz parametara PMF analize tokom kampanje.....	194
47. Sumarni pregled identifikovanih izvora tokom četiri perioda posmatranja	195
48. Vrednosti indeksa kvaliteta vazduha tokom posmatranog perioda	200
49. Rezultati individualnih rizika (Ri) i broj osoba pod rizikom od astmatičnog napada koji zahteva hitnu intervenciju za populaciju (≤ 18 godina) Borskog regiona	203
50. Vrednosti individualnog rizika za pojavu raka pluća usled izloženosti kancerogenim metalima izračunate za scenarija NS, GS, TNR i TR tokom životnog veka.....	204

1. UVOD

Pre tačno 114 godina otpočelo se sa rudarskom eksploatacijom bakra na području grada Bora.

Ogromne količine gasova, prašine, čestica čađi, isparljivih materija, kao i drugih štetnih materija koje se emituju u urbano-industrijskoj zoni grada Bora, uzrok su zagađenja po kome je Bor okarakterisan kao crna tačka na mapi Srbije, a i šire.

Na osnovu procena izvršenih do 2001. god. (*Jovanović, 2001*) ustanovljeno je da je usled rudarskih aktivnosti na području grada Bora degradirano oko 1800 ha zemljišta, oko 60 ha zemljišta zauzeto metalurškom šljakom, otkopano oko 200 miliona tona rude, oko 500 miliona tona raskrivke, proizvedeno oko 195 miliona tona flotacijske jalovine, dok je u borskoj topionici prerađeno oko 20 miliona tona koncentrata iz koga je dobijeno oko 4 miliona tona bakra.

Industrijski i drugi otpadni gasovi koji se emituju u urbano-industrijskoj zoni predstavljaju opasnost po životnu sredinu ne samo za grad Bor i okolinu, već i šire, a mogu imati i negativan uticaj na životnu sredinu susednih država, Bugarske i Rumunije (*LEAP, 2003; Dimitrijevic et al., 2009*).

U cilju pronalaženja mera i rešenja za smanjenje, sanaciju i eliminaciju aerozagađivača potrebno je imati pravu sliku posledica nastalih nakon više od jednog veka neprekidnih rudarskih i metalurških aktivnosti.

Brojne epidemiološke studije pokazuju da je stepen izloženosti respirabilnim česticama u direktnoj vezi sa povećanim stepenom smrtnosti, kao i povećanim respiratornim i kardiovaskularnim bolestima ljudi (*Norris et al., 1999; Klemm et al., 2000; Goldberg et al., 2001; Schwartz et al., 2002; Pope et al., 2004*). Negativan efekat po ljudsko zdravlje još je izraženiji pri izloženosti finijim česticama, PM_{2.5} frakciji (*Schwartz i Dockery, 1996*). Posebno je važno uzeti u obzir sadržaj pojedinih frakcija respirabilnih čestica. Na primer, metali koji su zastupljeni u respirabilnim česticama od kojih neki u jako niskim vrednostima masene koncentracije, a neki u tragovima, mogu negativno da utiču na zdravlje, pre svega zbog uobičajeno visoke bioreaktivnosti

(Gavett et al., 2003; Schaumman et. al., 2004; Valko et al., 2005; Guastadisegni et al., 2010).

U tom smislu, određeni su glavni ciljevi ovoga rada:

- određivanje elementarnog sastava zastupljenih hemijskih vrsta u frakcijama respirabilnih čestica (PM₁₀ i PM_{2.5}) u spoljašnjoj sredini i unutrašnjem prosotoru u Boru;
- procena udela masenog i elementarnog sastava čestica iz spoljašnje sredine na maseni i elementarni sastav čestica u unutrašnjem prostoru;
- identifikacija faktora, izvora zagađenja u urbano-industrijskoj zoni grada Bora koji utiču na sastav atmosferskih aerosola u spoljašnjoj sredini;
- utvrđivanje zdravstvenog efekta (nekancerogenog i kancerogenog) koji se ispoljava usled izloženosti određenim materijama prisutnim u vazduhu na građane Bora.

Pregledom literaturnih podataka ustanovljeno je da je do sada objavljeno samo nekoliko studija koje se odnose na merenje respirabilnih čestica, i to samo PM₁₀ frakcije, na području borskog regiona (*Kovačević i autori, 2010; Šerbula i autori, 2010, 2012; Nikolić i autori, 2009; Tasić i autori, 2010a, 2010b, 2012*). Ova studija, prema našim saznanjima, je prva ove vrste koja je sprovedena u našoj zemlji u blizini industrijskog kompleksa radi sveobuhvatne procene kvaliteta vazduha, identifikacije izvora zagađenja i procene rizika po zdravlje populacije koja živi u neposrednoj blizini datog kompleksa. Prva je, pre svega, po tome što je:

- vršeno uzorkovanje čestica frakcija PM₁₀ i PM_{2.5} u blizini industrijskog kompleksa za proizvodnju bakra upotrebom referentnih pumpi male zapremine za uzorkovanje (Sven/Leckel LVS3), sa selektivnim glavama za čestice frakcija PM₁₀ i PM_{2.5};
- gravimetrijskom analizom određen maseni sastav čestica frakcije PM_{2.5} u Boru;
- određen maseni i elementarni sastav čestica frakcija PM₁₀ i PM_{2.5} u unutrašnjem prostoru;
- za lokaciju mernog mesta izabrano je obdanište, i samim tim, akcenat stavljen na najosetljiviju populaciju, decu uzrasta do 6 godina;

- utvrđeno u kom stepenu spoljašnje zagađenje utiče na zagađenje u unutrašnjem prostoru;
- utvrđeno koji elementi i hemijske vrste, detektovani u PM, vode poreklo iz zemljine kore, a koji su posledica ljudske aktivnosti;
- izračunat elementalni odnos pojedinih vrsta na osnovu koga je utvrđen izvor iz koga potiču date vrste;
- upotrebom EPA PMF 5.0 modela identifikovan i određen udeo svakog pojedinačnog izvora zagađenja u spoljašnjoj sredini analizom 4 seta podataka (NS, GS, TNR i TR) za obe frakcije i
- izvršena procena rizika od astmatičnog napada (primenjeno na populaciji mlađoj od 18 godina) i nastanka raka pluća tokom životnog veka usled izloženosti detektovanim koncentracijama pet elemenata koji su prema EPA klasifikaciji označeni kao kancerogene, ili verovatno kancerogene materije (As, Cd, Cr, Ni i Pb) (*US EPA, 2005*).

U delu pod nazivom **Opšti deo** dat je prikaz pirometalurškog procesa proizvodnje bakra u kompaniji RTB u Boru. Dat je kratak opis frakcija PM, kao i pregled važećih standarda koji propisuju dozvoljene vrednosti određenih zagađivača u vazduhu.

Analizirani su literaturni podaci o štetnom delovanju određenih metala na zdravlje ljudi sa posebnim osvrtom na arsen zbog činjenice da je koncentracija arsena u vazduhu u Boru permanentno visoka, viša u odnosu na mnoga mesta u svetu koja se nalaze u blizini rudnika ili postrojenja za proizvodnju bakra (*Sanchez-Rodas et al., 2012; Fang et al., 2012*), kao i zbog toga što je prema IACR i EPA klasifikaciji arsen svrstan u grupu 1 odnosno A, kancerogena materija za ljude (*US EPA, 2005; IACR, 2012*).

Pored toga dat je i kratak osvrt na receptorsko modelovanje, odnosno primenjeni PMF model, na osnovu koga je izvršena identifikacija i određen udeo svakog izvora u ukupnoj masi PM₁₀ čestica u urbano-industrijskoj zoni grada Bora.

Deo pod nazivom **Metodologija rada** obuhvata postupke uzorkovanja, izbor mernog mesta, opis postupka za prevođenje uzoraka u tačno stanje (mikrotalasna

digestija), gravimetrijsko određivanje masene koncentracije PM čestica, kao i primenu analitičkih tehnika za utvrđivanje elementarnog (ICPAES) i jonskog (jonski hromatograf) sastava čestica.

U okviru dela **Rezultati i diskusija** najpre su prikazani rezultati gravimetrijske analize PM₁₀ i PM_{2.5} čestica, sakupljenih iz spoljašnje sredine, i unutrašnjeg prostora. Prikazan je elementarni sastav (spolja i unutra) PM čestica. Posebno podpoglavlje se odnosi na rezultate aerozagađenja unutrašnje sredine. Prikazani su i rezultati:

- sezonskih, negrejna/grejna sezona (NS/GS), i varijacija uslovljenih radnim režimom topionice, odnosno topionica radi/topionica ne radi (TNR/TR),
- faktora obogaćenja na osnovu kojih se jasno vidi da li određene vrste sadržane u PM česticama vode litogeno ili antropogeno poreklo.
- izračunatih vrednosti elementarnih odnosa na osnovu kojih je olakšana identifikacija određenih izvora zagađenja.

Posebno podpoglavlje posvećeno je uticaju meteoroloških parametara (temperature, vazdušnog pritiska, relativne vlažnosti vazduha, pravca i brzine vetra) na maseni i elementarni sastav PM čestica iz spoljašnje sredine, kao i dodatno uticaj ovih parametara na vrednost odnosa U/S (unutra/spolja).

Saopšteni su rezultati PMF analize za sadržaj metala, katjona i anjona u PM₁₀ i PM_{2.5} česticama iz spoljašnje sredine. Prikazani su identifikovani izvori, kao i udeo svakog izvora u ukupnoj masi PM₁₀ i PM_{2.5} čestica tokom sva četiri perioda posmatranja (NS, GS, TNR, TR). Dat je uporedni prikaz identifikovanih izvora tokom različitih perioda posmatranja, uočene razlike u profilima i procentualnoj zastupljenosti određenih izvora, i u tom smislu, diskutovani rezultati.

Na kraju ovog poglavlja, prikazani su rezultati procene rizika od pojave astmatičnog napada koji zahteva hitnu intervenciju usled izloženosti populacije mlađe od 18 godina detektovanoj koncentraciji PM čestica tokom trajanja kampanje, kao i rezultati procene rizika od nastanka raka pluća kod građana Bora kada bi bili izloženi tokom životnog veka izmerenim koncentracijama (u proračun uzete srednje vrednosti dobijene tokom četiri različita scenarija - NS, GS, TNR, TR) arsena, kadmijuma, hroma, nikla i olova.

Dodatno, posebno podpoglavlje odnosi se na rezultate gasovitog zagađivača, SO₂ gasa, izmerene koncentracije ovog gasa tokom perioda kampanje, procenat prekoračenja dozvoljenih 24 h vrednosti, kao i uticaj zabeleženih meteroloških parametara na masenu koncentraciju SO₂ gasa.

U okviru ovog poglavlja prikazane su izračunate vrednosti za indeks kvaliteta vazduha (AQI) i na osnovu datih vrednosti izvršena kategorizacija vazduha u urbano-industrijskoj zoni grada Bora tokom perioda kampanje.

U poslednjem delu, **Zaključku**, dat je sumarni prikaz postignutih rezultata.

2. OPŠTI DEO

2.1 Pirometalurški postupak proizvodnje bakra u Boru

Rudarsko-topioničarski basen Bor je početkom poslednje decenije prošlog veka proizvodio oko 150 000 t bakra što je tada činilo ukupno oko 1.5% svetske proizvodnje. Različita društveno politička kretanja u svetu i kod nas dovela su do smanjenja proizvodnje bakra u Boru. Uprkos smanjenoj proizvodnji, količine štetnih materija koje se izdvajaju na godišnjem nivou pri samom procesu su i dalje ogromne.

Radi boljeg razumevanja potencijalnih izvora zagađenja u urbanoj sredini grada Bora ukratko je opisan postupak po kome se proizvodi bakar u industrijskom RTB kompleksu.

Rudarsko-topioničarski basen Bor lociran je istočno i severno-istočno od centra grada, na udaljenosti od svega 1 km. Kompleks RTB-a Bor čine sledeći pogoni:

- 1) Topionica i rafinacija bakra
- 2) Fabrika za proizvodnju H_2SO_4
- 3) Elektroliza bakra sa pogonom za proizvodnju plemenitih metala
- 4) Energana i Toplana
- 5) Livnica bakra i bakarnih legura.

Svaki od ovih pogona su potencijalni zagađivači atmosfere u urbano-insustrijskoj zoni grada Bora, a i šire. Najveći stacionarni izvori emisije aerozagađivača u Boru su: 2 dimnjaka topionice (jedan visine 150 m, a drugi 100 m), 3 dimnjaka (svi visine 60 m) iz fabrike za proizvodnju H_2SO_4 i 1 dimnjak (visine 100 m) toplane.

Zagađenje vazduha u urbanoj sredini grada Bora nastaje tokom rudarskih radova i različitih metalurških aktivnosti koje se odvijaju u industrijskim postrojenjima (pre svega u topionici) RTB kompleksa u Boru. Pored toga, energetska postrojenja su takođe značajan izvor zagađenja u Boru.

Bakar se u topionici u Boru dobija po klasičnom pirometalurškom postupku koji obuhvata sledeće procese: prženje koncentrata u fluosolid reaktorima, topljenja prženca u plamenim pećima, konvertovanja bakrenca i plamena rafinacije blister bakra (*Najdenov, 2013*).

Na samom početku rada rudnika ruda sa visokim sadržajem bakra (10.5%) otkopavala se podzemnom (jamska) eksploatacijom. Sa otvaranjem prvog površinskog kopa u Boru, 1912. god. počinje eksploatacija rude sa manjim sadržajem bakra. Površinska eksploatacija sa ovog kopa trajala je punih 80 godina. U međuvremenu, otvorena su još 2 površinska kopa: 1979. god. Veliki Krivelj i 1990. god. Cerovo (*Dimitrijevic et al., 2009*).

Ruda bakra sa područja grada Bora danas sadrži 4-5 puta manje bakra (oko 0.43%) u odnosu na pre 50 godina što je gotovo dvostruko manje nego u svetskim ležištima. U tom smislu, pri procesu flotacijskog obogaćivanja rude bakra za dobijanje 1 t koncentrata izdvaja se 50-60 t flotacijske jalovine, tj. za proizvodnju 1t bakra potrebno je iskopati 300-400 t rude (*Stevanović, 2013*).

Nakon otkopavanja rude sa sadržajem bakra manjim od 0.5% sa površinskih kopova u Boru pristupa se postupku obogaćenja. Vršiti se tzv. flotiranje pri čemu se kao glavni proizvod dobija koncentrat bakra.

U topionici se koncentrat bakra meša sa topiteljima (kvarc i krečnjak), pravi se šarža koja se prvo prži radi odstranjivanja sumpora. Prosečan hemijski sastav pripremljene šarže je: 20% Cu, 33% S, 25-27% Fe, 16% SiO₂, 2% Al₂O₃, 0.5% CaO, 0.5 % MgO i ostatak od 1-3%. U ostatak od 1-3% ubraja se niz elemenata, najčešće su to pratioci ruda bakra As, Pb, Zn, Cd, Ni, Hg, Sb, Se, Bi, Te, Ag, Au, Pt, Pd, Rh, Cr, Mn, Mo, Ge, Ga, Ba, Be, Tl, Ti, B i dr. Njihov sadržaj je promenljiv, neki elementi su zastupljeni u koncentraciji od nekoliko ppm-a, ili pak delova ppm-a (PGE grupa metala, Hg), dok se sadržaj drugih može kretati i do nekoliko procenata (npr. Zn i Pb). U proseku, sadržaj As, Pb, Zn i Cd u domaćim koncentratima koji se prerađuju u topioniciu Boru, kreće se u intervalu od 0.7 do 2%, a ukupan sadržaj elemenata prisutnih u tragovima kreće se od 0.3-1% (*Marinković, 1992*).

Produkt procesa prženja, tz. prženac ide dalje na topljenje, a SO₂ koji se pritom izdvaja gasovodom u fabriku H₂SO₄. Proces prženja odigrava se na temperaturama između 650°C i 700°C dok se proces topljenja odigrava u oksidacionoj atmosferi na znatno višim temperaturama (1550°C u žiži plamena). Proizvodi procesa topljenja su bakrenac (sadrži 35-45% Cu) i šljaka (zaostane 0.5-1% Cu). Tokom ove faze izdvaja se 0.5-1.0% SO₂ gasa. Bakrenac iz plamene peći dalje ide na preradu u konvertorsku peć, a šljaka koja zaostaje na dnu se odvaja. Krajnji proizvod koji izlazi iz konvertorske peći je blister bakar (sadrži 96-98% Cu) i konvertorska šljaka. Tokom ovog procesa izdvaja se 3-5% SO₂ gasa koji ide u fabriku H₂SO₄. Dalje prečišćavanje blister bakra vrši se u anodnoj peći, kao krajnji proizvod se dobija anodni bakar. Elektrolitičkom rafinacijom anodnog bakra odstranjuju se primese i kao krajnji proizvod dobija se katodni bakar čistoće 99.99% (*Najdenov, 2013*).

Tokom svih tehnoloških faza procesa proizvodnje bakra oslobađaju se znatne količine gasova (SO₂, NO_x, CO, CO₂, HCl i dr.), metalurške prašine, kao i respirabilne čestice koje sadrže brojne toksične metale. Tokom rada borske topionice dnevno se preko neprerađenih otpadnih gasova u atmosferu ispusti 400-700 t SO₂, kao i 3-4 t dima, prašine i isparljivih materija (*Dimitrijevic et al., 2009*).

Količina štetnih materija koje nepovratno odlazi iz dimnjaka u atmosferu zavisi od mnogo faktora, kao što su: izbor tehnološkog postupka prerade rude bakra, sastav ulazne sirovine, temperatura i vreme trajanja procesa, tip i količina procesnih gasova i dr. Zajedničko gotovo svim tehnološkim postupcima koji se primenjuju pri preradi rude bakra je da se od toksičnih materija najviše izdvajaju As, Pb, Zn, Bi i Sb (*Jovanović, 2001*).

Konkretno, tokom perioda od 1991. god. do 2001. god. emitovano je preko 3.5 t SO₂, 5.3-19.6 kg As, 4.9-8 kg Zn i 6.3-25.1 kg Pb po stanovniku opštine Bor na godišnjem nivou (*LEAP, 2003; Nikolić et al., 2009; Ilić et al., 2011*). Imajući u vidu da je izdvojeni sadržaj arsena izuzetno visok, kao i da je prema EPA klasifikaciji arsen označen kao kancerogen element, posebnu pažnju treba obratiti pri razumevanju procesa u kojima nastaje i u kojima se izdvaja ovaj element.

Sadržaj arsena u rudama bakra sa lokaliteta borskih rudnih ležišta je najčešće nizak. Tokom procesa flotacijskog obogaćivanja rude bakra, približno 30% arsena prelazi u koncentrat, 9% u koncentrat pirita i preostalih 61% u jalovinu (*Marinković, 1992*).

Prosečan sadržaj arsena u koncentratu bakra koji se prerađuje u topionici u Boru kreće se između 0.05 i 0.15%. Nešto viši sadržaj arsena sadrži borski koncentrat, 0.5-0.8%. Pre samog procesa topljenja uglavnom se meša više vrsta koncentrata i topitelja (kvarc i krečnjak) tako da finalni sadržaj arsena u nastaloj šarži ne bude veći od 0.5%. Imajući u vidu da u borsku topionicu dnevno dođe na preradu 1500 do 1800 t koncentrata ovaj sadržaj arsena je i te kako značajan (*Marinković, 1992*).

Tokom pirometalurškog procesa topljenja arsen i njegova jedinjenja prelaze u gasove plamenih peći koji se, nakon prečišćavanja suvim postupkom, izbacuju kroz dimnjak u atmosferu, vršeći pritom zagađenje životne sredine.

Primenom metode bilansiranja i linearne regresije došlo se do zaključka da emisija sumpora iz borske topionice, u najvećem stepenu zavisi od njihovog kapacitativnog iskorišćenja u fabrici H₂SO₄. Kada je fabrika H₂SO₄ radila sa malim kapacitetom više od 90% sumpora je išlo u atmosferu. S druge strane, za emisiju elemenata kao što su Pb i Zn, od većeg značaja je njihov sadržaj u polaznom koncentratu nego sa kojim kapacitetom radi fabrika H₂SO₄ (*Jovanović, 2001; Marinković, 1992*).

Metodom linearne regresije određen je stepen determinacije za arsen koji je pokazao da 88% emisije arsena zavisi od sadržaja arsena u ulaznom koncentratu, a svega 12% od kapacitativnog korišćenja fabrike H₂SO₄, kao i ostalih tehnoloških parametara (*Jovanović, 2001*).

Rezultati magistarske teze *J. Marinkovića (1992)* pokazuju da u topionici u Boru oko 34% arsena odlazi u gasove topljenja, i to su oni koji su sa stanovišta životne sredine najopasniji, pošto ih je nemoguće kao gasove prženja procesom pranja i hlađenja prevesti u rastvor i ukloniti. Ovi gasovi sadrže od 0.5 do 2.25 g/Nm³ arsena, tj. sadržaj arsena koji se izbacuje kroz dimnjak u atmosferu iznosi 70-315 kg/h.

Gasovi prženja i konvertovanja (oko 49% arsena je sadržano u ovim gasovima) upotrebljavaju se za proizvodnju sumporne kiseline. Tokom pirometalurške prerade koncentrata, arsen neprekidno kruži u procesu što znatno uvećava njegov sadržaj u pojedinim tehnološkim operacijama. Gasovi pirometalurških procesa sadrže 1-4 g/Nm³ arsena, vrlo često i više od ovih vrednosti.

Laboratorijska ispitivanja topljenja borskog koncentrata sa visokim sadržajem arsena (2.73-3.29%) pokazala su da stepen isparavanja arsena raste sa povećanjem temperature i produženjem vremena prženja. Naknadna industrijska ispitivanja pokazala su da je sa povećanjem temperature prženja šarže (sadržaj arsena između 0.13 i 1.56%) za 100 K, isparljivost arsena porasla za oko 9% (*Marinković, 1992*).

Značajne količine energenata (ugalj, koks, mazut, drvo) troše se pri pirometalurškom procesu prženja i topljenja sulfidnih koncentrata bakra. Dodatno, za transport rude i jalovine troši se značajna količina tečnog goriva. Tokom faze otkopavanja rude, troše se značajne količine eksploziva.

Rudarskim iskopavanjima se degradira okolina otkopavanjem velikih površina pri čemu se samo mali procenat iskopina iskoristi za dobijanje krajnjeg proizvoda. Sav taj neiskorišćeni, zaostali materijal predstavlja jalovinu koja iziskuje značajne površine za deponovanje. S tim u vezi, u dolini Borskog potoka na jugozapadnoj strani flotacije Bor formirano je jalovište Bor, dok je flotacijsko jalovište H formirano južno od flotacije u otkopanom površinskom kopu rudnog tela H. Na flotacijsko jalovište H odlažu se i pepeo i šljaka nastali sagorevanjem energenata u toplani i energani. Šljaka i pepeo iz toplane i energane sadrže niz štetnih materija (Ba, As, Mn, Pb, Cu, Ni, V, Ti, Co), mnogi su tu skoncentrisani u procesu sagorevanja uglja u ložištu (*Stevanović, 2013*).

Procena je da se u Bor i okolini deponovalo više od 65×10^7 t čvrstog otpadnog materijala koji sadrži preko 9×10^5 t bakra. Prema izveštajima Biroa za operativnu geologiju za 2001. god. (*Stevanović, 2013*) u poljima I i II flotacijskog jalovišta H deponovano je oko 27×10^6 t jalovine sa prosečnim sadržajem bakra od oko 0.2% što znači da se u toj količini jalovine nalazi oko 54 000 t bakra.

Potencijalni izvor zagađenja predstavljaju prašine koje diže vetar sa kopovskih i flotacijskih jalovišta. Tu se mogu pridodati prašine i produkti sagorevanja goriva koji su nastali tokom eksploatacije, transporta i prerade ruda bakra.

Na gradsku toplanu povezano je oko 95% stambenih površina. Prema *D. Jovanović (2001)*, ako se zanemari emisija zagađivača iz toplane greška koja se pritom pravi iznosi oko 0.1% za sadržaj Pb i Zn i oko 0.5% za sadržaj SO₂. Prema podacima *Stanojlovića i autora (1989)* iz borske toplane se izdvoji 15-20 000 t šljake i pepela pri čemu pepeo sadrži 30-57% CaO, tj. 18-42% aktivne materije.

Prema *Jovanoviću (2001)* tokom procesa prerade koncentrata preko 98% sumpora prelazi u gasnu fazu, svega 2% odlazi u šljaku. Arsen takođe najvećim delom odlazi u gasnu fazu, preko 85%, oko 12% odlazi u šljaku, a oko 2.5% u anodni bakar. Najveći deo olova (64%) i cinka (54.7%) prelaze u šljaku, oko 34% olova i preko 45% cinka odlaze u gasnu fazu, a u anodni bakar zaostaje oko 2% olova i 0.1% cinka.

Količina i hemijski sastav respirabilnih čestica u urbano-industrijskoj zoni grada Bora zavisi od mnogo faktora, pre svega količine i sastava sirovina koje se prerađuju u RTB kompleksu, radnog režima fabrike H₂SO₄, ugrađene tehnologije i opreme, stanja u kojem se ugrađena oprema nalazi, ispravnosti rada uređaja za otprašivanje, meteroloških uslova i dr. (*Dimitrijevic et al., 2009*).

2.2 Suspendovane čestice u vazduhu - poreklo, sastav, zdravstveni efekti i zakonska regulativa

U širem smislu reči, aerzagadenje u vidu suspendovanih čestica ili atmosferskih aerosola predstavlja smešu čvrstih i tečnih čestica prisutnih u vazduhu, čestica uglavnom manjih od 100 mikrona (*Marković, 2002*). Neke od tih čestica su dovoljno velike da se mogu videti golim okom dok je druge moguće detektovati samo pod elektronskim mikroskopom. Ove najveće se ne zadržavaju suspendovane u atmosferi dugo vremena, već se talože za svega nekoliko sati.

Pored toga, nivo aerzagadenja vazduha varira u vremenu i prostoru. Meterološki parametri, kao što su temperatura, vlažnost vazduha i pravac prostiranja vetrova, kao i

prisustvo ili odsustvo izvora zagađenja u blizini, u velikoj meri utiču na sastav i količinu zagađenja u vidu raznih frakcija TSP.

Atmosferski aerosoli u urbanoj sredini mogu biti različiti po obliku, morfologiji i strukturi. Čestice mogu biti okrugle (npr. pepeo), u obliku kristala (npr. morska so), vlakana (npr. azbest), a i nepravilnog oblika (npr. aerosoli zemljine kore).

Vrlo često poznavanje elementarnog sastava PM nije dovoljno za identifikaciju samog izvora već je potrebna morfološka karakterizacija (*Wang et al., 2013*). Najčešće zastupljen izgled PM dat je na slici 1.

Čestice čađi nastaju kao proizvod nepotpunog sagorevanja ugljovodonika, sfernog su oblika, prečnika 30-60 nm (*Shahid et al., 2013*), šuplje u sredini usled gasova koji su se oslobodili tokom procesa sagorevanja. Uglavnom se sastoje od ugljenika, ali se tu mogu naći i drugi hemijski elementi (S, Si, Fe, Ni i dr.)

Čestice mineralnih materija izgledaju kao fragmenti stena sa oštrim ili glatkim uglovima, njihov elementarni sastav uglavnom čine Al, Si, O, K, Na, Ca i Mg.

Biogene čestice formiraju živi organizmi (biljke). Uglavnom se sastoje od ugljenika, imaju glatke površine i vidljivu simetriju elemenata.

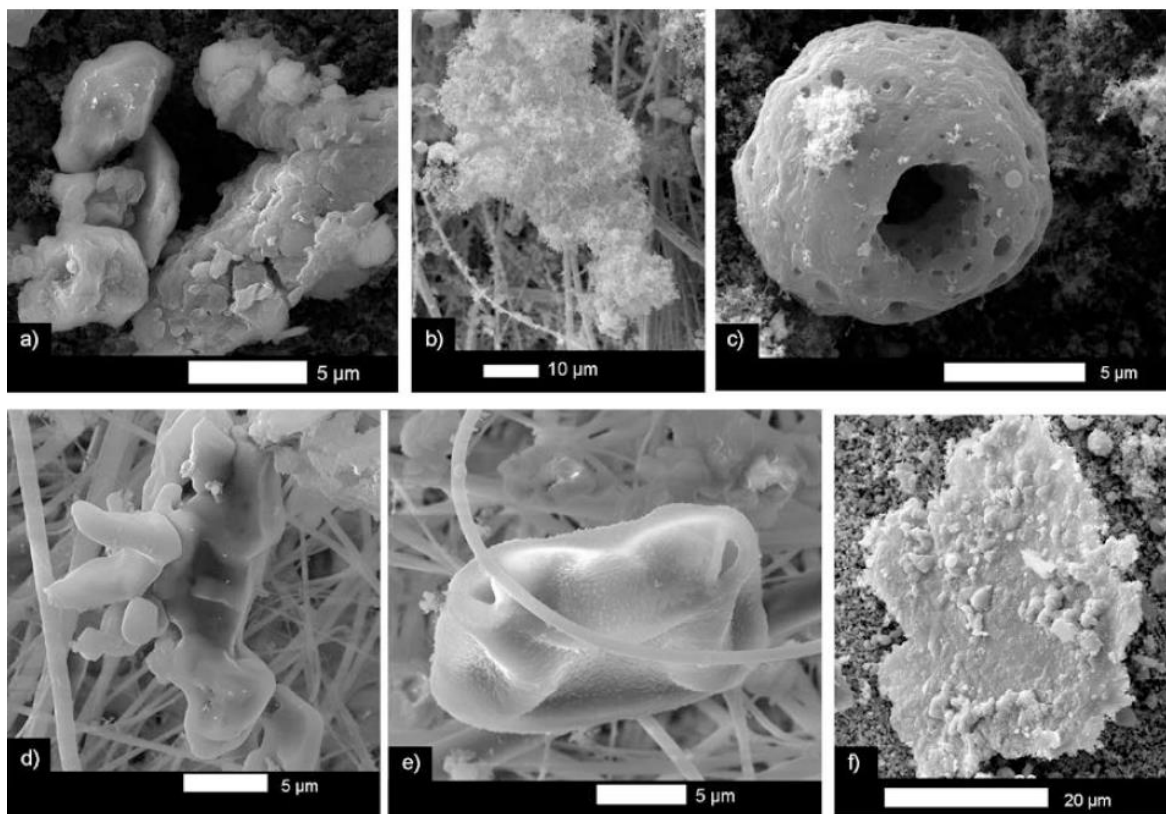
Čestice soli su, u stvari, čestice NaCl, koje ukoliko potiču iz mora kristališu kubično, a ukoliko je u pitanju antropogeno poreklo (so sa puteva) morfološki su heterogenije.

Metalne čestice su antropogenog porekla, mogu da budu oštih ivica, a takođe i zaobljene. Gustina im je veća u odnosu na drugu vrstu čestica. Malih su dimenzija, najčešće identifikovani metali u ovim česticama su Fe, Al, Zn, Ti i Mn (*Varrica et al., 2013*).

Korišćenjem SEM tehnike *Morata i saradnici (2008)* pokazali su da su zagađivači antropogenog porekla nastali tokom visoko temperaturnih procesa uglavnom u vidu frakcije finih čestica, PM_{2.5}. SEM analiza je pokazala da su čestice antropogenog porekla sfernog oblika.

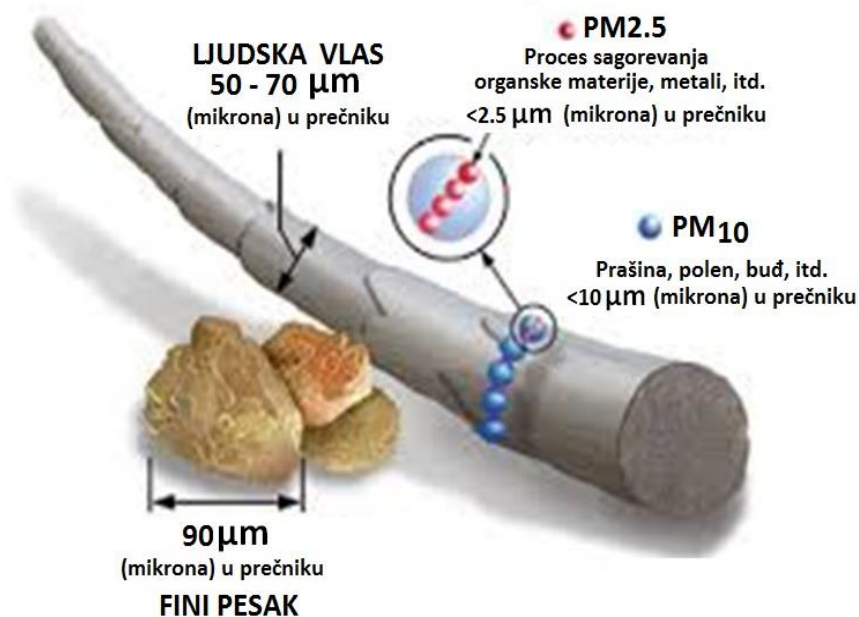
Podela atmosferskih aerosola izvršena je na osnovu njihovih prečnika na: čestice lebdeće prašine ($d > 40 \mu\text{m}$), ukupne suspendovane čestice - TSP ($d < 40 \mu\text{m}$), respirabilne čestice PM₁₀ ($d < 10 \mu\text{m}$), fine čestice PM_{2.5} ($d < 2.5 \mu\text{m}$) i ultrafine čestice ili nanočestice PM_{0.1} ($d < 0.1 \mu\text{m}$) (*Chow and Watson, 1998; Donaldson et al., 2001*).

Od naročito interesa su sve čestice koje su opasne po disajne organe, tj. čestice prečnika manjeg od 10 μm . Ilustracije radi, na slici 2 date su uporedne dimenzije sitnog peska, ljudske vlasi i PM_{10} i $\text{PM}_{2.5}$ čestica.



Slika 1 - Tipični predstavnici vrsta čestica koje se mogu naći u talogu filtera: (a) mineralne materije, (b) čađ, (c) lebdeće čestice pepela, (d) čestice soli, (e) biogeni materijal, (f) metalne čestice (Izvor: [Bikshe, 2014](#))

Veličina čestica je određena u toku procesa njihovog nastajanja. Najkrupnije su one čestice koje nastaju mehaničkim procesom, čestice veće od 2 μm u prečniku (morska so, kontinentalna prašina i bioaerosoli). Kratkoživeće čestice su one koje nastaju direktno u procesima sagorevanja, veličina im je ispod 0.08 μm i nazivaju se nukleacione. Udeo ovih ultrafinskih čestica je svega nekoliko procenata od ukupne mase respirabilnih čestica ([Yue et al., 1990](#)). Koagulacijom ultrafinskih čestica, kondenzacijom isparljivih vrsta, kao i usled reakcija gasne faze i respirabilnih čestica nastaju tzv. akumulacione čestice (elementarni ugljenik, organske materije, sulfati, kapljice sumporne kiseline, NH_4NO_3 i dr.), veličine između 0.08 μm i 2 μm ([Chow and Watson, 1998](#)).



Slika 2 - Uporedni prikaz dimenzija sitnog peska, ljudske vlasi i čestica frakcije PM₁₀ i PM_{2.5} (Izvor: www3.epa.gov)

Veličina čestica predstavlja ključni faktor koji utiče na zdravlje i na vidljivost. Čestice veličine 0.1-0.15 μm su upravo one koje prouzrokuju smanjenu vidljivost. Glavne komponente ovih čestica su elementarni ugljenik i sekundarni sulfati i nitrati (*Gras et al., 1996*).

Zdravstvena studija sprovedena u SAD (*Dockery i Pope, 1994*) pokazala je da povećanje koncentracije PM₁₀ za 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ prouzrokuje povećanje dnevne stope smrtnosti za približno 1%. Druga studija takodje sprovedena u SAD (*Schwartz et al., 1996*) pokazuje sličan rezultat za PM_{2.5}. Naime, povećanje koncentracije PM_{2.5} za 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ vodi ka povećanju dnevne stope smrtnosti za približno 1.5%.

Fine čestice (PM_{2.5}), sa stanovišta zdravstvenog rizika, mnogo su opasnije od respirabilnih čestica (PM₁₀). PM₁₀ čestice se dovode u vezu sa zdravstvenim problemima kao što su astmatični napadi, kao i neke respiratorne i kardiovaskularne bolesti (*Brook et al., 2010; Anderson et al., 2012*). Čestice frakcije PM_{2.5} prodiru dublje u pluća, ulaze u sistem za cirkulaciju, i mogu prouzrokovati znatno ozbiljnije zdravstvene probleme u odnosu na frakciju grubih čestica (PM_{10-2.5}) (*Owen et al., 1992*).

Na slici 3 predstavljena je raspodela PM čestica u respiratornom sistemu u zavisnosti od njihove veličine.

Frakcija PM_{2.5} nastaje uglavnom od proizvoda nepotpunog sagorevanja, sa sobom nosi sulfate i nitate, elementarni ugljenik, poliaromatične ugljovodonike (tz. PAH-ove), toksične i kancerogene metale (*Chow et al., 1994*).

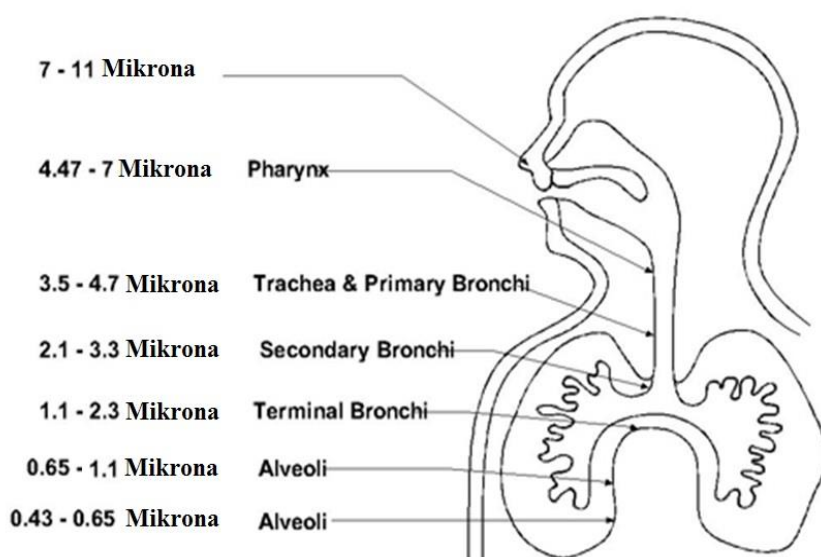
Određena masa PM_{2.5} ima veći uticaj na zdravlje u odnosu na istu masu frakcije grubih čestica (PM_{10-2.5}), što zbog većeg broja čestica, a samim tim, i veće površine za koju se vezuju toksične materije (*Whithy et al., 1975*). Broj čestica igra značajniju ulogu od same mase tih čestica kada su u pitanju alergeni koji se za njih vežu i aktiviraju alergijsku reakciju (*Reichhardt et al., 1995*).

Koncentracija komponenata u respirabilnim česticama je različita, reda veličine od ng/m³ do µg/m³. Sastav u velikoj meri zavisi od lokacije na kojoj je izvršeno uzorkovanje, vremena uzorkovanja, meteoroloških parametara, kao i raspodele veličina respirabilnih čestica (*Chow et al., 1994*).

Dva su osnovna izvora iz kojih nastaju respirabilne čestice: prirodni (kontinentalna prašina, vulkani i morski aerosol) i antropogeni (industrija, saobraćaj, toplane i dr.) Procenjeno je da oko 3/4 mase atmosferskih aerosola potiče iz antropogenih izvora (*ERDC, 1995*).

Pored toga, respirabilne čestice mogu biti sekundarno formirane tokom transporta iz gasova kao što su SO₂, NO_x, NH₃ i drugih organskih isparljivih supstanci (*Watson et al. 1989*). Takve čestice su sulfati, sumporna kiselina, nitrati i neka organska jedinjenja (*Gibson et al., 1994*).

Potencijal depozicije čestica različitih veličina



Slika 3 - Potencijal depozicije čestica u respiratornom sistemu u zavisnosti od veličine čestica (www.cleanairhouston.com)

Aerosoli podležu raznim promenama tokom transporta. Na primer, PAH-ovi mogu da se raspadnu (*Nielsen et al., 1988*), amonijum soli takođe (*Mozurkewich et al., 1993*), sulfatne čestice mogu da se povećaju usled absorpcije vlage (*Countess et al., 1991*), moguća je reakcija između NaCl i H₂SO₄ ili HNO₃ (*Pakkanen et al., 1996*). Organske materije mogu da pređu u oblik koji je podložniji oksidaciji pri interakciji sa gasovima kao što su NO_x i O₃ i dr. Transport respirabilnih čestica vetrom može trajati nekoliko dana, a mogu se preneti na razdaljinu od nekoliko stotina kilometara. Kišom se uglavnom uklanjaju respirabilne čestice iz atmosfere (*Whithy et al., 1975*).

Primarni cilj monitoringa vazduha predstavlja utvrđivanje u kojoj su meri sadržaji različitih zagađivača u vazduhu u saglasnosti sa vrednostima koje su propisane odgovarajućim standardima kvaliteta vazduha.

Regulativa koja se odnosi na praćenje zagađenja vazduha, a koja obuhvata i koncentraciju respirabilnih čestica, propisana je za zagađivače u ambijentnom okruženju – spoljašnjoj sredini. U raznim zemljama sveta propisi su različiti (*Jovašević-Stojanović i sar., 2015*). Prema važećem EU propisu (*Council Directive 2008/50/EC*) dozvoljena srednja dnevna vrednost za PM₁₀ iznosi 50 µg/m³. Propisana vrednost ne sme biti

prekoračena više od 35 dana godišnje. Dozvoljena srednja vrednost na godišnjem nivou za PM₁₀ iznosi 40 µg/m³. Kada su u pitanju PM_{2.5} čestice propisana je srednja godišnja granična vrednost PM_{2.5} od 25 µg/m³. (*WHO, 2005; Jovašević-Stojanović i sar., 2015*). Vrednosti PM₁₀ i PM_{2.5} koje preporučuje Svetska zdravstvena organizacija (*WHO, 2005*) za spoljašnju sredinu, važe i za unutrašnji prostor (*WHO, 2010*).

2.3 Zagađenje vazduha u unutrašnjem prostoru

U poslednje vreme, velika pažnja se poklanja proceni kvaliteta vazduha u zatvorenom prostoru. Prema relevantnim studijama, 62–87 % vremena tokom dana ljudi provedu u zatvorenom prostoru (podatak koji se uzima pri proceni ukupne dnevne izloženosti stanovništva respirabilnim česticama) (*Adgate et al., 2002*).

Na sadržaj grubih i finih frakcija u unutrašnjoj sredini utiču kako spoljašnji, tako i unutrašnji izvori zagađenja. Najčešći uzročnici nastanka unutrašnjeg zagađenja su resuspenzija čestica, koja nastaje kao posledica kretanja ljudi tokom obavljanja raznih aktivnosti, kao i čestice nastale usled procesa sagorevanja (kuvanje, loženje i sl.) (*Wallace et al., 1996; Nazzaroff et al., 2004*). Značajan doprinos unutrašnjem zagađenju daju spoljašnji izvori (*Ozkaynak et al., 1996; Riley et al., 2002*).

Mnoge studije sprovedene u školskim i predškolskim ustanovama pokazuju visoke masene koncentracije respirabilnih čestica (*Fromme et al., 2008; Janssen et al., 2007; Lahrz et al., 2003; Jovašević-Stojanović i sar., 2015; Stranger et al., 2007; Link et al., 2004; Son et al. 2005; Tasić i sar., 2010; Tasić i sar., 2012a; Tasić i sar., 2012b; Kovacevic i sar., 2010*). Uzrok ove pojave može da bude neadekvatan ventilacioni sistem, veći broj dece po m², neredovno ili neadekvatno čišćenje i dr. U većini slučajeva, u prostorijama školskih i predškolskih ustanova, nisu prisutni najčešći izvori zagađenja vezanog za unutrašnji prostor kao što su pušenje i kuvanje. Međutim, bez obzira na tu činjenicu, đaci provode po nekoliko sati dnevno u vrlo ograničenom prostoru, gde je, usled njihove fizičke aktivnosti, stalno prisutna resuspenzija čestica. Prema *Schwarze i saradnicima (2006)* povećan sadržaj PM u unutrašnjem prostoru ne podrazumeva uvek i veći rizik po ljudsko zdravlje s obzirom na različitost izvora spoljašnjeg i unutrašnjeg zagađenja.

2.4 Receptorsko modelovanje

Studije koje se bave procenom raspodele zagađivača iz različitih izvora (*source apportionment study*) započele su 70-ih godina prošlog veka, a većina njih koristi pristup receptorskog modelovanja. Tehnike receptorskog modelovanja koriste se za identifikaciju i kvantifikaciju udela emisionih izvora na sadržaj makro, mikro, kao i elemenata prisutnih u tragovima, u česticama ambijentalnog vazduha. Dostupan je veliki broj različitih modela koji se koriste za receptorsko modelovanje. Neki od najzastupljenijih i najčešće korišćenih su:

- PCA - Principal component analysis (*Thurston and Spengler, 1985*)
- CMB - Chemical mass balance (*US EPA, 1987*)
- UMNIX - Multi linear engine (Paatero, 1999)
- PMF - Positive matrix factorization (*Paatero and Tapper, 1994*)
- Back trajectory analysis (*Wählín, 2003*)
- Isotopic mass balance using C14 (*Szidat et al., 2004*)
- Lenschow approach (*Lenschow et al., 2001*).

U ovom radu je korišćen PMF (Positive matrix factorization) model, i to novija verzija softverskog paketa EPA PMF 5.0 (*Paatero et al., 2014*).

2.4.1 Izračunavanje faktor obogaćenja i elementalnog odnosa

Jedan od prvih indikatora za utvrđivanje relativnog udela elemenata koji vode tz. prirodno poreklo, elemenata koji su sastavni deo zemljine kore, i onih drugih, koji u atmosferu dospevaju uticajem ljudske delatnosti ili usled njihovih posledica, jeste izračunavanje "faktora obogaćenja" (*EF-enrichment factor*). Sam koncept izračunavanja tz. "faktora obogaćenja" (u daljem tekstu FO) uvodi *Rahn (1971)* kao korisno sredstvo za utvrđivanje da li element od interesa sadržan u respirabilnim česticama prikupljenim uzorkovanjem vazduha vodi antropogeno poreklo ili potiče iz zemljine kore. Kasnije su mnogi koristili ovu metodu za procenu izvora određenog elementa u aerosolu. Faktor obogaćenja predstavlja odnos koncentracija traženog i referentnog elementa u uzorku u odnosu na odnos koncentracija traženog i referentnog elementa u zemljinoj kori. Izračunava se prema sledećoj jednačini:

$$FO = \frac{\frac{c(E)_{\text{uzorak}}}{c(\text{ref})_{\text{uzorak}}}}{\frac{c(E)_{\text{zemljina kora}}}{c(\text{ref})_{\text{zemljina kora}}}} \quad (1)$$

gde je $c(E)_{\text{uzorak}}/c(\text{ref})_{\text{uzorak}}$ odnos koncentracija izabranog elementa i Al u uzorku (u našem slučaju su to za frakcije respirabilnih i finih čestica, PM_{10} i $PM_{2.5}$), a $c(E)_{\text{zemljina kora}}/c(\text{ref})_{\text{zemljina kora}}$ taj isti odnos u gornjem sloju zemljine kore.

Berg i saradnici, (1994), takođe *Wang i saradnici, (2005)* na osnovu vrednosti FO grupišu elemente na sledeći način: jako obogaćeni ($FO > 100$), srednje obogaćeni ($10 < FO < 100$) i slabo obogaćeni ($FO < 10$).

Kao referentni materijal korišćen je Al jer je njegov antropogeni izvor u atmosferi zanemarljiv (*Senlin et al., 2007; Arhami et al., 2008; Wang et al., 2006*). Vrlo često koristi se i Sc koji zbog svog beznačajnog antropogenog porekla i neisparljivosti, predstavlja istinski zemljani element. Neki autori su koristili Fe (*Winchester, 1981; Huang et al., 2007*) kao referentni element. Za sadržaj elementa od interesa u zemljinoj kori korišćene su srednje vrednosti gornjeg površinskog sloja date u "Abundance in Earth's Crust". Deljenik u formuli (1) izračunat je za svaki dan uzorkovanja i za proračun je uzeta srednja vrednost svih količnika za posmatrani period.

U nekim slučajevima, umesto literaturnih podataka za srednji sastav elemenata u površinskom sloju zemljine kore, uzimaju se vrednosti za elemente iz analiza lokalnog zemljišta. Ovako izračunate vrednosti FO su znatno niže i mogu da dovedu do pogrešnih zaključaka, pogotovu ako lokalno zemljište sadrži visoke koncentracije određenog elementa. Na Kosovu (*Arditsoglou and Samara, 2005*) je vrednost FO za Pb u blizini rudnika Pb bila blizu 1 kada je za računanje korišćen sadržaj iz kontaminiranog zemljišta, a za 3 reda veličine viši kada je računato sa literaturnim podacima. Slično, izračunata vrednost FO za As korišćenjem sadržaja As u lokalnom zemljištu u blizini topionice bakra u Quilagua, Čile iznosila je svega 1.5. Arsen nije vodio geološko poreklo već je zemljište bilo jako kontaminirano (*Gidhagen et al., 2002*).

Rahn (1976) predlaže klasifikaciju prema kojoj elementi čiji je $FO > 10$ vode antropogeno poreklo, a oni sa $FO < 7$ spadaju u elemente koji potiču iz Zemljine kore. Niske vrednosti za FO ne isključuju mogućnost veštačkih izvora već samo ukazuju na

njihovu prirodu. Tako, na primer, uočeno je da se srednji sadržaj nekih tipičnih elemenata zemljine kore (Ce, Sc, Sm) znatno razlikuje na razdaljini od svega 20 km (Lee et al., 1994). Takođe, neki elementi sa niskim vrednostima za FO (Al, Ce, Fe, Sm) imaju više srednje koncentracije u urbanim u odnosu na ruralne sredine. (Lee et al., 1994) Prema nekim autorima (Gao et al., 2002) vrednost FO>5 već značajno ukazuje na doprinos antropogenih izvora. Sa porastom FO vrednosti raste i doprinos antropogenih izvora na prisustvo određenih elemenata u respirabilnim česticama.

Pored faktora obogaćenja koristi se i elementalni odnos određenih hemijskih vrsta u cilju olakšane identifikacije postojećih izvora emisije. Elementalni odnos se često koristi u dijagnostičke svrhe radi procene profila mogućih izvora emisije, (Weckwerth, 2001), same prirode aerosola (Cheng et al., 2000), kao i za utvrđivanje lokalnih specifičnosti (Prafi, 2000).

2.4.2 Pozitivna matriks faktorizacija (PMF)

Cilj pozitivne matriks faktorizacije (PMF), kao i bilo kog drugog multivarijabilnog receptorskog modela (RM), je identifikacija broja faktora (izvora zagađenja), profila vrsta svakog izvora, kao i utvrđivanje doprinosa masi PM od svakog pojedinačnog izvora.

PMF kao napredna tehnika analize faktora, prvi put opisana i primenjena od strane Paatero i Tapper (1994), koristi realne greške radi procene vrednosti podataka i nameće ne-negativna ograničenja pri računanju broja faktora.

Kako model koristi metodu najmanjeg kvadrata, sa težinama zasnovanim na poznatim mernim nesigurnostima koncentracija elemenata u matrici podataka. PMF model se može prikazati matričnom jednačinom (2):

$$X = G \times F + E \quad (2)$$

gde je X matrica n x m (m izmerenih hemijskih vrsta u n uzoraka), G matrica n x p (udeo izvora u uzorcima) i F matrica p x m (sastav izvora, profil izvora). G i F su faktorske matrice koje treba odrediti dok E predstavlja rezidualnu matricu, razliku između X matrice i modela $Y = G \times F$ u funkciji od G i F.

Faktorskom analizom može se dobiti veliki broj matematički ispravnih rešenja. Pri izboru pravog rešenja (tačnog broja faktora) za ispitivan set podataka treba se rukvoditi odgovarajućim indikatorima kao što je Q vrednost (*Hopke et al., 2000; Reff at al., 2007*). Koliko se dobro uklapaju svi parametri može se utvrditi na osnovu Q vrednosti. Na osnovu Q vrednosti vrši se procena koja može dati korisne naznake kada su podaci za merne nesigurnosti vrsta dobro određene. Teorijski, Q vrednost približno je jednaka broju stepena slobode ukupnog broja dobrih ulaznih podataka minus ukupan broj uklopljenih faktora. Doprinosi koji potiču od "slabih" vrsta su obično toliko mali da se mogu ignorisati. Teorijski Q vrednost može se aproksimirati kao $nm - p \times (n + m)$, gde je n broj vrsta, m broj uzoraka u bazi podataka, a p broj faktora postavljen modelom (*Paatero i Tapper, 1994*).

Nakon pravilnog izbora broja faktora dalje uvođenje dodatnih faktora neće uticati na značajno poboljšanje Q vrednosti. Pripisane merne nesigurnosti vrsta u velikoj meri utiču na iznos Q vrednosti. Ne preporučuje se promena vrednosti merne nesigurnosti sa ciljem približavanja teorijskoj Q vrednosti (*Brown i Hafner, 2005*). Ako su merne nesigurnosti prilagođene tako da daju logičnu Q vrednost, tada više ne možemo Q vrednost da smatramo dobrim indikatorom za uklapanje parametara (*Paatero, 2010*). Međutim, razlike između dobijenih Q vrednosti sa različitim brojem faktora korisni su pokazatelji čak i sa podešenim mernim nesigurnostima. Ukoliko se uvođenjem još jednog faktora Q vrednost smanjuje samo za broj dodatnih elemenata faktora, uvedeni faktor treba odbaciti.

Korisne informacije mogu se dobiti poređenjem teorijske sa pravom (istinitom, izračunatom) Q_{true} vrednošću, kao i sa tzv. robustnom Q_{robust} vrednošću. Robustna Q vrednost izračunava se tako što se sve vrednosti koje izlaze iz opsega isključe dok se pri izračunavanju prave Q vrednosti u obzir uzimaju sve tačke. Ukoliko se modelovanjem dobije rezultat prave Q vrednosti koji je 1.5 puta veći od robustne Q vrednosti izabrani broj faktora nije odgovarajući i sam model je u protivurečnosti sa modelovanim podacima. U tom slučaju, pristupa se isključivanju određenih vrsta iz modela, preimenovanju nekih vrsta iz "jakih" u "slabe", promeni broja faktora, i ponovnim puštanjem modela.

Vrednosti koje izlaze iz opsega uveliko utiču na sam rezultat modelovanja te ih stoga treba isključiti tako da imaju što manji uticaj na model (*Brown and Hafner, 2005*;

Paatero, 2010). Dobrim rešenjem PMF modelovanja smatra se ono kod kojeg je za izabrani broj faktora robustna Q vrednost što bliža istinitoj Q vrednosti, a obe što bliže teorijskoj Q vrednosti (*Brown and Hafner, 2005*).

Skalirani ostaci predstavljaju odnos modelovanih ostataka i unetih mernih nesigurnosti. Prilikom izbora konačnog broja faktora tokom PMF analize korisno je pogledati grafik skaliranih ostataka za svaku vrstu ponaosob. Ostaci bi trebalo da budu simetrično raspoređeni u rasponu od -3 do +3 (poželjan i uži raspon). Ukoliko su skalirani ostaci nekih vrsta posebno veliki, odnosno mali ($\ll -3$ ili $\gg +3$), to ukazuje na jako male vrednosti mernih nesigurnosti datih vrsta. U slučaju jako niskih vrednosti skaliranih ostataka (blizu nule) reč je o jako velikim vrednostima merne nesigurnosti date vrste, ili je slučaj da se data vrsta može objasniti samo jednim faktorom. Puno veoma uskih raspodela ukazuje na prisustvo previše faktora. Takođe, nesimetrična raspodela skaliranih ostataka ukazuje da rešenje nije tačno.

2.4.2.1 Izvori emisije zagađivača i marker vrste

Ambijentalne čestice predstavljaju kompleksnu smešu velikog broja različitih konstituenata. Neke od tih vrsta, posebno one koje se povezuju sa mineralnim materijama, prisutne su u značajnim koncentracijama dok drugih ima samo u tragovima. Samo prisustvo određenih vrsta u PM, nezavisno od njihove količine, predstavlja dokaz da se radi o određenom izvoru zagađenja. Prisustvo ovih tzv. **marker vrsta** olakšava određivanje izvora emisije zagađivača. Tako je na primer, kalijum poznat kao marker za sagorevanje biomase, vanadijum predstavlja marker za sagorevanje nafte i naftnih derivata, joni natrijuma i hlora dobar su pokazatelj izvora morske soli itd.

Pored toga mnogi elementi mogu da se povežu sa više izvora, mogu da imaju i litogeno poreklo, a i da potiču iz više različitih izvora antropogenog porekla.

Za razliku od marker vrsta neke vrste su gotovo svuda prisutne. Obično su to vrste litogenog porekla. Pomoću ovih vrsta moguće je identifikovati određeni izvor samo ako se u razmatranje uzmu i prateće vrste.

Pored primarnih vrsta, tj. onih koje nastaju direktnim emitovanjem iz izvora, postoje i sekundarne vrste koje se formiraju naknadnim reakcijama primarnih vrsta u atmosferi. Dominantne vrste sekundarnih aerosola su amonijum nitrat, NH_4NO_3 i amonijum sulfat, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Sekundarni sulfati nastaju u atmosferi u reakciji između gasovitog SO₂ i oksidanata - hidroksil radikala (OH·), H₂O₂ i O₃. Neke od sulfatnih čestica dospevaju u atmosferu direktnim emitovanjem iz izvora (*Kerminen et al., 2000*).

Sekundarni nitrati nastaju usled fotohemijski katalizovanih reakcija u atmosferi koje se odigravaju između azotovih oksida NO_x, NH₃ i O₃. Oksidi azota se emituju iz svih izvora sagorevanja. Visoka vlažnost vazduha i niske spoljašnje temperature tokom zimskih dana favorizuju raspadanje NH₄NO₃ te su tako najviše zabeležene vrednosti sekundarnih nitrata u ovom periodu godine očekivane (*Moya et al., 2001; Tilocka et al., 2004*).

Sekundarni sulfati, za razliku od sekundarnih nitrata, dostižu najviše vrednosti tokom leta. Pored toga što je koncentracija sekundarnih aerosola najviša tokom letnjeg perioda usled favorizovanih fotohemijskih reakcija, vrlo često koncentracija sekundarnih sulfata dostiže visoke vrednosti i tokom zimskog perioda usled velike potrošnje fosilnih goriva (*Day et al., 1997*). Sekundarni sulfati su često udruženi sa značajnom količinom organskog ugljenika, selenom i drugim toksičnim metalima (arsen, kadmijum i dr).

Uopšteno uzevši, *sekundarno formirani aerosoli*, sulfati i nitrati, predstavljaju faktore sa jako izraženom sezonskom varijabilnošću (*Lim et al., 2010; Waked et al., 2014*). U velikom broju studija, PMF analiza pokazuje da su sekundarni sulfati identifikovani kao jedan od najvećih, a vrlo često, i faktor sa najvećim doprinosom masi PM₁₀ čestica (*Viana et al., 2008; Lim et al., 2010; Beuck et al., 2012; Belis et al., 2013; Waked et al., 2014*).

Aluminijum, kalcijum, silicijum, titan, stroncijum, gvožđe, magnezijum i kalijum, kao i amonijum jon, nitratni, sulfatni i hloridni joni ukazuju na zemljište kao izvor zagađenja. Pored toga što gore navedene vrste imaju svoje izrazito *litogeno poreklo*, vrlo često neke od ovih vrsta su marker vrste za neki antropogeni izvor (*Hedberg et al., 2005; Lim et al., 2010*).

Glavne vrste koje se povezuje sa *izvorom zemljišta* su Al, Si, Ca, Na, K, Fe i Mg. Pored toga, ovaj izvor karakterišu i drugi elementi koji su prisutni u znatno manjim

količinama, kao npr., Sc (*Morales et al., 1983*), Zr, Ti, Sr, Rb (*Morata et al., 2008*). Mn je element koji vrlo često služi za identifikaciju ovog izvora (*Ortiz et al., 1981*).

Sagorevanje biomase karakterišu vrste organski ugljenik i kalijum (*Rodriguez et al., 2004; Andersen et al., 2007*). Kada se u izvoru pored kalijuma mogu naći i znatne količine elemenata zemljine kore u pitanju je *geološki izvor*. Prilikom *požara* kao marker vrste služe K i Sr. Zabeležena je i visoka korelacija sa Cu i Mg tokom požara.

Pored kalijuma, degradacioni proizvod celuloze nastao na temperaturama iznad 300°C, levoglukozan (1,6-anhidro β-D-glukopiranoza), se naširoko koristi kao marker za sagorevanje biomase (*Puxbaum et al. 2007; Brown, 2016*). Takođe, levoglukozan su koristili *Kehrwald i saradnici (2012)* za dokazivanje požara i to iz uzoraka ledenih jezgara i snežnih jama (požari su nekada bili na istočnom tlu Kanade, i odatle transportovani na Grenland).

Sagorevanje drveta se uobičajeno koristi za zagrevanje stambenog prostora i kuvanje. Kalijum (K) i rubidijum (Rb) su poznati markeri za sagorevanje biomase (*Kavouras et al., 2001; Godoy et al., 2005*). *Hedberg i autori (2005)* ispitujući potencijalne izvore u stambenom području Las Condesa za identifikaciju izvora sagorevanja biomase navode Zn i K. Pored K koji je poznati marker za sagorevanje biomase (*Carvacho et al., 2004; Celis i autori, 2006; Morata et al., 2008*) često se koristi vrednost odnosa OC/EC od 4.4 kao tipična vrednost koja se dobija pri sagorevanju drveta (*Fine et al., 2001*).

Udeo *sagorevanja drveta* raste u zimskom periodu sa sniženjem spoljašnje temperature. Veliki doprinosi (20-67%) masi PM od ovog izvora tokom zimskih meseci su prikazani u studijama sprovedenim u Evropi (*Puxbaum et al., 2007; Herich et al., 2014*).

Sastav *resuspendovane prašine*, nošene vetrom i nastale usled kretanja automobila preko asfaltiranih i neasfaltiranih puteva, prašine sa poljoprivrednih polja, sa sasušenih i neplodnih parcela, kao i one nastale usled pomeraja u zemljinoj kori ili pak usled rudarskih aktivnosti, u velikoj meri zavisi od sastava lokalnog zemljišta. (*Beatrix et al., 2013*). Silicijum (Si), aluminijum (Al), kalcijum (Ca), kalijum (K), magnezijum (Mg) i gvožđe (Fe) su najčešći konstituenti resuspendovane prašine. Dalje, *Gupta i autori (2012)* navode Al, Mn, K i Sr kao marker vrste za prašinu sa asfaltiranih puteva, a Cr, Mn, Al, Ti, Sr, P i Ni kao marker vrste za prašinu sa neasfaltiranih puteva.

Pored elemenata zemljine kore, Al, Fe, K, Si, Ti, prašine sa puteva obično sadrži još i Ba, Cu, Pb, Sb i Zn. Zink je element koji se vrlo često susreće u prašini sa puteva jer se izdvaja iz izduvnih gasova motora (*Amato et al., 2011*).

Pod *industrijskom prašinom* podrazumeva se emisija gasova iz različitih izvora, od ispuštanja kroz glavne procesne dimnjake, preko velikog broja manjih ventilacionih izvora, sve do fugitivnih emisija koje nastaju tokom samog procesa, tokom skladištenja, rukovanja i transporta materijala (sirovina, međuproizvoda i otpadnog materijala).

Fugitivnim prašinama se nazivaju one koje se generišu iz otvorenih izvora, nastaju u mehaničkim procesima, a karakteriše ih prisustvo elemenata zemljine kore, aluminijuma, gvožđa, kalcijuma i silicijuma. Više od 80% aluminijuma potiče iz ovog izvora. Pored ovih vrsta koje potiču iz zemljine kore, sastav fugitivnih prašina može jako da varira, i da sadrži širok spektar različitih vrsta (*González-Castanedo et al., 2014*).

Kontrola fugitivne emisije je veoma važna, vrlo često je ova emisija veće od one koja se sakuplja i ispušta iz stacionarnih izvora. Velike količine fugitivne prašine se izdvajaju prilikom izvođenja rudarskih aktivnosti kao što su bušenje, miniranje, utovar i pretovar rude. Dalje, fugitivne emisije nastaju tokom procesa prijema, kondicioniranja, rukovanja, transporta (transporterima ili automobilskim saobraćajem) i čuvanja (gomile na otvorenom) ruda, koncentrata i drugih sekundarnih sirovina. Pored toga, do izdvajanja fugitivnih prašina dolazi tokom procesa sinterovanja, topljenja, prženja i konvertovanja, tokom procesa luženja, tokom procesa pirometalurške prerade (procesu u pećima i prenosa toplih materijala), tokom sakupljanja i transporta otpadnog materijala, tokom procesa topljenja i livenja, rukovanja izlivenim materijalom i šljakom i dr. (*Dimitrijevic et al., 2009; Najdenov, 2013*).

Fugitivne prašine, kao ni materijal iz zemljine kore, ne potiču iz tačkastih izvora (*González-Castanedo et al., 2014*). One su najviše tokom leta, a najniže zimi. Fugitivna prašina je znatno redukovana tokom zimskih dana usled visoke vlažnosti vazduha i padavina.

Usled različitih metalurških aktivnosti emituju se znatne količine Pb, As, Cd, Zn, Fe, Cr i drugih toksičnih metala. Barijum, bakar, olovo i cink vezuju se za

sagorevanja u motorima i delove istrošenih kočionih obloga automobila, što ukazuje na *saobraćaj* kao izvor zagađenja. Pored toga, u novije vreme se kao dobar pokazatelj ovog izvora spominju elementi retkih zemalja, antimon i dr. (*Valdés, 2011*).

Olovo je korišćeno kao važan pokazatelj zagađenja koje potiče od saobraćaja sve do 2001. godine od kada je u svetu počelo uvođenje bezolovnog goriva. U Srbiji se bezolovno gorivo upotrebljava tek od avgusta 2010. godine. Danas prisustvo olova češće ukazuje na industrijske izvore zagađenja.

Prisustvo Mn, Cu, Zn, Cd i Sn ukazuje na emisiju iz automobila (*Lin et al., 2006*). *Artaxo i autori (1999)* su naveli Br, Pb, BC, K i Sr kao vrste koje karakterišu emisiju iz automobila. *Moreno i autori (2010)* gotovo istim vrstama (Br, Cl, Pb i K) identifikuju kao izvor *faktor motornih vozila*. Isti autori navode S i P kao marker elemente za emisiju nastalu *sagorevanjem u automobilima sa dizel motorima*.

Fujiwara i autori (2011) su primenom receptorskog modelovanja identifikovali faktor saobraćaja na osnovu činjenice da sadrži više od 60% izmerenog olova, barijuma i mangana, kao i 75% Cr i Zn, sve markere za mobilni izvor zagađenja.

Khan i autori (2010) opisujući automobilski izvor navode kao dominantne vrste EC, OC, Cu, Zn, Ba i Pb. Važan izvor Cu i Ba su podloge kočnica i menjača, a Zn delovi automobilskih guma. Barijum se često koristi kao marker vrsta za prašinu sa puteva (*Lim et al., 2010*). Vrlo često se i Br, Sb i elementi retkih zemalja (REE) spominju kao mogući markeri za *izduvne gasove iz automobila* (*Huang et al., 1994*).

Kada se govori o saobraćaju kao izvoru zagađenja, doprinos vrsta Fe, Sb, Cu, Zn, koji ne potiče iz izduvnih gasova nastalih u saobraćaju, već od kočnica i ostataka nakon trenja guma, ne sme da se zanemari (*Dall'Osto et al., 2013; Gianini et al., 2012*).

Saobraćaj je izvor koji najviše doprinosi emisiji olova. Međutim, značajne količine olova emituju se i iz topionica bakra. *Topionice* obojenih metala emituju znatne količine arsena i kadmijuma. Drugi antropogeni izvori kod kojih se oslobađaju znatne količine arsena, kadmijuma, olova, žive i dr. toksičnih elemenata su *industrija proizvodnje čelika, sagorevanje komunalnog otpada i mulja, proizvodnja cementa, stakla* i dr. (*Kara et al., 2015*).

U studijama u kojima je prikazano receptorsko modelovanje u blizini rudnika bakra, kao marker vrste industrijske emisije najčešće se navode As, Cu, Pb, Cd i Zn (*Kavouras et al., 2001; Hedberg et al., 2005; Fernandez-Camacho et al., 2010; Jorquera H., 2009; Celis et al., 2004; Sanchez-Rodas et al., 2007; De la Campa et al., 2008; Valdés, 2011*).

Neki od izvora zagađenja prate sezonski trend za razliku od drugih izvora čiji doprinos masi PM čestica ne zavisi od godišnjeg doba. Tako, na primer, doprinos od sagorevanja drveta karakterističan je za zimski period, a većina fugitivnih prašina, požara i sl. veže se za letnji period. Industrijske emisije nemaju izražene sezonske fluktuacije već su one rezultat, pre svega, radnog režima industrijskog postrojenja i meteroloških parametara.

Mnoge studije su pokazale da je doprinos od motornih vozila, sekundarnih nitrata i fugitivnih prašina primetno viši tokom radnih dana u odnosu na dane vikenda. Sa druge strane, zabeležen je viši udeo industrijskih emisija, sagorevanja tečnog goriva i sekundarnih sulfata tokom dana vikenda (*Motallebi et al., 2003; Yadav et al., 2014; Oanh et al., 2006; Kulshrestha et al., 2009*).

Posmatrajući razliku između radnih dana i vikenda uočava se veći doprinos motornih vozila i resuspendovane prašine tokom radnih dana što jasno ukazuje na njihovo poreklo iz saobraćaja. Nasuprot tome, sagorevanje drveta pokazuje suprotan trend sa višim koncentracijama tokom vikenda. Pojava se može objasniti činjenicom da ljudi tokom vikenda više vremena provode u unutrašnjem prostoru, u svojim stanovima, pri čemu troše veću količinu drveta za zagrevanje tokom zimske sezone. Kod izvora kao što su sekundarni sulfati, topionica i morski aerosol nije primećen jasan obrazac raspodele tokom radnih dana i u dane vikenda (*Jorquera and Barraza, 2012*).

Arsen je poznati marker za **industriju obojenih metala** (*Yli-Tuomi et al., 2003*). *Gidhagen i autori (2002)* identifikovali su znatne količine arsena (do 30.7 ng/m³) u PM₁₀ sakupljenim sa sedam ruralnih lokacija udaljenih između 10-100 km od najbližih topionica bakra i zlata.

Pored toga što se najviše koncentracije bakra u vazduhu mogu detektovati u blizini topionica, izvor ovog elementa mogu biti i različiti izvori sagorevanja (npr.

elektrane, peći za spaljivanje, automobili, itd.), mesta na kojima se odvijaju rudarske aktivnosti, deponija, *jalovišta*. Dodatno, bakar je jedan od markera koji se koristi za *spaljivanje komunalnog otpada i kanalizacionog mulja*. *Biegalski i Hopke (2004)* koriste In kao marker za *proces topljenja i spaljivanje otpada*.

Romo-Kroger i autori (1994) su koristeći PIXE analizu aerosola sakupljenog u blizini topionice Caletones u Čileu doveli u vezu S, Cu, Zn i As sa izvorom *topionice bakra*. *Artaxo i autori (1999)* navode Cu i As kao proizvode emisije topionice bakra. *Morata i autori (2008)* navode da S vodi poreklo od emisije iz topionice bakra.

Sastav rude, kao i sam postupak prerade, određuju primarne vrste emisije iz topionice bakra. Ilustracije radi, emisiju iz nekoliko topionica bakra u Čileu, karakterišu različite vrste. *Hedberg i autori (2005)* su analizom PM₁₀ čestica sakupljenih u blizini rudnika bakra u Čileu emisiju iz Caletones topionice okarakterisali As, Cu i Zn, iz Ventana topionice As, Cu, Mo i Ag, a iz Chagres topionice prisustvom As, Cu, Mo i Bi. *Valdés (2011)* izvor emisije iz topionice bakra u Santjagu u Čileu opisuju sledećim elementima: Zn, Pb, Bi, Ag, Ba, Cd, Fe i Mn.

Visoko temperaturni procesi, kao što su *sagorevanje tečnih i čvrstih goriva* u elektranama i industrijskim postrojenjima, prženje i topljenje ruda u topionicama, operacije topljenja u livnicama, sagorevanje otpada, razne operacije u cementnoj industriji i dr., emituju lako isparljive zagađivače kao što su As, Cd, Pb i Hg. Dodatno, sagorevanje goriva nastalo tokom procesa topljenja takođe doprinosi emisiji respirabilnih čestica.

Proces sagorevanja najviše doprinosi izdvajanju SO₂ gasa koji se dalje fotohemijjskim reakcijama transformiše do sulfatnog anjona. Prisustvo S i Se vezuje se za izvor *sagorevanja uglja* (*Watson i Chow, 2001*). Selen je zajedno sa Zn korišćen kao reprezentativni marker za sagorevanje uglja i tečnih goriva (*Lee et al., 2002; Morishita et al, 2006*). Prisustvo S karakteristično je i za sekundarne sulfate. *Hedberg i autori (2005)* su Cr povezali sa izvorom sagorevanja uglja. U jednoj drugoj studiji je faktor sa preko 70% Cr povezan sa *zavarivanjem*. Faktor sa visokim udelom Fe i umerenim udelom SO₄²⁻ takođe se povezuje sa izvorom sagorevanja uglja. Pored već poznatih

marker elemenata za izvor sagorevanja uglja, u zavisnosti od vrste uglja, prilikom sagorevanja se vrlo često emituju i neki drugi elementi, kao npr. Ag, As i Cd.

Izvor sekundarnih sulfata daje najveći doprinos masi PM čestica tokom letnjeg perioda dok su koncentracije Se znatno niže u ovo doba godine. Ova razlika pomaže da se utvrdi eventualno postojanje dva izvora sumpora, tj. SO_4^{2-} jona. Generalno, teško je razlikovati sulfate koji nastaju sagorevanjem mazuta od onih koji nastaju sagorevanjem uglja, ili se pak, izdvajaju tokom procesa topljenja u topionici. *Moreno i autori (2007)* su Sb, Pb, As, Zn i Co povezali sa izvorom sagorevanja uglja. Slično, *Valdés (2011)* ovaj izvor identifikuje pomoću istih elemenata pridodavši Cr.

Nikal (Ni) i vanadijum (V) se koriste kao marker vrste za *sagorevanje ulja, mazuta i tečnih goriva* (*Chow et al., 2002; Celis et al., 2004; Vallius et al., 2005; Pey et al., 2009*). Odnos V/Ni koristan je indikator za razdvajanje izvora sagorevanje uglja od sagorevanja mazuta. U pepelu uglja ($d < 2 \text{ pm}$) ovaj odnos je veoma nizak (0.5). Sadržaj V primetno je viši nakon sagorevanja mazuta, sadržaj Ni je takođe viši, ali ne u tom iznosu kao V, tako da se sagorevanjem mazuta dobijaju znatno više vrednosti odnosa V/Ni. Nasuprot tome, u manjim frakcijama čestica pepela uglja sadržaj Ni raste, a V ne.

Pored poznatih marker elemenata za sagorevanje tečnih goriva, V i Ni, *Moreno i autori (2010)* su nakon XRF analize $\text{PM}_{2.5}$ ovaj izvor povezali sa Mn, Cu, Fe i Zn. *Artaxo i autori (1999)* pored V i Ni navode Zn, Mn i Cl u opisu ovog izvora. *Préndez (1993)* je identifikovane sferne crne i bele čestice koje se sastoje iz Na, Al, S, Si, Cl, Ca, Fe i V, bez Ni, takođe doveo u vezu sa sagorevanjem tečnih goriva.

Vanadijum (V) i sulfatni joni (SO_4^{2-}) predstavljaju marker vrste za ostatak nakon sagorevanja mazuta.

Cink (Zn) je marker za *spaljivanje otpada*. Ovaj faktor se često pored Zn identifikuje uz pomoć dodatnih elementa Cr, Al i Mn. Visok udeo Zn i NH_4^+ u ovom izvoru ukazuje na poreklo iz odloženog otpada nakon određenog industrijskog tretmana. Komunalni otpad se spaljuje u pećima koje sadrže različite metale uključujući Zn, koji se inače dodaje i kao aditiv u plastiku i gumu. Pored toga, cink je marker vrsta za metaluršku industriju (*Hien et al., 2001*).

Olovo (Pb) i antimon (Sb) se često u literaturi spominju kao markeri za spaljivanje. (*Gao et al., 2002; Lee et al., 2002; Morishita et al., 2006*). *Préndez (1993)* je takođe povezo Na, Al, S, Cl, K i Ca sa procesom spaljivanja.

Faktor sa visokim udelom NH_4^+ može da ukaže na izvor koji nastaje kao posledica ljudskih aktivnosti, npr. *đubrenje obradivog zemljišta*, životinjski otpad sa farmi i sl., a može da potiče iz samog zemljišta.

Kalcijum (Ca) i stroncijum (Sr) su markeri za *građevinske radove* (*Yuan et al., 2008*). Takođe, Ca je marker za *cementnu prašinu* (*Lim et al., 2010*), a s obzirom na činjenicu da je sastavni deo krečnjaka koji se koristi za popločavanje trotoara i druge građevinske radove, Ca se koristi i kao marker za prašinu sa puteva. Kalcijum hlorid, CaCl_2 , je so koja se pored NaCl često posipa zimi po putevima kao prevencija za stvaranje leda. Kada se pojave zajedno Si, S i Ca dovode se u vezu sa *sagorevanjem fosilnih goriva*.

Poznato je da se pri vrlo visokim temperaturama prilikom sagorevanja goriva i otpada oslobađaju i izvesne količine Cr i Cd (*Uberoi i Shadman, 1991*). *Chueinta i autori (2000)* su označili As, Se i S, kao markere za sagorevanje uglja, a V, Ni i REE za sagorevanje tečnih goriva.

Mangan se emituje u malim količinama iz različitih industrijskih izvora. Kada je u pitanju emisija Mn iz industrijskog izvora tada se misli, pre svega, na *železare, topionice olova, bakra* i dr. Prisustvo NO_3^- jona u istom izvoru ukazuje na procese sagorevanja u industriji.

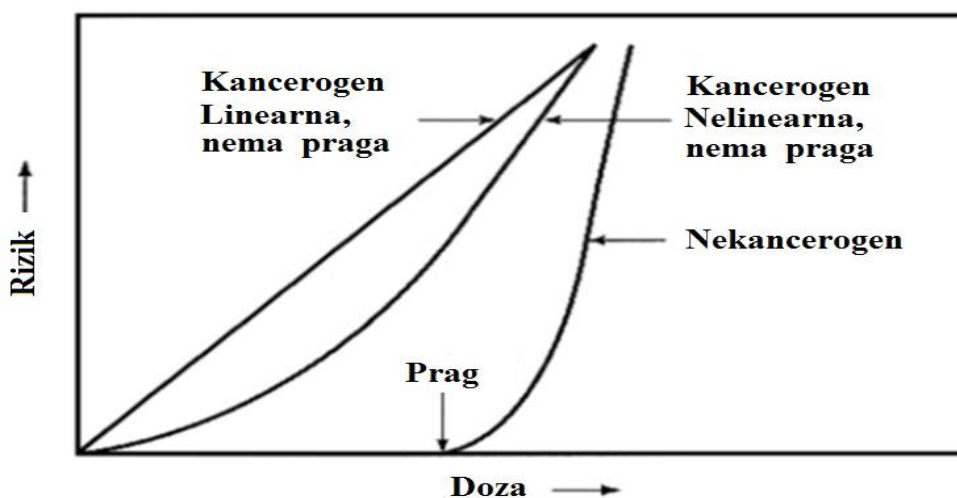
Prisustvo malih količina lantanida i aktinoida u nekom izvoru može da ukaže o kom izvoru je reč. *Valdés i autori (2011)* su demonstrirali praćenje *sagorevanja određenih vrsta tečnih goriva* pomoću elemenata retkih zemalja. Pored toga, ponekad je odnos ovih elemenata značajniji za identifikaciju određenog izvora. Niža vrednost odnosa La/Ce, u odnosu na vrednost ovog odnosa u prirodnim uzorcima, može da ukaže na neznatan uticaj oksida iz *autokatalizatora*. Visoke vrednosti odnosa La/V mogu da ukazu na FCC (*tečno katalitičko krakovanje*). Visoku vrednost odnosa La/Sm *Valdés i autori (2011)* povezali su sa procesom FCC u rafinerijama.

Iako se za Cl kao poreko najčešće navodi *morska voda Morata i autori (2008)* ukazuju na industrijsko poreklo ovog elementa. Antimon može da potiče iz više antropogenih izvora, industrije, saobraćaja i usled rudarskih aktivnosti (iskopavanja rude). Visoke vrednosti za S, uz jaku korelaciju S i Fe, ukazuju na pirit.

Vulkani predstavljaju prirodan izvor nekih metala. Arsen se u vazduhu može naći usled emisije iz prirodnih izvora što se dešava kao posledica vulkanskih erupcija, ali mnogo češće je posledica antropogenog dejstva kao što je sagorevanje uglja, topljenje rude, rudarske aktivnosti, upotreba pesticida, iz cementne industrije i dr.

2.5 Procena rizika po ljudsko zdravlje

Za mnoge polutante ne može se sa sigurnošću utvrditi granica ispod koje data koncentracija polutanta ne dovodi do pogoršanja zdravstvenog stanja. Tako na primer, prisustvo kancerogenih supstanci uvek predstavlja rizik bez obzira na to koliko je doza niska. Za razliku od njih, za nekancerogene supstance moguće je definisati granicu ispod koje je organizam u stanju da se izbori i oporavi nakon izloženosti (Slika 4).



Slika 4 – Kriva zavisnosti rizika po ljudsko zdravlje od primenjene doze za kancerogene i nekancerogene materije (Izvor: *Masters, 1998, Slika 4.8*)

Radi procene rizika po ljudsko zdravlje nije dovoljno poznavati samo prirodu zagađivača već i vreme trajanja izloženosti određenoj opasnoj materiji. Uopšteno, rizik po ljudsko zdravlje je funkcija opasne supstance i vremena izloženosti istoj.

Nazaroff i Alvarez-Cohen (2000) postavili su jednačinu (3) za proračunavanje unete doze zagađivača (izražene po mg zagađivača po kg telesne težine po danu):

$$I = C \frac{CR \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (3)$$

gde je

C = prosečna koncentracija zagađivača tokom izloženosti
(u mg/L za vodu, u mg/mg za zemljište, mg/m³ za vazduh)

CR = kontaktna stopa (u L/dan, mg/dan ili m³/dan)

EF = frekvencija izloženosti (u danima po godini)

ED = vremenski period izloženosti (u godinama)

BW = telesna težina (u kg)

AT = prosečni vremenski period izloženosti (u danima)

Uneta doza zagađivača (I) označava se i kao CDI kada je reč o proračunu hroničnog dnevnog unosa.

U tabeli 1 date su određene vrednosti, tz. MEI (pojedinačna maksimalna izloženost) koje je propisala EPA (2005) za radnike i stanovništvo, a koje treba uzeti u obzir, prilikom proračuna procene izloženosti zagađivačima.

Kada su u pitanju proračuni izloženosti nekancerogenim materijama uzima se da je $AT=ED$ dok se pri proceni izloženosti kancerogenim materijama uzima da je $AT=365$ dan/godina x 70 godina.

Proračun rizika od izloženosti nekancerogenim materijama izračunava se prema jednačini (4):

$$HQ = \frac{I \text{ nekancerogene supstance}}{RfD} \quad (4)$$

gde je RfD faktor referentne doze i za svaki zagađivač može se naći procenjena vrednost u IRIS bazi na sledećoj adresi: <http://cfpub.epa.gov/ncea/iris/compare.cfm>. RfD vrednosti predstavljaju odnos doze koja ne dovodi do zapaženih efekata po ljudsko zdravlje i faktora nesigurnosti ($RfD = NOAEL / UF$).

HQ, količnik rizika, je bezdimenzionalna veličina i ukoliko je vrednost $HQ < 1$ stanje se definiše kao sigurno, a ukoliko je $HQ > 1$ kao nesigurno. U prisustvu više zagađivača količnik rizika predstavlja zbir svih pojedinačnih rizika.

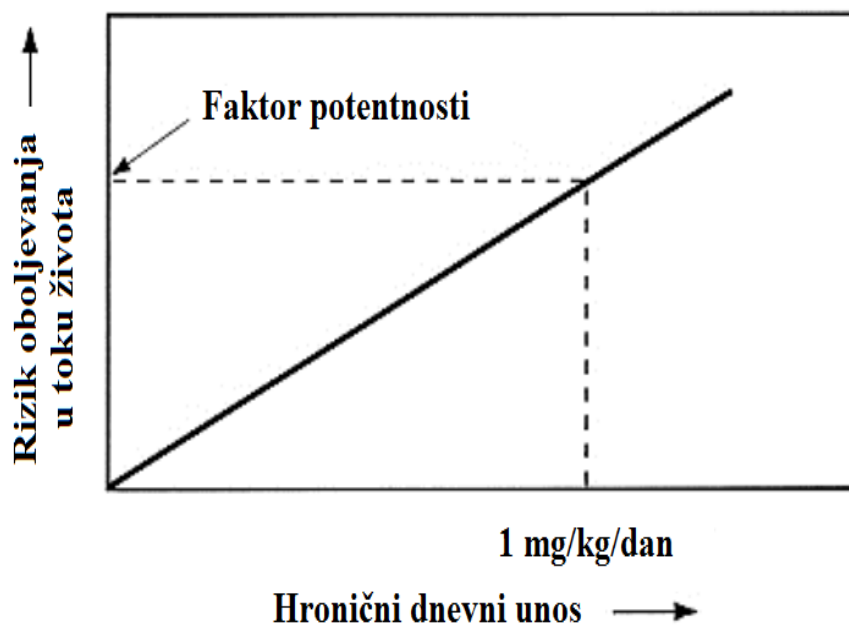
Rizik od izloženosti kancerogenim materijama izračunava se prema jednačini (5):

$$IELCR = I_{\text{kancerogene supstance}} \times SF \quad (5)$$

gde je SF faktor nagiba krive doza - odgovor (životni vek u funkciji unosa zagađivača) (dat na slici 5).

Tabela 1 – MEI vrednosti prema EPA (2005)

Parametar	Stanovništvo	Radnici
	2 L/dan pijaće vode	1 L/dan pijaće vode
CR	100 mg/dan unošenje zemljišta ili prašine ingestijom	50 mg/dan o unošenje zemljišta ili prašine ingestijom
EF	30 m ³ /day udahnutog vazduha	30 m ³ /day uahnutiog vazduha
	350 dan/godina	250 dan/godina
ED	Konkretan period trajanja ili 30 godina kod hroničnog izlaganja	Konkretan period trajanja ili 25 godina kod hroničnog izlaganja
BW	70 kg (odrasli) 15 kg (deca)	70 kg (odrasli)
AT	Konkretan period trajanja ako nisu kancerogene ili 365 dan/godina x 70 godina za kancerogene	Konkretan period trajanja ako nisu kancerogene ili 365 dan/godina x 70 godina za kancerogene



Slika 5 -Faktor potentnosti u funkciji od dnevnog unosa pri hroničnoj izloženosti
(Masters, 1998)

Pope i saradnici (2004) sprovedli su jednu od najopsežnijih epidemioloških studija koja je obuhvatila 500 000 ljudi iz 116 područja širom Sjedinjenih Američkih Država tokom perioda od 16 godina. Studija nedvosmisleno pokazuje pozitivnu korelaciju između zagađenja vazduha i raka pluća kao i kardiopulmonarnih bolesti. Naime, i neznatno povećanje nivoa PM_{2.5} čestica povezano je sa povećanjem stope smrtnosti usled raka pluća i kardiopulmonarnih bolesti.

Procena rizika predstavlja merenje individualnog rizika stanovništva koje je izloženo udisanju zagađujućih respirabilnih čestica ambijentalnog vazduha u odnosu na populaciju koja nije izložena. Sastav respirabilnih čestica je heterogen, varira od geografskog područja (lokaliteta), meteoroloških uslova, mikroklike, sezonskih varijacija, od toga da li se nalazi u blizini industrijske zone, mora, kao i mnogih drugih faktora.

Respirabilne čestice, pogotovu one sa prečnikom $\leq 2.5 \mu\text{m}$, uvek sa sobom nose i određene metale. Neki od njih, kao na primer As, Cd, Pb, Hg, Cr, Ni, su toksični, i ukoliko je osoba duži vremenski period izložena njima, dolazi do njihove bioakumulacije u različitim organima, što svakako predstavlja ozbiljnu pretnju po

ljudsko zdravlje. Ukupno 10 hem. elemenata (As, Be, Cd, Cr⁶⁺, Co, Hg, Mn, Ni, Pb i Se) nalazi se na listi od 188 opasnih supstanci definisanih Amandmanom o čistom vazduhu iz 1990. god. u Sjedinjenim Američkim Državama (*Utaunomiya et al., 2004*).

Prema EPA klasifikaciji As, Ni i Cr se ubrajaju u grupu A - supstance koje kod ljudi izazivaju rak. Kadmijum se, prema istoj klasifikaciji, ubraja u grupu B1 - verovatno kancerogen na osnovu studija sprovedenih nad ljudstvom, a olovo u grupu B2 - verovatno kancerogen na osnovu studija sprovedenih nad životinjama (*US EPA, 2005; IACR, 2012*).

2.5.1 Pregled literaturnih podataka o štetnom uticaju arsena po ljudsko zdravlje

Opšte je poznato da je arsen element visoke toksičnosti koji utiče na zdravlje ljudi (*Chappell et al., 2003; Jomova et al., 2011*). Mnoge studije poslednjih decenija bavile su se proučavanjem arsena koji se može naći u pijaćoj vodi, zemljištu i vazduhu, kao i proceni rizika po ljudsko zdravlje usled izloženosti arsenu i njegovim jedinjenjima (*Lewis et al., 2012*).

Većina toksikoloških studija koje se bave arsenom odnose se na unos arsena ingestijom putem pijaće vode, ređi je broj onih koji se odnose na izlaganje arsenu putem udisanja kontaminiranog vazduha. Problem izloženosti jako visokim sadržajima arsena posebno je izražen u Bangladešu i Tajvanu. Uopšteno, prema podacima Evropskog naučnog komiteta za toksikologiju, ekotoksikologiju i životnu sredinu (*CSTEE*) iz 2001. god. najveća količina apsorbirane dnevne doze neorganskog arsena unese se putem hrane, i iznosi od 50-98%, putem pijaće vode unese se između 0-33%, pušenjem cigareta od 0-16%, a najmanje inhalacijom, manje od 1%.

Imajući u vidu da je naučno dokazana povezanost raka pluća sa povišenim sadržajem arsena u vazduhu, kao i to da od količine arsena u vazduhu zavisi i količina arsena u lancu ishrane, nesumljivo je od velikog značaja poznavanje i praćenje količine arsena u vazduhu.

Arsen se u vazduhu vezuje uglavnom za respirabilne čestice dijametra manjeg od 2 µm. Iako, veliki broj studija pokazuje povezanost arsena sa finim, PM_{2.5} česticama, ima i onih koje nedvosmisleno pokazuju povezanost arsena sa česticama PM_{10-2.5}.

Tako, na primer, jedna ranija studija (*Pinto, 1953*) pokazala je da 23% arsena vezalo za respirabilne čestice čiji je dijametar (prečnik) veći od 2.5 μm .

Literaturni podaci pokazuju da sadržaj arsena u vazduhu znatno varira. Prema podacima WHO sadržaj arsena u ruralnim oblastima kreće se između 1-10 ng/m^3 , a u nekontaminiranim urbanim oblastima između 3-30 ng/m^3 (*WHO, 2001*) Najviše vrednosti zabeležene su u blizini industrijskih izvora emisije, pre svega u blizini topionica obojene metalurgije. Prema podacima Instituta za životnu sredinu i zdravlje (*IEH*) iz 2003. god. koncentracija arsena dostiže 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ u blizini industrijske zone. Neke od detektovanih vrednosti arsena u blizini topionice bakra date su u tabeli 2.

Sama toksikološka studija arsena komplikovanija je činjenicom da se arsen javlja u više oksidacionih stanja, kao i da postoji u neorganskom, i organskom obliku. Kada je reč o toksičnosti arsena po ljudstvo, misli se, pre svega, na izloženost neorganskom arsenu i njegovim jedinjenjima. Trovalentna forma arsena toksičnija je 2-3 od petovalentne forme.

Tabela 2 - Srednje vrednosti koncentracije arsena u PM česticama tokom posmatranog perioda u blizini rudnika i/ili topionica bakra

Merno mesto	Period uzorkovanja	Frakcija	As	min-max	Referenca
			[ng/m ³]	As [ng/m ³]	
Pica, Čile	10.11.1999.- 26.04.2000.	PM ₁₀	10.4		
Quillagua, Čile	22.11.1999.- 22.04.2000.		6.5		
Toconao, Čile	04.05.2000.- 07.10.2000.		16.7		<i>Gidhagen et al., 2002</i>
Diego de Almagro, Čile	18.11.2000.- 22.04.2000.		4.4		
Vallenar, Čile	06.11.1999.- 04.11.2000.		3.9		

Merno mesto	Period uzorkovanja	Frakcija	As [ng/m³]	min-max As [ng/m³]	Referenca
Quillota, Čile	06.11.1999.- 04.11.2000.		30.7		<i>Gidhagen et al., 2002</i>
Linares, Čile	25.10.1999.- 27.10.2000.		2.4		
Huelva, Španija	2002		9.9		<i>De la Campa et al., 2008</i>
	2001	PM _{2.5}	6.4	0.8-30.2	
	2002	PM _{2.5}	7.9	1.0-56.6	
	2004	PM ₁₀	4.67	max 22.4	<i>Fernandez-Camacho et al., 2010</i>
	2005	PM ₁₀	10.6	max 62.1	
	2004	PM _{2.5}	3.04	max 19.0	
	2005	PM _{2.5}	9.18	max 60.3	

Merno mesto	Period uzorkovanja	Frakcija	As [ng/m ³]	min-max As [ng/m ³]	Referenca
	2009 (7 dana)	PM _{2.5}	2.1 ± 4.2	max 20	<i>Chen, 2012</i>
Tsumeb, Namibija	2010-2011	PM ₁₀	310 (uz samu topionicu)	190 (najmanje izloženo mesto)	<i>Johnson et al., 2012</i>
Bor, Srbija	24.03.-01.04.2010	PM ₁₀	32.97 ±53.63	2.4–149	<i>Kovačević et al., 2010</i>
Caletones, El Teniente, Čile (TNR)	Jul-avgust 1991	PM _{2.5}	23		<i>Romo- Kroger, et al., 1994</i>

Merno mesto	Period uzorkovanja	Frakcija	As [ng/m³]	min-max As [ng/m³]	Referenca
Noranda- Gaspé, Kanada	1996-1997		28		
Noranda- Arena Dave Keon, Kanada	1996-1997		255		
Noranda- Laiterie Dallaire, Kanada	1996-1997		33		<i>Newhook et al., 2003</i>
HBM&S- Barrow prov Bidg, Kanada	1996		50		

Merno mesto	Period uzorkovanja	Frakcija	As [ng/m³]	min-max As [ng/m³]	Referenca
Quillota, Čile	1999–2000 (1 god.)	PM ₁₀	32.5±33.7	1.7–196	<i>Hedberg et al., 2005</i>
Tocopilla, Čile	Mart-April 2006	PM ₁₀	20.1	<DL-98.4	<i>Jorquera, 2009</i>
		PM _{2.5}	4.9	<DL-27.5	
Huelva- Campus, Španija	2006-2007	PM ₁₀	6.6	0.28-47.0	<i>González-Castanedo et al., 2015</i>
	27.08.-07.09.2011	PM ₁₀	6.41	0.01-36.9	
		PM _{2.5}	4.19		
Caletones, El Teniente, Čile	Jul-avgust 1991	PM _{2.5-10}	26		<i>Romo-Kroger, et al., 1994</i>
		PM _{2.5}	241		

Merno mesto	Period uzorkovanja	Frakcija	As [ng/m ³]	min-max As [ng/m ³]	Referenca
Huelva, Španija	2001-2008	PM ₁₀	6.30	max 62.1	<i>De la Campa et al., 2008</i>
		PM _{2.5}	5.23	max 60.3	
Bor, Srbija (ova studija)	NS	PM ₁₀	15.6±24.6	0.2-111.4	<i>Kovačević</i>
	NS	PM _{2.5}	10.6±18.2	0.1-92.4	
	GS	PM ₁₀	61.3±103.1	0.4-566.1	
	GS	PM _{2.5}	52.1±87.1	0.4-498.8	
	TNR	PM ₁₀	5.5±6.0	0.2-31.5	
	TNR	PM _{2.5}	3.6±4.2	0.1-18.4	
	TR	PM ₁₀	56.6±91.0	0.4-566.1	
	TR	PM _{2.5}	46.4±77.0	0.3-498.8	

Mada postoje nesporni dokazi o karcinogenosti arsena po humanu populaciju, većina eksperimenata u kojima su životinje bile izložene arsenu u laboratorijskim uslovima, bilo da su bile izložene oralnim putem ili udisanjem, dala je negativne rezultate (*ATSDR, 2003*).

U kom će stepenu pluća apsorbovati arsen iz respirabilnih čestica zavisi od hemijske forme u kojoj se nalazi, veličine čestica i njihove rastvorljivosti (*WHO, 1997*). Ukoliko je veličina čestica veća od 10 μm taložiće se u gornjim delovima respiratornog sistema, dok su one sa prečnikom manjim od 2 μm sposobne da prodiru u alveole (*WHO, 1997*).

Studije u kojima su posmatrani radnici koji su bili izloženi As_2O_3 u topionicama, pokazale su da se oko polovine arsena koji se udahne taloži u plućima (*Defra and Environmental Agency, 2002*). Na osnovu podataka autopsije radnika topionice nekoliko godina nakon penzionisanja, koji pokazuju osam puta viši sadržaj arsena u plućima u odnosu na kontrolnu grupu, proizilazi zaključak da su bili izloženi arsenovim jedinjenjima koja su veoma malo rastvorljiva (*WHO, 1997; Defra and Environmental Agency, 2002*). Na osnovu podataka autopsije, najveća apsolutna količina arsena akumulira se u mišićima, kostima, bubrezima, jetri i plućima, a najviši sadržaj detektovan je u noktima, kosi i urinu. U tom smislu, određivanje sadržaja arsena u noktima, kosi i urinu služi kao biomarker za procenu izloženosti arsenovim jedinjenjima (*EC, 2000*).

Nezavisno od puta kojim arsen dospeva u organizam, metabolički procesi su isti. Većina unetog arsena se vrlo brzo izlučuje urinom iz organizma. Količina arsena u tragovima ostaje vezana u noktima i kosi. Putem urina izluči se 30-60 % unete doze udisanjem arsenom kontaminiranog vazduha (*WHO, 1997*). Imajući u vidu da se apsorpcija arsena u plućima kreće oko 50 %, te da se putem urina izluči 30-60 % primljene doze udisanjem, može se zaključiti da se gotovo sva količina arsena istaložena u plućima izbacuje urinom (*Rhoads and Sanders, 1985; ATSDR, 2000*).

Prema podacima (*WHO, 1981*) doza od 1-2.5 mg/kg unetog As_2O_3 smatra se fatalnom po čoveka. Toksičnost arsena ogleda se u inaktivaciji mnogih enzima usled

reakcije redukovanog arsena sa sulfhidrilnim grupama proteina u mitohondrijama (*Goyer i Clarkson, 1991*).

Koncentracija arsena u PM₁₀ česticama regulisana je *EU Direktivom 2004/107/EC* prema kojoj je dat limit na godišnjem nivou od 6 ng/m³ arsena. Limit arsena kao i drugih pojedinih materija u PM_{2.5} česticama još uvek nije uspostavljen. Prema *WHO (2000)* ne može se preporučiti siguran nivo za inhalirani arsen zbog njegovog kancerogenog potencijala. Takođe, veoma je bitan vremenski period izlaganja. Kratkotrajno izlaganje visokim koncentracijama arsena opasnije je od dugoročnog izlaganja niskim koncentracijama (*Lubin et al., 2008*).

Mnoge epidemiološke studije na ljudima koji žive u blizini topionica bakra pružile su dokaze o hroničnim efektima nastalim usled udisanja arsenom kontaminiranog vazduha. Tu se ubrajaju bolesti respiratornog sistema, vaskularne bolesti, hipertenzija, dijabetes, kožne lezije, neurološke i kardiovaskularne bolesti (*Mandal and Suzuki, 2002; Yoshikawa et al., 2008; Ciarroca et al., 2012*).

Važeću vrednost jedinice inhalacionog rizika (IUR) za arsen od 4.3×10^{-3} (µg/m³)⁻¹ uspostavila je US EPA za sopstveni Integrisani informacioni sistem rizika (IRIS) još 1984. god. (*US EPA, 2003*). Vrednost predstavlja geometrijsku sredinu izračunatih vrednosti jedinice inhalacionih rizika koje su dobijene u studijama (*Brown i Chu, 1983; Higgins et al., 1982; Lee-Feldstein 1983; Enterline i March, 1980, 1982*) koje su se bavile ispitivanjem pojave raka pluća usled izlaganja arsenu radnika topionica Anaconda, u Montani i Tacoma u Vašingtonu.

Pored toga, California Air Resources Board (*CARB*) (*1990*), Komisija za kvalitet životne sredine u Teksasu (*TCEQ*) (*Eraguntla et al., 2012*), kao i Holandski odbor za zaštitu na radu (*DECOS*) (*2012*), sprovedi su dodatne analize i ustanovili sopstvene vrednosti jedinice inhalacionog rizika za arsen. Dobijene su niže vrednosti, manje restriktivne, za jedinicu inhalacionog rizika za arsen u odnosu na važeću. Različit pristup, kao i primena različitih metodologija, dovela je do toga da se rezultati ovih triju agencija za IUR arsena razlikuju više od 20 puta.

Mnoge studije dovode u vezu nastanak raka pluća sa izlaganjem vazduhu koji sadrži arsen (*Lubin et al., 2000; Bessö et al., 2003*). Jedna od svakako najopsežnijih

studija za kvantitativnu procenu rizika nastanka raka pluća usled izloženosti arsenu inhalacionim putem, je tzv. Takoma studija *Enterline P.E. et al.* iz 1995. godine koja je upotpunjena prethodnim podacima do 1986. god, a obuhvata najduži vremenski period praćenja, koristeći biološke uzorke (uzorci “humane populacije“) u proceni izloženosti. Praćenje sadržaja arsena u vazduhu započelo je 1938. god., a deset godina kasnije i kumulativno praćenje sadržaja arsena u urinu radnika topionice (izraženu kao $\mu\text{g/L}$ As po godini). Ništa manje značajna je i Anakonda studija sprovedena na preko 8000 radnika topionice bakra Montana.

Lungstrom et al. (2006) su, u studiji koja je obuhvatila 3979 radnika topionice, kao faktore rizika za razvoj raka pluća identifikovali kumulativno izlaganje arsenu i pušenje. Takođe, nisu ustanovili da izlaganje olovu predstavlja rizik za razvoj raka pluća. Ispitivanje stope smrtnosti usled raka pluća 1462 bivših radnika topionice kalaja u Velikoj Britaniji u odnosu na kontrolnu grupu pokazuje da je statistički značajna (*Binks K., 2005*).

Atmosferski arsen pretežno je antropogenog porekla, najčešće se vezuje za rad topionica bakra i cinka, toplana i otpadnih jalovišta. Prema *Matschulatt i autorima (2000)* godišnje u atmosferu najviše arsena dospeva iz topionica bakra, 12800 t, oko 2 puta manje tokom procesa sagorevanja uglja, oko 6 puta manje iz topionica cinka, i znatno manje, 60 t, iz železara.

Studija u okviru koje je monitoring vazduha sproveden u neposrednoj blizini drugog po veličini (po godišnjoj proizvodnji bakra) rudnika bakra u Evropi, u Huelvi, Španija, pokazuje da je 85 % ukupnog arsena skoncentrisano u $\text{PM}_{2.5}$ frakciji (*Fernandez-Camacho et al., 2010*). U većini sprovedenih studija došlo se do istog zaključka tj. da se arsen vezuje za $\text{PM}_{2.5}$ čestice (*Natusch and Wallace, 1977; Sanchez-Rodas et al., 2012; Garcia-Aleix et al., 2014*). Međutim, ima i onih studija koje pokazuju drugačije rezultate. Jedna od njih je studija sprovedena u blizini jednog od najvećih rudnika bakra u svetu, Tahoma, USA, prema kojoj $\text{PM}_{2.5}$ frakcija sadrži svega 37 % od ukupnog arsena u PM_{10} frakciji (*Polissar et al., 1990*).

Navedena istraživanja jasno pokazuju da su ispitivanja svakog lokaliteta ponaosob značajna iz razloga lokalnih specifičnosti.

Veliki broj sprovedenih studija pokazuje da je koncentracija arsena najviša u neposrednoj blizini topionica i da opada sa povećanjem razdaljine (*Newhook, 2003*). Međutim, emisija iz topionice može da ima uticaja i na udaljena područja (*Chen et al., 2012*). Efekat transporta zagađenja na što veće razdaljine od topionice još je izraženiji kod finih i ultrafinih čestica (*Fernandez-Camacho et al., 2012*).

Atmosferski arsen javlja se u dva oksidaciona stanja, trovalentnom i petovalentnom. Studije pokazuju da je petovalentna forma dominantnija (*Ferguson et al., 1972*) dok je trovalentna mobilnija i 25-60 puta toksičnija (*Korte et al., 1991*). Trovalentni arsen javlja se samo u prisustvu redukcionog agensa, a to svakako može biti SO₂ (*Eatough et al., 1982*). Postoje dokazi da SO₂ povećava kancerogenost arsena (*Krishnan i Brodeur, 1991*).

Imajući u vidu toksičnost trovalentnog arsena, jedan od zadataka budućeg rada, mogao bi biti da studije monitoringa vazduha pored detektovanja i određivanja sadržaja ukupnog arsena uključe metode za određivanje ovih dveju formi ponaosob.

Nedavna izloženost neorganskom arsenu (u proteklih 24-48 h) najčešće se proverava merenjem koncentracije arsena u urinu, dok se za određivanje sadržaja arsena u noktima i kosi koristi za detekciju visokih sadržaja arsena kojima je osoba bila izložena u dužem vremenskom periodu, u periodu od 6-12 meseci (*ATSDR, 2007*).

Studije pokazuju da hronična izloženost malim dozama arsena može da dovede do nastanka kancera (*Hayes, 1997; Roy i Saha, 2002; IARC, 2009*). Svetska zdravstvena organizacija dala je vrednost za rizik nastanka kancera od 1.5×10^{-3} usled konstantne izloženosti koncentraciji arsena od 1 µg/m³ tokom životnog veka (*WHO, 2000*).

Na osnovu izveštaja *Registra za rak u centralnoj Srbiji* iz 2012. god. Borski region se nalazi na 3. mestu prema stopi nastanka raka pluća (stopa od 137.7) na 100.000 stanovnika prema vodećim lokalitetima i okruzima, za muškarce u centralnoj Srbiji, 2010. godine.

Prema našim saznanjima, iako je poznato da PM_{2.5} čestice lakše i dublje prodiru u respiratorni sistem, kao i da arsen u većem procentu ide pridružen sa finijom frakcijom čestica, pre ove studije nisu postojali podaci o sadržaju arsena u PM_{2.5} česticama u blizini topionica bakra i drugih industrijskih postrojenja u našoj zemlji.

3. METODOLOGIJA RADA

3.1 Izbor mernog mesta

Svi uzorci respirabilnih čestica (PM_{10} i $PM_{2.5}$), spoljašnji i unutrašnji, sakupljeni su sa jednog mernog mesta, u obdaništu "Boško Buha" u Boru, koje se nalazi na udaljenosti od svega 650 m severoistočno od rudarsko-topioničkog kompleksa RTB Bor (slika 6). Obdanište je dvospratna zgrada koja se nalazi na samoj raskrsnici ulica "3. oktobar" i "Boško Buha", u blizini stambenog naselja sa daljinskim centralnim grejanjem sa severne i zapadne strane, i privatnih stambenih jedinica sa individualnim grejanjem sa istočne i južne strane.



Slika 6 - Lokacija mernog mesta obdaništa u odnosu na RTB kompleks

Merno mesto je izabrano iz razloga što se nalazi u neposrednoj blizini industrijskog kompleksa i prostire se u pravcu dominantnog (preovlađujućeg) vetra. Pored toga, sa ciljem ispitivanja kvaliteta vazduha u neposrednoj blizini inustrijskog kompleksa, kao i procene uticaja na zdravlje gradske populacije, a imajući na umu da su deca najosetljivija grupacija, izabrano je obdanište za praćenje aerozagadenja unutrašnjeg prostora.

U periodu trajanja kampanje brojno stanje dece koja su pohađala obdanište "Boško Buha" iznosilo je 209.

3.2 Vreme trajanja kampanje

Kampanja je započela 25.09.2009. godine, a završena 29.07.2010. godine. U tom periodu sakupljeno je ukupno po 416 validnih filtera, za obe frakcije (PM₁₀ i PM_{2.5}), kako spolja, tako i unutra, po 104 filtera.

Radi praćenja sezonskih varijacija koncentracija i sastava respirabilnih čestica uzorkovanih u unutrašnjem prostoru i ambijentalnom vazduhu, posebno su obrađeni rezultati za period **negrejne i grejne** sezone. Period kampanje u negrejnoj sezoni (u daljem tekstu **NS**) obuhvata 58 dana. U NS uzorci su sakupljeni u periodu od 25.09. do 14.10.2009. i od 22.06. do 29.07.2010. godine. Tokom kampanje u grejnoj sezoni (u daljem tekstu **GS**), koja je trajala 46 dana, uzorkovanje je vršeno u periodu od 15.10. do 08.11.2009. i od 20.01. do 09.02.2010. godine.

Dodatno, vršena je obrada rezultata prema podacima za period kada je **rad u topionici bio u prekidu** (u daljem tekstu **TNR**), kao i kada je **topionica radila** (u daljem tekstu **TR**). Period TNR nije česta pojava, iskorišćena je ta okolnost za utvrđivanje u kojoj meri aktivnosti u topionici utiču na nivo aerozagađenja u Boru. Topionica je radila 61 dan od ukupno 104 dana trajanja kampanje (58.7%) tokom perioda od 16.10. do 05.11.2009.; od 29.01. do 09.02.2010.; od 22.06. do 02.07.2010.; i od 13.07. do 29.07.2010. godine. Topionica nije radila u toku 43 dana od ukupno 104 dana trajanja kampanje (41.3%), i to u vremenskom intervalu od 25.09. do 15.10.2009.; od 06.11. do 08.11.2009.; od 20.01. do 28.01.2010. i od 03.07. do 12.07.2010. godine.

Tokom NS topionica nije radila 30 dana što iznosi 51.7%, dok je približno isti broj dana (28 dana) radila (48.3%). Odnos dana kada je topionica radila i kada nije tokom GS je nešto neravnomerniji. Tokom 46 dana GS topionica je radila 33 dana (71.7%), a preostalih 13 dana (28.3 %) nije.

3.3 Uzorkovanje respirabilnih čestica frakcija PM₁₀ i PM_{2.5}

Uzorkovanje respirabilnih čestica vršeno je upotrebom četiri referentna uzorkivača tipa Sven/Leckel, model LVS3. Uzorkivači LVS3 sa protokom od 2.3 m³/h bili su opremljeni glavama za uzorkovanje PM₁₀ i PM_{2.5} čestica. Izgled mernog mesta unutar obdaništa sa postavljenim referentnim uzorkivačima dat je na slici 7.



Slika 7 - Izgled mernog mesta unutar obdaništa (trpezarija)

Uzorkovanje je sprovedeno u skladu sa standardom *SRPS EN 12341, 2008* za uzorkovanje PM₁₀ frakcije, i *SRPS EN 14907, 2008* za uzorkovanje PM_{2.5} frakcije.

Tokom trajanja kampanje vršeno je 24h uzorkovanje svakoga dana (radni dani + dani vikenda, svih 7 dana u nedelji). Filteri (slika 8) su postavljeni uvek u isto vreme, u 9h pre podne, a skidani narednog dana u isto vreme. Izuzetak je uzorkovanje respirabilnih čestica 26.09.2009. godine kada su usled nestanka struje pumpe uzorkivača radile 21h.

Shodno zahtevu koji propisuje *EU Direktiva 2008/50/EC* na svakih 20 % uzoraka upotrebljen je najmanje jedan field blank.

Pre početka kampanje svi referentni uzorkivači su kalibrisani, a provera njihovog rada vršena je svakodnevno. Dva uzorkivača sa glavama za uzorkovanje PM₁₀ i PM_{2.5} čestica postavljeni su uporedo u prizemlju, u uglu trpezarije, u visini zone udisanja, na rastojanju od približno 0.2 m od zida. Sa druge strane zida, na terasi, na identičan način postavljena su dva PM₁₀ i PM_{2.5} uzorkivača za prikupljanje respirabilnih čestica iz ambijentalnog vazduha izvan obdaništa.



Slika 8 - Izgled izloženih filtera

Za uzorkovanje respirabilnih čestica korišćeni su kvarcni filteri, Whatman QM-A, prečnika 47 mm. Svaki filter smešten je u poseban plastičan nosač kao što je prikazano na slici 8 u kojima su čuvani sve vreme osim kada su postavljeni na uzorkivače respirabilnih čestica. Tokom rada sa filterima se rukovalo pažljivo, u skladu sa propisanim preporukama. Svi filteri kod kojih je primećena neka vrsta oštećenja odbačeni su.

Radi osiguranja kvaliteta u toku procesa merenja i rukovanja sa filterima korišćene su dve vrste nula uzorka. Iz svake kutije nasumice je izabran filter koji je meren 5 dana uzastopno. Ovom tz. laboratorijskom nulom testira se postojanost filtera pod kontrolisanim uslovima merenja, i ukoliko uzastopna merenja ne odstupaju više od 15 µg ne otvara se nova kutija. Field nula (Terenska nula) se koristi za procenu

eventualne kontaminacije nastale tokom procesa stavljanja, skidanja i transporta filtera. Terenska nula je filter koji je kao i svi drugi smešten u svom držaču, koji se iznosi na teren, stavlja u umetak uzorkivača pri čemu se pumpa ne uključuje, drži 15-tak minuta, skida sa umetka, vraća u svoj držač, vraća u laboratoriju pri čemu podleže postupku kondicioniranja kao i svi ostali filteri. Za razliku od terenske nule laboratorijska nula nakon premeravanja praznih filtera ostaje u laboratoriji radi procene uslova tokom merenja.

Pored referentnih uzorkivača, 21 dan tokom trajanja kampanje, merenja PM u unutrašnjem prostoru vršena su i prenosnim analizatorom tipa Turnkey Osiris. Pomoću ovog analizatora dobijene su srednje satne vrednosti za masene koncentracije PM. Na osnovu srednje satnih vrednosti koncentracija PM izračunate su i srednje dnevne vrednosti koncentracija i izvršeno je upoređivanje masene koncentracije respirabilnih čestica dobijenih Osirisom sa vrednostima dobijenim gravimetrijskom analizom.

3.4 Meterološki parametri i uslovi pod kojima je vršeno uzorkovanje

Tokom čitavog perioda trajanja kampanje prozori su bili uglavnom zatvoreni, u trpezariji se nije pušilo, prostorija je prirodno ventilirana. Frekvencija dece bila je najveća tokom perioda obeda, za vreme doručka, od 08-09 h i ručka 11-12 h. U proseku, tokom obeda, broj dece koja boravi u trpezariji kretao se oko 40.

Na oko 200 m od obdaništa, u parku, nalazi se automatska merna stanica (AMS Park) koja je deo mreže za sistematsko praćenje kvaliteta vazduha u Boru sa ciljem prikupljanja podataka o osnovnim i specifičnim zagađujućim materijama radi istraživanja uticaja kvaliteta vazduha na zdravlje ljudi, klimu i šumske ekosisteme, kao i preuzimanja odgovarajućih preventivnih mera. AMS Park jedna je od četiri AMS koje postoje u Boru (preostale tri su Jugopetrol, Brezonik i Institut IRM) na kojoj se automatski mere koncentracije SO₂. Na AMS Institut IRM meri se koncentracija azotovih oksidi, CO, O₃. U vreme trajanja kampanje na AMS Park merene su i koncentracije PM ([SEPA, 2011](#)).

Određivanje masenih koncentracija respirabilnih čestica na AMS Park vrši se kontinualno uređajem GRIMM EDM 180 Aerosol Spectrometer. Uređaj radi po principu detektovanja rasejane svetlosti sa čestica prisutnih u ambijentalnom vazduhu.

Ova metoda nije referentna kao gravimetrijske metode (*SRPS EN 12341, 2008; SRPS EN 14907, 2008*) ali je potvrđena ekvivalentnost sa istim (*SEPA, 2011; Tasić et al., 2012*).

Metoda ultraljubičaste fluorescencije (*SRPS EN 14212:2013/AC:2015*) je referentna metoda koju koristi gas analizator SO₂ TELEDYNE API Model 100E za merenje masene koncentracije SO₂ (*SEPA, 2011*).

Meterološki podaci o temperaturi (°C), relativnoj vlažnosti (%), vazдушnom pritisku (mbar), pravcu prostiranja vetrova (°) i brzini prostiranja vetra (m/s) za period trajanja kampanje preuzeti su sa AMS Park. Takođe, preuzete su i vrednosti za masene koncentracije respirabilnih čestica (PM₁₀, PM_{2.5} i PM₁) i SO₂.

3.5 Gravimetrijsko određivanje respirabilnih čestica frakcija PM₁₀ i PM_{2.5}

Masena koncentracija respirabilnih čestica u vazduhu određivana je u skladu sa standardnom procedurom *SOP MDL-055 (2003)*. Procedura se bazira na gravimetrijskom određivanju, meri se masa uzorkovanih čestica na filterima (PM₁₀ i PM_{2.5}) u gramima. Masa uzorkovanih respirabilnih čestica dobija se iz razlike masa filtera sa uzorkom (izloženog filtera) i praznog filtera prema jednačini (6):

$$\Delta m = m_{\text{pun}} - m_{\text{prazan}} \quad (6)$$

gde je:

m_{pun} - masa u gramima filtera sa uzorkom

m_{prazan} - masa u gramima praznog filtera.

Dalje se koncentracija respirabilnih čestica izražava u jedinicama $\mu\text{g}/\text{m}^3$ prema jednačini:

$$\text{PM } (\mu\text{g}/\text{m}^3) = \Delta m \times 10^6/V \quad (7)$$

gde je:

Δm - masa depozita tokom perioda 24 h uzorkovanja

V - zapremina u m^3 uzorkovanog vazduha tokom perioda 24 h uzorkovanja.

Pre nego se pribeglo postupku merenja i kondicioniranja kvarcni filteri su prethodno žareni 3 h na temperaturi od 900 °C radi uklanjanja svih organskih nečistoća. U sobi za merenje mase filtera vladaju strogo kontrolisani uslovi, temperatura je u opsegu 20 ± 1 °C, a relativna vlažnost 50 ± 5 %. Pod ovako kontrolisanim uslovima vrši se kondicioniranje praznih i izloženih filtera pre svakog merenja. Filteri stoje u otvorenim plastičnim nosačima 48 h pod strogo kontrolisanim uslovima i tek nakon toga sledi njihovo merenje. Za vreme kondicioniranja filteri ne smeju biti postavljeni u zoni protoka i vibracija vazduha usled rada aparata za kontrolu temperature i vlažnosti.

Merenje mase praznih i izloženih filtera vršeno je na analitičkoj vagi Mettler Toledo AE 240 sa tačnošću od 0.01 mg. Svaki pojedinačni filter, prazan ili izložen, meren je tri puta, tako da finalna masa filtera predstavlja srednju vrednost od tri merenja.

Vaga se interno automatski kalibriše odmah nakon uključivanja. Pored interne vrši se i eksterna kalibracija upotrebom sertifikovanih standardnih tegova mase 100 mg i 200 mg (standardi ASTM Class 1 kategorije sa stepenom tolerancije od 0.025 mg). Eksterna kalibracija je vršena pre svake serije merenja bilo praznih ili izloženih filtera. Površine oko vage su čišćene alkoholom.

Prilikom merenja filtera korišćene su rukavice bez talka da bi se izbegla moguća kontaminacija i rukovalo se isključivo pincetom. Svaki filter je pre vraćanja u svoj plastični nosač proveren i ukoliko je primećena bilo kakva anomalija (oštećen, fali mu deo, napukao i sl.) isti je odbačen. Nakon završetka gravimetrijskog merenja filteri se čuvaju u frižideru na temperaturi od 4 °C do daljnje upotrebe (pripreme za hemijsku analizu).

Procedura za kontrolu kvaliteta procesa kondicioniranja i merenja filtera, pored eksterne kalibracije sa sertifikovanim standardnim tegovima, sastoji se i u merenju masa slučajno izabranih laboratorijskih filtera.

3.6 Priprema filtera za hemijsku analizu

Nakon završenog gravimetrijskog merenja izloženih filtera izvršeno je deljenje filtera na dva jednaka dela (površina približno 6 cm³). Jedna polovina filtera je korišćena za analizu katjona i anjona, a druga polovina za hemijsku analizu elemenata.

Rastvaranje depozita na izloženom filteru vršeno je metodom mikrotalasne digestije u skladu sa standardnom procedurom *CEN/TC 264 N 799 (2006)*. Pri tome su korišćene hemikalije Merck visokog stepena čistoće (ultra pure grade) i bidestilovana voda (MiliQ, 18.2 MΩ). U prethodno očišćene teflonske posude od 100 mL u mikrotalasnoj peći (temperaturni program u trajanju od 10 min na 200 °C) stavljeni su seckanjem usitnjeni delovi izloženih filtera i preliveni sa 3 mL 65 % HNO₃ i 2 mL 30 % H₂O₂. Vodeći računa o tome da svi delovi filtera budu potopljeni u kiselinski rastvor ostavljeno je da se reakcija na hladno odvija 15 min iz razloga što reakcija zna da bude burna (u zavisnosti od sastava filtera). Nakon toga, teflonske posude su zatvorene, smeštene u rotor mikrotalasne peći i pokrenut je temperaturni program.

Upotrebom mikrotalasne peći, model Milestone Ethos sa 12 kiveta (slika 9), vršeno je mikrotalasno razaranje uzoraka respirabilnih čestica u dvostepenom temperaturnom programu (1. stepen u trajanju od 10 min do postizanja temperature od 200 °C, i 2. stepen još 20 min nakon dostizanja temperature od 200 °C). Po završetku rastvaranja, teflonske posude su izvađene iz peći, u svaku je dodato po 5 mL bidestilovane vode, prebačen je sadržaj posude u normalne sudove od 25 mL, teflonske posude su isprane tri puta bidestilovanom vodom, a ostaci filtera su odbačeni.

Obavezna je upotreba rukavica, zaštitnih naočara i zaštitnog odela pri radu sa sistemom za mikrotalasnu digestiju. Nakon završetka rada posude se mikrotalasno čiste nakon čega su spremne za naredni set uzoraka. Sa svakim setom uzoraka analizirana je po jedna nula reagenasa i jedna laboratorijska nula (prazan kvarcni filter sa reagensima koji se koriste pri digestiji uzoraka), a sa svakim drugim setom i jedna terenska nula. Pored toga, pod istim uslovima je mikrotalasno razaran uzorak sertifikovanog referentnog materijala NIST 1648a radi sprovođenja procedure kvaliteta hemijske analize respirabilnih čestica.



Slika 9 - Mikrotalasna peć Milestone Ethos

3.7 Hemijska analiza elemenata ICP AES tehnikom i jonskih vrsta jonskom hromatografijom

Tehnikom atomske emisije spektrometrije sa induktivno kuplovanom (ICP AES) plazmom određene su koncentracije elemenata prisutnih u sakupljenom depozitu na kvarcnim filterima. U uzorcima u kojima je koncentracija As i Cd bila ispod detekcionog limita ICP AES tehnike ova dva elementa su dalje analizirani upotrebom GF AAS tehnike (atomska absorpciona spektrometrija sa grafitnom kivetom). Preliminarna ICP AES analiza, koja je obuhvatila po 21 uzorak PM₁₀ i PM_{2.5}, pokazala je da su u ispitivanim frakcijama od ukupno 50 analiziranih elemenata u više od 70% uzoraka detektovana 23 hemijska elementa.

Dalja hemijska analiza svedena je na sledeće hemijske elemente: Ag, Al, As, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, S, Sb, Se, Sn, Sr, Ti i Zn. Vrednosti koncentracija elemenata datih u $\mu\text{g/mL}$ i ng/mL pomnožene su sa vrednošću zapremine kompletiranog uzorka (u konkretnom slučaju $V=25 \text{ mL}$), potom podeljene sa vrednošću protoka vazduha (približno oko 55 m^3 , tačne vrednosti beležene su svaki dan, za svaku pojedinačnu frakciju, spolja i unutra) tokom 24h uzorkovanja, i izražene u $\mu\text{g/m}^3$ i ng/m^3 .

Sva merenja koncentracija odabranih elemenata izvedena su na SPECTRO CIROS^{CCD} optičkom emisionom spektrometru sa induktivno kuplovanom plazmom, prikazanom na slici 10.

ICP AES uređaj je simultani spektrometar sa radijalno postavljenom plazmom, Paschen-Runge optičkim sistemom, free-running plazmom na 27.12 MHz i sa 22 linearno postavljena CCD detektora na Rolandovom krugu. Ovim uređajem pokrivena je spektralna oblast od 125-770 nm. Čitav spektar uzoraka se dobija za 3s. Za uvođenje uzoraka korišćen je raspršivač sa unakrsnim protokom i Skotova komora za raspršivanje. Radni parametri, kao što su, protoci gasova, pozicioniranje baklje, primenjena snaga i dr., kontrolisani su i menjani pomoću softverskog paketa Smart analyzer vision.



Slika 10 – Atomski emisioni spektrometar sa induktivno kuplovanom plazmom (ICP AES), model Spectro ciros vision

Izbor radnih parametara tokom snimanja hemijskih elemenata zastupljenih u respirabilnim česticama na Spectro ciros vision ICP AES uređaju dat je u tabeli 3, a pregled korišćenih talasnih dužina, postignutih detekcionih limita (DL) i izračunate vrednosti za proširenu mernu nesigurnost date su u tabeli 4. Izbor talasnih dužina

izvršen je prema preporuci *Nölte (2003)* za analizu uzoraka iz životne sredine, kao i prema preporukama proizvođača (*Spectro ICP report Nr. ICP-32, 2001*).

3.8 Kontrola kvaliteta hemijskih analiza

Kontrola kvaliteta rezultata izvršena je procenom njihove tačnosti, preciznosti, određivanjem detekcionog limita, analizom blank uzoraka i izračunavanjem recovery testa. Izračunata je i proširena merna nesigurnost (factor pokrivenosti $k=2$) na 95% nivou poverenja za svaki analizirani element u respirabilnim česticama prema *ISO/IEC Guide 98-1 (2008)*.

Tabela 3 – Izbor radnih parametara na ICP AES uređaju korišćenih tokom snimanja respirabilnih čestica

Snaga	1450 W
Protok gasa za hlađenje	12.00 L/min
Protok pomoćnog gasa	0.80 L/min
Protok nosećeg gasa	0.80 L/min
Baklja	kvarcna, 2.0 mm injector tube
Raspršivač	Raspršivač sa unakrsnim protokom
Brzina usisavanja uzorka	2 ml/min

Preciznost i tačnost ICP AES metode kojom je analiziran sadržaj navedenih hemijskih elemenata proverena je analizom sertifikovanog referentnog materijala CRM NIST 1648a – urban particulate matter (*NIST, Gaithersburg, MD, USA*). Dobijene vrednosti za sadržaj prisutnih elemenata u CRM-u date su u tabeli 4. U tabeli je prikazana srednja vrednost svih izmerenih CRM vrednosti dobijenih tokom analize frakcija respirabilnih čestica.

Kao mera preciznosti uzeta je relativna standardna devijacija (% RSD) između ponovljenih merenja. Preciznost rezultata za PM₁₀ čestice je u opsegu od 0.04% do 2.05%. Nešto bolja preciznost (0.01%-1.56%) za većinu elemenata postignuta je za PM_{2.5} čestice, verovatno zbog većeg udela elemenata u tragovima u ovoj frakciji.

Tabela 4 – Izbor korišćenih talasnih dužina, postignutih detekcionih limita i izračunate proširene merne nesigurnosti ($k=2$) na ICP AES uređaju tokom snimanja PM čestica

Hem. element	Talasna dužina [nm]	Limit detekcije (3σ) [mg/L]	Limit detekcije (3σ) [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Merna nesigurnost ($k=2$) [%]
Ag	328.068	0.00238	0.00108	± 11.24
Al	396.152	0.0145	0.0066	± 10.68
As	189.042	0.0022	0.001	± 7.91
Ca	315.887	0.0223	0.01014	± 17.04
Cd	228.802	0.00023	0.0001	± 8.34
Co	228.616	0.00482	0.00219	± 5.98
Cr	267.716	0.00491	0.00223	± 17.51
Cu	324.754	0.00318	0.00145	± 4.81
Fe	259.941	0.00265	0.00120	± 11.33
K	766.491	0.0147	0.00668	± 5.77
Mg	285.213	0.00121	0.00055	± 8.40
Mn	257.611	0.00131	0.00060	± 13.28
Mo	202.095	0.0126	0.00573	± 11.33
Na	589.592	0.00846	0.00385	± 3.82
Ni	231.604	0.00762	0.00346	± 12.53
Pb	220.353	0.0295	0.01341	± 10.50
S	182.037	0.0459	0.02086	± 2.76
Sb	217.581	0.0127	0.00577	± 12.28
Se	196.090	0.0408	0.01855	± 14.64
Sn	189.927	0.00814	0.01791	± 11.07
Sr	407.771	0.0117	0.00532	± 33.94
Ti	334.941	0.00246	0.00112	± 9.83
Zn	206.200	0.00137	0.00062	± 11.98

Dodatno, zbog specifičnosti depozita PM_{10} i $\text{PM}_{2.5}$ čestica sakupljenog u industrijskoj zoni grada Bora, a radi utvrđivanja uticaja osnove uzorka na sadržaj

detektovanih elemenata, u alikvot uzorka PM čestica je dodata poznata koncentracija analiziranih elemenata (spajkovan uzorak), i tako kompletiran uzorak ponovo snimljen.

Na osnovu rezultata snimanja izračunata je vrednost recovery testa za svaki element. Vrednosti dodatih koncentracija elemenata iznosile su 50-100% u odnosu na vrednost dobijenu prethodnim snimanjem uzoraka bez dodatka poznate koncentracije. Rezultati recovery testa prikazani su u tabeli 6.

Tabela 5 – Uporedni prikaz sertifikovanih i izmerenih vrednosti za sadržaj hemijskih elemenata u CRM-u NIST 1648a

Hem. element [mg/kg]	CRM vrednost ± merna nesigurnost (k=2)	Izmerena vrednost ± std. devijacija
As	115.5 ± 3.9	115.0 ± 12.3
Cd	73.7 ± 2.3	72.6 ± 11.0
Cr	402 ± 13	391 ± 35
Cu	610 ± 70	668 ± 58
Mn	790 ± 44	757 ± 33
Na	4240 ± 60	4279 ± 275
Ni	81.1 ± 6.8	77.3 ± 19.0
Sb	45.4 ± 1.4	44.3 ± 15.4
Sr	215 ± 17	219 ± 28
Ti	4021 ± 86	3942 ± 154
Zn	4800 ± 270	4905 ± 303

Izmerene vrednosti za sadržaj hemijskih elemenata u CRM NIST 1648a nalaze se u dozvoljenim granicama. Rezultati recovery testa kreću se u intervalu od 87.8% do 114.6%, odstupanja se nalaze u opsegu ± 15% od prave vrednosti, na osnovu čega je zaključeno da metoda nije opterećena greškom usled matriks efekta.

Tabela 6 – Rezultati recovery testa za spajkovan uzorak PM₁₀ čestica

Hem. element	Izmerena vrednost [mg/kg]	Recovery test [%]
Ag	11.8	107.4
Al	256.6	97.8
As	139.8	100.3
Ca	1875.2	114.4
Cd	3.9	101.2
Co	7.1	97.3
Cr	27.9	87.8
Cu	204.8	109.8
Fe	939.0	104.5
K	1021.3	106.6
Mg	1547.7	104.4
Mn	882.5	100.9
Mo	54.3	93.8
Na	364.6	114.6
Ni	10.4	95.6
Pb	177.3	96.1
S	2425.5	100.3
Sb	8.7	90.5
Se	9.6	92.1
Sn	14.4	88.7
Sr	15.5	99.3
Ti	20.1	94.4
Zn	65.5	103.2

3.9 Emisija SO₂ gasa

Sistematski monitoring kvaliteta vazduha u Boru sprovodi se još od 1976. godine. Tokom 2003. godine instalirane su dve automatske merne stanice (Park i Jugopetrol) kojima se prati kvalitet vazduha u gradu Boru. Kasnije su instalirane još dve automatske merne stanice, Brezonik (2007. god.) i Institut (2009. god.), tako da ih je sada ukupno četiri na teritoriji opštine Bor. Merna stanica Park (slika 11) najbliže je merno mesto Rudarsko-topioničarskom basenu Bor, udaljeno je svega 650 m jugozapadno od dimnjaka topionice i direktno je izloženo aerozagađenju iz topionice bakra kada duvaju istočni vetrovi. Svi podaci koji su korišćeni u ovom radu (meterološki parametri i koncentracija SO₂ gasa) preuzeti su sa ove merne stanice.



Slika 11 – Automatska merna stanica Gradski Park (urbano-industrijska) na lokaciji
44°05'52.96'' N 22°05'30.25''E

Shodno Uredbi o uslovima za monitoring i zahtevima kvaliteta vazduha (*"Sl. Glasnik RS"*, br. 11/2010, 75/2010 i 63/2013) u tabeli 7 date su granične vrednosti za koncentraciju SO₂.

Tabela 7 - Granične vrednosti koncentracije SO₂ – zaštita zdravlja ljudi

µg/m ³	Period	Granična vrednost	Ne sme biti prekoračena više od X puta	
	merenja		u godini	
SO ₂	1 h	350	24	500
	1 dan	125	3	-
	1 godina	50	-	-

U *godišnjem izveštaju o stanju kvaliteta vazduha u Republici Srbiji za 2010. god. (SEPA, 2011)* navodi se da RTB Bor, pored termoelektrana ("Nikola Tesla A" i "Nikola Tesla B") u Obrenovcu i termoelektrana ("Kostolac B" i "Kostolac A") i kopova u Kostolcu predstavlja najveći izvor ovog zagađivača u Srbiji. Procenjeno je da RTB Bor zajedno sa Toplanom Bor emituje više od 93% od ukupnih emisija SO_x/SO₂. Samo tokom 2010. god. emitovano je 85017 t SO_x/SO₂ gasova iz stacionarnih izvora u Boru.

Od ukupno 82.4% prikupljenih i obrađenih rezultata tokom 2010. god. za sadržaj SO₂ u vazduhu sa mernog mesta Park, statistička obrada satnih vrednosti dala je srednju godišnju vrednost od 174 µg/m³ SO₂ (3.5 puta viša u odnosu na godišnju graničnu vrednost). Maksimalno zabeležena vrednost iznosila je 4929.6 što je 14 puta više u odnosu na satnu graničnu vrednost. Dnevne granične vrednosti od 125 µg/m³ tokom 2010. god. prekoračene su na mernom mestu Park čak 111 dana što iznosi 36.9% od ukupnog broja merenja.

Na osnovu podataka za sadržaj SO₂, navedenih u *godišnjem izveštaju o stanju kvaliteta vazduha u Republici Srbiji za 2010. god., (SEPA, 2011)* uticaj SO₂ je više nego očigledan, u Boru su zabeležene najviše srednje godišnje, 24h-ovne i satne vrednosti, kvalitet vazduha ocenjen je kao prekomerno zagađen i uvršten u III kategoriju.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1 Rezultati gravimetrijske analize respirabilnih čestica frakcija PM₁₀ i PM_{2.5}

Srednje vrednosti masenih koncentracija respirabilnih PM₁₀ i PM_{2.5} čestica, u ambijentalnom vazduhu (spolja) i unutrašnjem prostoru (unutra) obdaništa “Boško Buha” u Boru, tokom perioda negrejne i grejne sezone prikazan su u Tabeli 8.

Srednje masene koncentracije PM₁₀ i PM_{2.5} čestica iz spoljašnje sredine tokom negrejne sezone iznosile su 33.6 µg/m³ i 23.3 µg/m³ respektivno. Tokom perioda grejne sezone zabeležene su više vrednosti za obe frakcije, 53.5 µg/m³ za PM₁₀ frakciju i 39.9 µg/m³ za PM_{2.5} frakciju.

Maksimalna vrednost masene koncentracije PM₁₀ čestica izmerene spolja tokom negrejne sezone zabeležena je 26.07.2010. god, i iznosila je 77 µg/m³. Dan kasnije u odnosu na maksimalno zabeleženu vrednost za PM₁₀ čestice zabeležena je i maksimalna vrednost od 71.7 µg/m³ za čestice PM_{2.5} frakcije spolja. Minimalna vrednost za PM₁₀ čestice zabeležena tokom dana sa padavinama (kiša), tačnije 13.10.2009. god., iznosila je 5.6 µg/m³. Istog dana zabeležena je minimalna vrednost masene koncentracije čestica PM_{2.5} frakcije spolja (4.1 µg/m³).

Tokom grejne sezone, 09.02.2010. god. zabeležena je maksimalna (92.6 µg/m³), a 28.10.2009. god. minimalna (24.1 µg/m³) masena koncentracija PM₁₀ spolja. Maksimalna masena koncentracija PM_{2.5} čestica, koja je izmerena u ovom periodu, iznosila je 77.9 µg/m³ (27.01.2010. god.), a minimalna 10.5 µg/m³ (15.10.2009. god.)

Primenjen je Studentov t-test radi utvrđivanja značajnosti razlika aritmetičkih sredina dobijenih tokom perioda negrejne i grejne sezone, kao i značajnosti razlika aritmetičkih sredina dobijenih tokom perioda kada topionica nije radila i kada je radila. Studentov t-test je izračunat za obe frakcije.

Tabela 8 - Deskriptivna statistika za koncentracije čestica PM₁₀ i PM_{2.5} tokom negrejne i grejne sezone

	SPOLJA		UNUTRA		
	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}
NEGREJNA SEZONA	$\bar{x} \pm \sigma$	33.6 ± 16.6	23.3 ± 12.2	35.4 ± 14.7	24.6 ± 11.5
	Min	5.6	4.1	9.0	5.8
	Q1	19.0	13.5	23.4	16.7
	Medijana	29.7	20.9	32.1	21.6
	Q3	45.5	27.0	46.4	33.2
	Max	77.0	71.7	66.5	58.7
GREJNA SEZONA	$\bar{x} \pm \sigma$	53.5 ± 18.7	39.9 ± 16.9	51.0 ± 15.0	36.9 ± 9.2
	Min	24.1	10.5	26.5	22.1
	Q1	41.3	27.8	41.9	28.9
	Medijana	52.0	34.1	49.3	35.4
	Q3	65.2	53.8	60.3	42.1
	Max	92.6	77.9	86.7	56.0

Izračunata vrednost t-testa za set podataka za PM₁₀ čestice iz spoljašnje sredine tokom perioda negrejne i grejne sezone iznosi $t_{NS-GS}=5.06$. Kako je izračunata t_{NS-GS} vrednost od 5.06 veća od tabelarne granične vrednosti $t_{tab}=1.59$ za dati broj stepena slobode ($v_1=57$, $v_2=45$), za prag značajnosti od $p=0.05$, odbacuje se nulta i prihvata alternativna hipoteza sa greškom $p<0.05$ i sigurnošću $P>95\%$ na osnovu koje se razlika između srednjih vrednosti masene koncentracije PM₁₀ čestica iz spoljašnje sredine izmerenih tokom negrejne i grejne sezone smatra statistički značajnom. To je verovatno

posledica razlike u potrošnji fosilnih goriva, kao i u različitim meteorološkim uslovima, tokom ova dva perioda posmatranja.

Znatno više energenata (uglja) se troši tokom grejne sezone, masena koncentracija PM₁₀ čestica sakupljenih spolja, viša je tokom grejne sezone, te se na osnovu svega može zaključiti da je to razlog za veću količinu PM₁₀ čestica tokom grejne sezone. U radu *Tasića i autora (2010)* utvrđeno je povećanje PM₁₀ čestica za 10% tokom grejne sezone u Boru.

Rezultati t-testa za PM_{2.5} frakciju navode na identičan zaključak. Razlika aritmetičkih sredina za PM_{2.5} čestice iz spoljašnje sredine sakupljenih tokom negrejne i grejne sezone statistički je značajna na 95% nivou poverenja ($t_{NS-GS}=5.06 > t_{tab}=1.59$). Sve navodi na zaključak da je gradska toplana značajan dodatni izvor respirabilnih čestica tokom grejne sezone, da se prilikom procesa sagorevanja energenata emituje značajna količina respirabilnih čestica, pogotovu onih manjeg prečnika (PM_{2.5} frakcija).

Isti trend, sa manje izraženom razlikom, pokazuju i PM₁₀ i PM_{2.5} čestice iz unutrašnjeg prostora tokom perioda negrejne i grejne sezone. Obe vrednosti su više u odnosu na tabelarnu vrednost ($t_{tab}=1.59$) na osnovu čega se zaključuje da je razlika aritmetičkih sredina za obe frakcije unutar obdaništa statistički značajna na 95% nivou poverenja.

S obzirom na činjenicu da su za obe frakcije razlike aritmetičkih sredina tokom negrejne i grejne sezone statistički značajne, kako za one sakupljene iz spoljašnjeg sredine, tako i za one sakupljene u unutrašnjem prostoru, mišljenja smo da je jedan od izvora unutrašnjeg zagađenja infiltracija PM₁₀ frakcije, a posebno PM_{2.5} frakcije, iz spoljašnje sredine u unutrašnji prostor.

Srednje masene koncentracije za obe frakcije, sakupljenih iz spoljašnje sredine i unutar obdaništa, tokom perioda kada topionica nije radila i kada je radila date su u tabeli 9.

Izmerene srednje masene koncentracije PM₁₀ i PM_{2.5} čestica iz spoljašnje sredine tokom perioda kada topionica nije radila iznosile su 39.7 µg/m³ i 24.8 µg/m³, a za vreme rada topionice 44.2 µg/m³ i 32.1 µg/m³ respektivno.

Maksimalne zabeležene vrednosti masenih koncentracija za PM₁₀ i PM_{2.5} čestice tokom perioda kada topionica nije radila bile su 80.4 µg/m³ i 77.9 µg/m³, a minimalne 5.6 µg/m³ i 4.1 µg/m³, respektivno. Zabeležene ekstremne vrednosti (maksimum i minimum) tokom perioda rada topionice bile su: 92.6 µg/m³ i 15.4 µg/m³ za PM₁₀ frakciju, a 71.5 µg/m³ i 9.9 µg/m³, za PM_{2.5} frakciju.

Primenom Studentovog t-testa na set podataka za PM₁₀ frakciju spolja tokom perioda kada topionica nije radila i kada je radila ($v_1=42$, $v_2=60$, $t_{tab}=1.59$) dokazano je da razlike aritmetičkih sredina tokom posmatranih perioda nisu statistički značajne na 95% nivou poverenja ($t_{TNR-TR}=1.21 < t_{tab}=1.59$). Razlika aritmetičkih sredina nije statistički značajna ni za PM_{2.5} frakciju ($t_{TNR-TR}=0.97 < t_{tab}=1.59$). Na osnovu svega navedenog, nameće se zaključak da topionica nije dominantan izvor PM₁₀ i PM_{2.5} čestica u urbanoj sredini grada Bora.

Rezultati t-testa primenjeni na PM₁₀ i PM_{2.5} čestice unutar obdaništa tokom perioda kada topionica nije radila i kada je radila u skladu su sa rezultatima dobijenim za ove frakcije u spoljašnjoj sredini. Razlike aritmetičkih sredina nisu statistički značajne na 95% nivou poverenja (za PM₁₀ $t_{TNR-TR}=1.41 < t_{tab}=1.59$, a za PM_{2.5} $t_{TNR-TR}=1.28 < t_{tab}=1.59$).

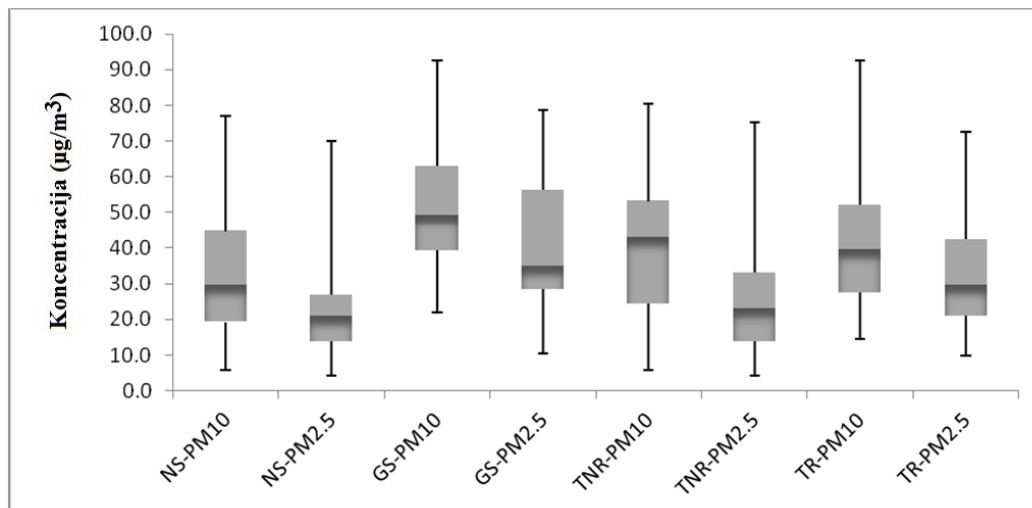
Na slici 12 i 13 dati su box plot grafici za obe frakcije tokom sva četiri perioda posmatranja. Upoređujući čitav period kampanje uočljive su najviše srednje vrednosti masenih koncentracija PM₁₀ i PM_{2.5} frakcije tokom perioda trajanja grejne sezone, kako spolja, tako i u unutrašnjem prostoru.

Srednja masena koncentracija PM₁₀ frakcije tokom GS viša je za 52.1% u odnosu na NS, za 25.3% u odnosu na TNR, i za 22.3% u odnosu na TR. Razlika je još veća kod fine frakcije, srednja masena koncentracija PM_{2.5} frakcije od 42.4 µg/m³ tokom GS veća je za 82% u poređenju sa vrednošću za period NS, za 46.7% u odnosu na TNR, i za 25.8% u odnosu na TR period.

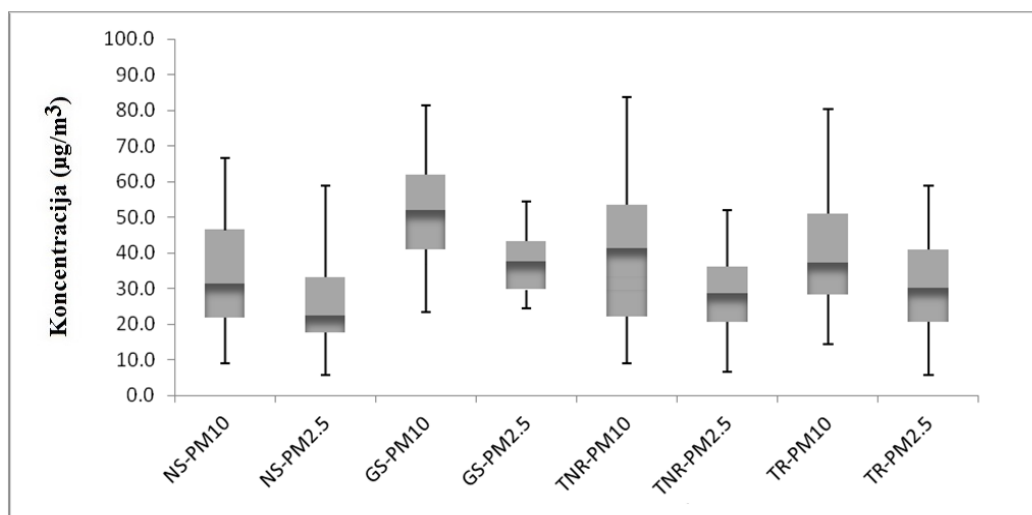
Tabela 9 - Deskriptivna statistika za koncentracije čestica PM₁₀ i PM_{2.5} tokom perioda kada topionica nije radila i kada je radila

		SPOLJA		UNUTRA	
($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		PM₁₀	PM_{2.5}	PM₁₀	PM_{2.5}
TOPIONICA NE RADI	$\bar{x} \pm \sigma$	39.7 ± 20.1	24.8 ± 16.9	43.4 ± 18.9	29.1 ± 11.2
	min	5.6	4.1	9.0	6.7
	Q1	23.9	13.0	26.9	19.9
	Medijana	42.4	21.7	44.1	29.9
	Q3	52.2	27.3	56.9	35.6
	max	80.4	77.9	86.7	51.9
TOPIONICA RADI	$\bar{x} \pm \sigma$	44.2 ± 19.9	32.1 ± 16.2	40.2 ± 14.9	29.7 ± 13.0
	min	15.4	9.9	16.7	5.8
	Q1	29.3	19.5	31.1	19.1
	Medijana	41.7	28.4	38.5	28.4
	Q3	54.3	41.4	50.2	40.4
	max	92.6	71.5	80.5	58.7

Interkvartilni opseg (Q1-Q3) za PM_{2.5} frakciju spolja, uži je tokom svih perioda posmatranja izuzev grejne sezone, u odnosu na PM₁₀ frakciju.



Slika 12 - Box plot za PM₁₀ i PM_{2.5} čestice sakupljenih iz spoljašnje sredine



Slika 13 - Box plot za PM₁₀ i PM_{2.5} čestice sakupljenih u unutrašnjem prostoru

Uži interkvartilni opseg kod PM_{2.5} čestica posledica je većeg stepena antropogenog uticaja u odnosu na PM₁₀ čestice kod kojih je izraženiji uticaj meteroloških parametara.

Manje rasipanje rezultata još je izraženije kod čestica sakupljenih unutar obdaništa što je i razumljivo s obzirom na učestalost istih ili sličnih aktivnosti koje se svakodnevno sprovode unutra, kao i činjenice da na rasipanje rezultata ne utiču u značajnoj meri meterološki parametri.

Na osnovu podataka Agencije za zaštitu životne sredine, datih u *Izveštaju o stanju životne sredine u Republici Srbiji za 2010. god. (2011)* (period trajanja kampanje), srednja godišnja koncentracija PM₁₀ čestica na mernom mestu AMS Park

(83% raspoloživih podataka) iznosila je $31 \mu\text{g}/\text{m}^3$, na osnovu čega je vazduh ocenjen u 40.3% - odličan ($0-25 \mu\text{g}/\text{m}^3$), u 24.1% - dobar ($25.1-35 \mu\text{g}/\text{m}^3$), u 23.1% - prihvatljiv ($35.1-50 \mu\text{g}/\text{m}^3$), u 12.2% zagađen ($50-75 \mu\text{g}/\text{m}^3$), i u 0.3% - jako zagađen ($> 75 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Tabela 10 - Broj dana i procenat prekoračenja dnevnih limita za PM_{10} i $\text{PM}_{2.5}$ čestice tokom trajanja kampanje

	PM_{10}		$\text{PM}_{2.5}$	
	Broj dana prekoračenja	Procenat prekoračenja (%)	Broj dana prekoračenja	Procenat prekoračenja (%)
NS	9	15.6	18	31.0
GS	22	47.8	40	87.0
TNR	14	32.6	18	41.9
TR	17	27.9	40	65.6
Dnevni limit	$50 \mu\text{g}/\text{m}^3$		$25 \mu\text{g}/\text{m}^3$	

Kao što se iz tabele 10 može videti, tokom trajanja kampanje, dnevni limit za PM_{10} frakciju (*EU Direktiva 2008/50/EC*) od $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ prekoračen je 9 dana (15.6%) u negrejnoj sezoni, 22 dana u grejnoj sezoni, (47.8%), 14 dana (32.6%) tokom TNR perioda, i 17 dana (27.9%) u TR periodu. Znatno viši procenat prekoračenja zabeležen je za finiju frakciju.

Preporučena dnevna vrednost od $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ za $\text{PM}_{2.5}$ frakciju (*WHO, 2006*) prekoračena je 18 dana (31.0%) tokom negrejne sezone, čak 40 dana (87.0%) tokom grejne sezone, 18 dana u TNR periodu (41.9%), i 40 dana (65.6%) tokom TR. Najveći broj dana tokom kojih je prekoračena preporučena dnevna vrednost zabeležen je tokom grejne sezone za obe frakcije. Tokom perioda kada je topionica radila zabeležen je isti broj dana (40) sa prekoračenjem dozvoljene dnevne vrednosti za $\text{PM}_{2.5}$ frakciju kao

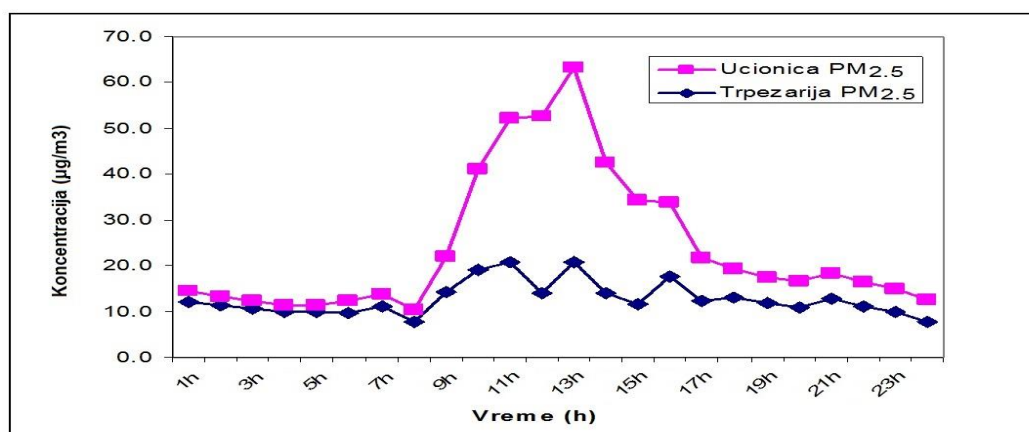
tokom grejne sezone, s tim da je procenat prekoračenja viši tokom grejne sezone (čak 87%).

4.2 Dnevne varijacije koncentracija respirabilnih čestica frakcija PM₁₀ i PM_{2.5} unutar obdaništa

Dnevne varijacije u masenim koncentracijama respirabilnih frakcija izmerenih unutar obdaništa blaže su u odnosu na odgovarajuće spoljašnje koncentracije, pojava se može objasniti izostankom meteoroloških uticaja na unutrašnje zagađenje, kao i relativno ustaljenim, sličnim aktivnostima tokom dana unutar obdaništa.

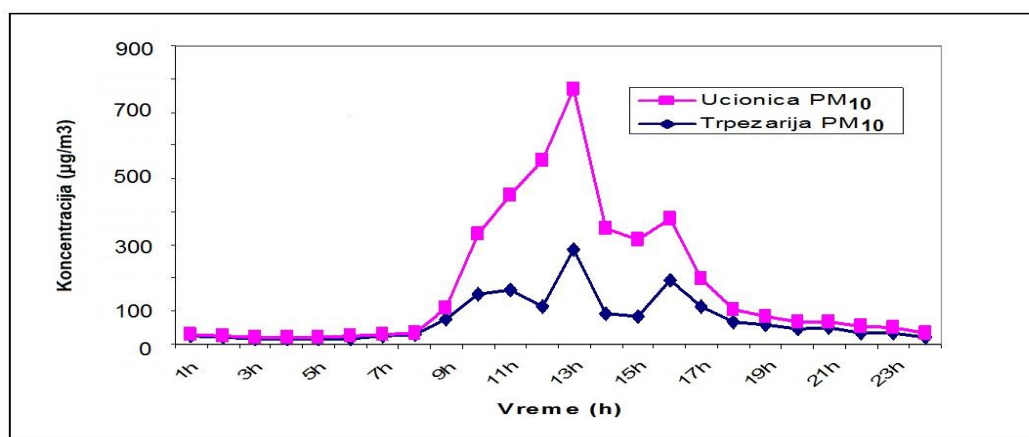
Paralelno sa Leckel uzorkivačima, upotrebljen je Osiris analizator pomoću koga su merene 15 min vrednosti TSP, PM₁₀, PM_{2.5} i PM₁ čestica, (na osnovu kojih su izračunate srednje 1h vrednosti) u periodu od 28.09.2009. god. do 09.11.2009. god. Tokom ovog vremenskog perioda, uređaj Osiris je više puta premeštan (trpezarija, učionice u prizemlju, učionice na spratu sa i bez dece) a sve sa ciljem utvrđivanja dnevnog ciklusa kojem podležu respirabilne čestice, kao i radi upoređenja srednje dnevnih koncentracija izmerenih Osiris uređajem sa onim koje su gravimetrijski određene.

Zavisnost masene koncentracije čestica od doba dana (1h merenje), za obe frakcije, razlikuje se u trpezariji i učionicama (slika 14 i 15) usled različitih aktivnosti koje se u datim prostorijama obavljaju.



Slika 14 – Prikaz satnih vrednosti masenih koncentracija PM_{2.5} čestica detektovanih u trpezariji (30.09.2009. god.) i učionici (15.10.2010. god.) obdaništa

U trpezariji su uočavaju tri skoka u masenim koncentracijama što odgovara vremenskom periodu doručka (10h) i ručka (13h), dok treći popodnevni pik (16h) odgovara periodu čišćenja prostorije. Usled dečjih aktivnosti, srednji satni nivo respirabilnih čestica u učionici, viši je u odnosu na one u trpezariji, sa tendencijom konstantnog porasta od 8h (vremenski period prijema dece) do 13h kada je dostignut maksimum, nakon koga sledi pad do 15h (vremenski period do kog deca borave u učionici). Za PM₁₀ uočava se isti popodnevni maksimum oko 16h kao posledica čišćenja prostorija, što nije izraženo za PM_{2.5} što je i za očekivati.

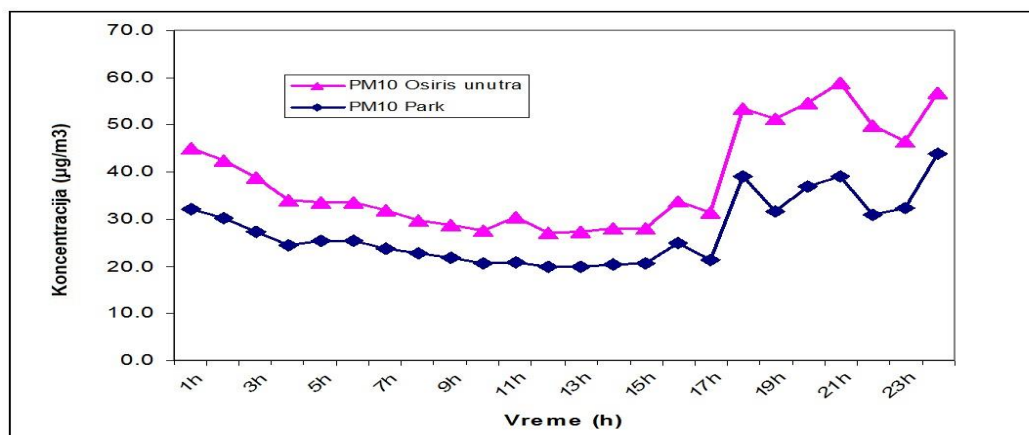


Slika 15 - Prikaz satnih vrednosti masenih koncentracija PM₁₀ čestica detektovanih u trpezariji (30.09.2009. god.) i učionici (15.10.2010. god.) obdaništa

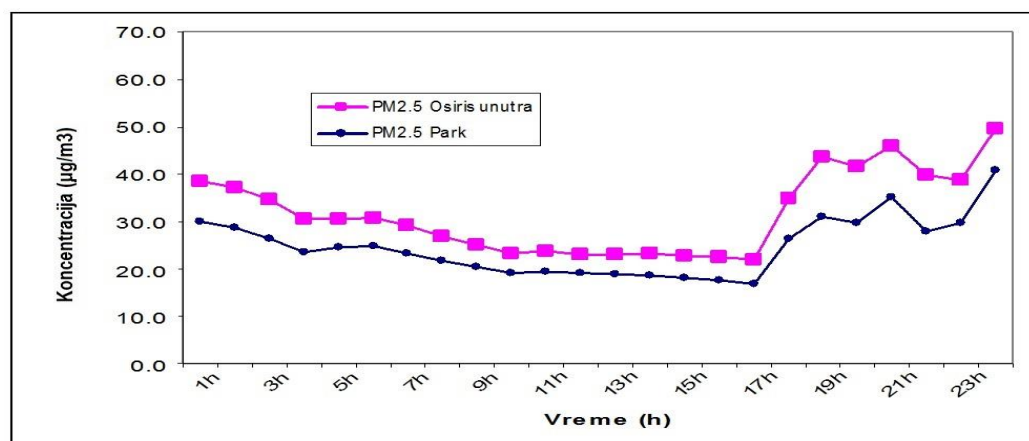
Izračunat je Pearsonov koeficijent korelacije između srednjih 1h vrednosti sa automatskog mernog mesta Park za PM₁₀ i PM_{2.5} frakciju i srednjih 1h vrednosti koje su detektovane unutar obdaništa pomoću Osiris analizatora. Zapažena je jaka pozitivna korelacija za obe frakcije ($r=0.87$ za PM₁₀ i $r=0.80$ za PM_{2.5}) (Hinkle, 2003).

Sa slike 16 gde su predstavljene krive srednjih 1h vrednosti masenih koncentracija za PM₁₀ frakciju spolja (podaci uzeti sa AMS Park) i unutra (izmerene sa Osiris analizatorom) uočava se velika sličnost. Naime, unutrašnje koncentracije dobro prate spoljašnje. Do istog zaključka došli su i drugi istraživači koji su ispitivali PM čestice i gasovite zagađivače (Diapouli et al., 2008; Hussein et al., 2005; Chaloulakou et al., 2003b; Morawska et al., 2001). Dodatno, sa slika 16 i 17 evidentno je da je dnevni ciklus koncentracija čestica u unutrašnjem prostoru sa manjim kratkoročnim varijacijama u odnosu na intenzivnije spoljašnje što govori u prilog „peglanju“

spoljašnjih koncentracija u unutrašnjem mikrookruženju (*Koponen et al., 2001; Freijer & Bloemen, 2000*).

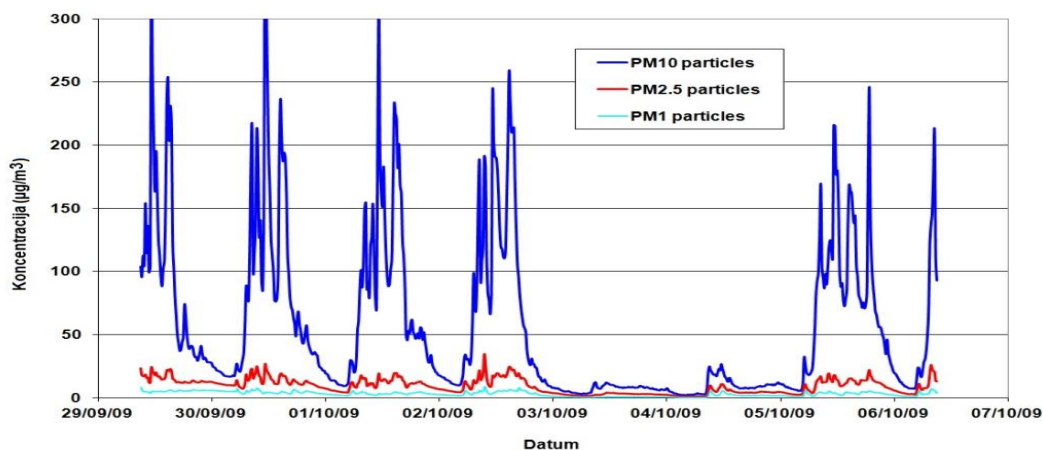


Slika 16 – Dnevni ciklus spoljašnjih (podaci sa AMS Park) i unutrašnjih PM₁₀ čestica na dan 01.11.2009. godine u učionici



Slika 17 - Dnevni ciklus spoljašnjih (podaci sa AMS Park) i unutrašnjih PM_{2.5} čestica na dan 01.11.2009. godine u učionici

Srednje dnevne koncentracije respirabilnih frakcija unutar obdaništa, kao što se sa slike 18 može videti, bile su znatno niže tokom dana vikenda (03. i 04.10.2009. god.) u poređenju sa preostalim radnim danima. Rezultat je očekivan, odsustvo dece i njihove aktivnosti unutar obdaništa, kao i smanjen protok motornih vozila tokom vikenda, objašnjava ovo smanjenje.



Slika 18 – Prikaz dnevnog ciklusa unutrašnjih PM₁₀, PM_{2.5} i PM₁ čestica tokom radnih dana i u dane vikenda (3.10. i 4.10.2009. god.)

4.3 Vrednost odnosa PM_{2.5}/PM₁₀ tokom posmatranog perioda

Procentni udeo spoljašnjih PM_{2.5} čestica u PM₁₀ frakciji kretao se od 63.4 % do 72.4 % tokom posmatranog perioda (tabela 11). Raspodela finije frakcije u PM₁₀ frakciji slična je i unutar obdaništa, kreće se u opsegu od 69.3 % do 75.3 %. Udeo PM_{2.5} u PM₁₀ frakciji gotovo je identičan tokom grejne sezone i tokom perioda rada topionice.

Tabela 11 – Procentni udeo frakcije PM_{2.5} u PM₁₀

	% PM _{2.5} u PM ₁₀			
	NS	GS	TNR	TR
SPOLJA	65.7	72.4	63.4	72.1
UNUTRA	69.3	75.3	69.5	73.2

Dobijeni podaci za PM_{2.5}/PM₁₀ odnos tokom trajanja kampanje u skladu su sa vrednostima dobijenih sa preko 60 različitih lokaliteta širom Evrope (nedostaju podaci za Istočnu Evropu) u periodu od 2000-2010. god., od prirodnih (razdaljina od glavnog izvora zagađenja > km), preko ruralnih (razdaljina od glavnog izvora zagađenja 10-50 km), prigradskih (razdaljina od glavnog izvora zagađenja 3-10 km), urbanih (< 2500 vozila na dan u prečniku od 50 m), industrijskih (u okviru industrijske zone) do

lokaliteta duž saobraćajnica. Nezavisno od mesta uzorkovanja odnos $PM_{2.5}/PM_{10}$ kretao se u opsegu od 0.5 do 0.9 (*Putaud et al., 2004, 2010; Van Dingenen et al, 2004*).

Dobijene vrednosti odnosa $PM_{2.5}/PM_{10}$ tokom kampanje nalaze se u opsegu od 0.68 do 0.72 i tipične su za industrijske sredine (*Garcia-Alex et al., 2014*). S obzirom da razlika u masi PM čestica tokom TR i TNR perioda nije statistički značajna na 95% nivou poverenja zaključak je da aktivnosti u topionici (metalurškom delu kompanije RTB Bor) nisu glavni izvor PM čestica u Boru. Veći deo respirabilnih čestica u gradu potiče od prašine sa devastiranih prostora nastalih rudarenjem, kao i od resuspenzije prašine sa okolnih flotacijskih i drugih jalovišta.

4.4 Elementarni sastav respirabilnih čestica frakcija PM_{10} i $PM_{2.5}$ iz spoljašnje sredine i unutrašnjeg prostora

Sastav vazduha unutrašnjeg prostora uveliko zavisi od sastava vazduha spoljašnje sredine. Ukoliko se u blizini zgrada, naselja, nalazi industrijska zona ili, na primer, prometna saobraćajnica, uticaj spoljašnjih faktora na unutrašnje zagađenje je izraženiji. U ovom radu izvršeno je simultano merenje respirabilnih čestica frakcija PM_{10} i $PM_{2.5}$, spolja i unutra, kao i određivanje njihovog elementalnog sastava radi daljeg utvrđivanja izvora respirabilnih čestica i teških metala koje one sadrže. Sumarni pregled srednjih vrednosti masenih koncentracija elemenata prisutnih u PM česticama sa pridruženim standardnim devijacijama, medijanama, kao i minimalnim i maksimalnim zabeleženim vrednostima, date su u tabelama 12-15 za spoljašnju sredinu, a u tabelama 16-19 za unutrašnji prostor za ceo period kampanje uzorkovanja. Koncentracije detektovanih jonskih vrsta date su u tabeli 20.

Na osnovu dobijenih rezultata uočava se da je tokom sva četiri perioda posmatranja sedam elemenata prisutno u koncentraciji $\mu\text{g}/\text{m}^3$ u obe frakcije, dok su ostali elementi prisutni u ng/m^3 . Elementi prisutni u koncentraciji $\mu\text{g}/\text{m}^3$ su: Al, Ca, Fe, K, Mg, Na i S. Elementi čija je koncentracija u više od 70% analiziranih uzoraka bila ispod detekcionog limita nisu prezentovani.

Tabela 12 – Deskriptivna statistika za PM₁₀ i PM_{2.5} čestice spolja tokom NS

ng/m ³	PM ₁₀				PM _{2.5}			
	$\bar{x}\pm\sigma$	\tilde{x}	min	max	$\bar{x}\pm\sigma$	\tilde{x}	min	max
As	15.6±24.6	4.5	0.2	111.4	10.6±18.2	1.8	0.1	92.4
Cd	6.7±15.4	0.4	0.1	70.3	3.5±9.1	0.3	0.1	54.1
Cr	14.2±10.1	11.4	2.2	47.0	13.5±8.0	11.5	3.8	35.3
Cu	74.4±79.0	44.8	4.6	392.9	31.1±30.9	18.8	5.8	121.9
Mn	10.7±8.4	8.5	2.3	53.8	4.6±3.9	4.0	1.1	30.3
Mo	37.9±27.2	32.4	5.7	61.1	11.7±7.7	9.6	5.3	54.0
Ni	5.4±4.7	3.5	2.9	29.5	5.2±4.0	3.5	3.3	25.9
Pb	88.8±147.9	40.8	3.6	803.6	50.7±71.7	29.8	2.0	487.3
Sb	10.5±8.7	5.8	5.8	49.4	10.6±11.0	5.8	5.8	61.1
Sr	4.7±4.4	3.7	1.4	29.0	2.5±1.9	2.3	1.1	13.1
Ti	19.4±11.2	18.0	5.1	61.1	11.7±7.7	9.6	5.3	54.0
Zn	101.3±190.0	33.8	7.6	969.9	50.9±83.2	24.6	7.1	570.3
μg/m³								
Al	0.4±0.2	0.3	0.1	0.9	0.2±0.1	0.2	0.1	0.7
Ca	2.5±2.1	2.2	1.0	16.0	1.8±0.9	1.7	0.8	7.6
Fe	0.4±0.2	0.4	0.1	1.0	0.2±0.1	0.1	0.1	0.4
K	0.4±0.3	0.3	0.1	1.3	0.3±0.2	0.3	0.1	0.9
Mg	0.6±0.4	0.6	0.3	2.8	0.6±0.4	0.5	0.2	2.9
Na	1.2±1.2	1.0	0.2	7.8	1.2±1.3	0.9	0.1	8.9
S	2.6±2.3	2.0	0.6	13.3	2.0±1.2	1.8	0.1	5.3

Tabela 13 – Deskriptivna statistika za PM₁₀ i PM_{2.5} čestice spolja tokom GS

ng/m ³	PM ₁₀				PM _{2.5}			
	$\bar{x}\pm\sigma$	\tilde{x}	min	max	$\bar{x}\pm\sigma$	\tilde{x}	min	max
Ag	27.2±46.8	13.1	1.1	210.0	28.8±49.9	16.5	1.1	214.0
As	61.3±103.1	19.5	0.4	566.1	52.1±87.1	18.1	0.4	498.8
Cd	7.3±16.1	1.0	0.2	84.6	4.8±8.8	0.9	0.1	42.5
Cu	188.4±195.2	139.5	1.1	874.3	122.0±212.8	64.3	1.8	1195.5
Mn	4.0±4.6	2.3	0.4	22.9	1.8±1.7	1.1	0.5	8.5
Mo	71.3±6.1	69.6	65.1	90.5	47.1±32.3	66.8	5.7	91.3
Pb	247.9±336.0	119.6	7.5	1807.8	197.8±276.2	98.4	3.1	1329.1
Se	98.2±127.4	18.6	18.6	744.0	82.8±81.8	18.6	18.6	272.1
Sr	5.1±2.5	4.5	2.3	12.5	3.2±1.2	2.8	1.1	6.3
Zn	134.4±76.1	106.8	19.9	412.3	122.6±56.3	102.0	31.8	301.3
μg/m³								
Al	0.3±0.1	0.2	0.1	0.7	0.1±0.1	0.1	0.1	0.3
Ca	1.8±0.8	1.6	1.0	6.4	1.5±0.4	1.5	0.9	2.5
Fe	0.5±0.3	0.5	0.1	1.1	0.3±0.1	0.3	0.1	0.6
K	0.8±0.3	0.8	0.5	1.6	0.8±0.3	0.8	0.4	1.4
Mg	0.5±0.1	0.5	0.3	1.1	0.5±0.1	0.5	0.3	0.9
Na	0.4±0.1	0.4	0.2	0.7	0.4±0.2	0.4	0.1	1.2
S	2.3±1.6	1.9	0.5	6.6	1.9±1.2	1.8	0.4	4.8

Najzastupljeniji element u obe frakcije, tokom čitavog perioda posmatranja, je S. Najviša koncentracija S zabeležena je tokom perioda rada topionice, a najniža u periodu prekida rada topionice, za obe frakcije. Ovakav rezultat za S je očekivan imajući u vidu da je glavni izvor sumpora gas SO₂ koji se svakodnevno emituje iz RTB kompleksa kada topionica radi.

Tabela 14 – Deskriptivna statistika za PM₁₀ i PM_{2.5} čestice spolja tokom TNR perioda

ng/m ³	PM ₁₀				PM _{2.5}			
	$\bar{x} \pm \sigma$	\tilde{x}	min	max	$\bar{x} \pm \sigma$	\tilde{x}	min	max
Ag	27.6±49.2	1.1	1.1	210.0	27.2±46.0	8.5	1.1	214.0
As	5.5±6.0	4.0	0.2	31.5	3.6±4.2	1.8	0.1	18.4
Cd	0.7±0.7	0.4	0.1	3.1	0.5±0.5	0.3	0.1	2.1
Cu	78.5±79.0	66.1	1.1	368.4	34.5±36.7	20.4	1.8	146.5
Mn	9.2±10.5	7.3	0.4	53.8	3.7±4.7	3.4	0.5	30.3
Mo	41.0±29.3	48.8	5.7	75.9	43.8±28.5	65.4	5.7	73.5
Pb	59.0±45.1	48.6	4.8	179.6	50.7±43.8	39.1	3.0	165.6
Sr	5.9±5.1	4.0	1.7	29.0	3.1±2.0	2.3	1.1	13.1
Ti	11.2±7.6	9.4	4.0	38.3		Ti < DL		
Zn	60.7±74.8	39.4	14.1	478.6	45.7±35.2	30.9	9.9	132.0
μg/m³								
Al	0.4±0.2	0.3	0.1	0.9	0.2±0.1	0.2	0.1	0.4
Ca	2.3±2.3	1.8	1.0	16.0	1.6±0.5	1.5	0.8	2.9
Fe	0.4±0.2	0.4	0.1	1.0	0.2±0.1	0.3	0.1	0.5
K	0.6±0.4	0.5	0.2	1.6	0.5±0.3	0.4	0.1	1.4
Mg	0.6±0.2	0.5	0.3	1.7	0.5±0.2	0.5	0.2	1.2
Na	0.5±0.6	0.3	0.2	2.3	0.5±0.6	0.3	0.1	2.5
S	2.0±1.4	1.8	0.5	9.4	1.7±0.7	1.6	0.5	3.4

Dodatno, pored procesa prerade sulfidnih ruda bakra, procesi sagorevanja uglja za potrebe grejanja i u industrijske svrhe glavni su izvori ovog elementa u atmosferi. Sumpor je u respirabilnim česticama prisutan u obliku sulfata, nastalih u procesu oksidacije SO₂, i zbog toga se smatra sekundarnim polutantom (*Hopke et al., 2008; Na and Cocker, 2009; Pekey et al., 2010*).

Tabela 15 – Deskriptivna statistika za PM₁₀ i PM_{2.5} čestice spolja tokom TR perioda

ng/m ³	PM ₁₀				PM _{2.5}			
	$\bar{x}\pm\sigma$	\tilde{x}	min	max	$\bar{x}\pm\sigma$	\tilde{x}	min	max
As	56.6±91.0	32.3	0.4	566.1	46.4±77.0	23.4	0.3	498.8
Cd	12.2±19.8	2.4	0.1	84.6	6.6±11.0	1.6	0.1	54.1
Cr	8.0±8.6	5.1	2.2	47.0	7.4±6.9	5.1	2.2	35.3
Cu	157.5±181.8	78.8	13.8	874.3	96.6±188.3	41.4	4.6	1195.5
Mn	6.7±4.9	6.3	0.5	22.9	3.1±2.2	2.9	0.5	11.8
Mo	44.8±30.0	36.3	5.7	157.4	40.8±30.1	33.4	5.7	141.0
Ni	4.7±2.9	3.5	2.9	20.4	10.4±25.9	3.5	3.3	167.0
Pb	229.3±320.1	88.4	3.6	1807.8	160.4±253.7	60.0	2.0	1329.1
Sb	9.7±9.5	5.8	5.8	54.8	Sb < DL			
Sr	4.2±2.0	3.8	1.4	10.9	2.6±1.3	2.3	1.1	9.4
Ti	15.0±12.2	9.8	5.3	61.1	9.9±7.7	5.3	5.3	141.0
Zn	154.2±176.3	105.8	7.6	969.9	108.3±92.9	96.9	7.1	570.3
μg/m³								
Al	0.3±0.2	0.3	0.1	0.8	0.2±0.1	0.2	0.1	0.7
Ca	2.1±1.0	1.9	1.0	7.2	1.9±0.9	1.6	0.8	7.6
Fe	0.5±0.3	0.4	0.1	1.1	0.2±0.1	0.3	0.1	0.6
K	0.6±0.3	0.6	0.1	1.3	0.5±0.3	0.5	0.1	1.1
Mg	0.6±0.3	0.6	0.4	2.8	0.6±0.3	0.6	0.3	2.9
Na	1.1±1.1	0.6	0.1	1.3	1.1±1.3	0.7	0.2	8.9
S	2.8±2.2	2.1	0.6	13.3	2.2±1.4	1.8	0.1	5.3

Prema očekivanjima, viši sadržaj S zabeležen je tokom negrejne sezone u odnosu na grejnu sezonu kao posledica veće fotohemijske aktivnosti SO₂ gasa tokom leta, njegove lakše oksidacije pri čemu se stvaranju sekundarne sulfatne čestice (*Na and Cocker, 2009*).

Tabela 16 - Deskriptivna statistika za PM₁₀ i PM_{2.5} čestice unutra tokom NS

ng/m ³	PM ₁₀				PM _{2.5}			
	$\bar{x} \pm \sigma$	\tilde{x}	min	max	$\bar{x} \pm \sigma$	\tilde{x}	min	max
As	12.7±21.3	4.0	0.2	88.0	10.1±18.6	2.1	0.2	75.9
Cd	4.6±12.4	0.5	0.1	69.4	5.4±17.2	0.5	0.1	87.4
Cr	14.8±11.5	11.4	5.1	70.4	14.2±9.7	10.8	4.8	45.3
Cu	69.9±76.7	39.3	10.8	303.0	37.8±50.6	16.9	1.2	182.5
Mn	7.7±9.4	5.5	1.8	72.9	3.3±1.9	2.9	1.8	12.5
Mo	33.8±21.2	30.6	5.7	72.3	35.8±22.2	30.9	5.7	71.4
Ni	5.1±3.5	3.5	2.6	20.0	Ni < DL			
Pb	58.4±89.0	41.4	3.5	660.3	49.1±91.2	28.3	3.1	660.3
Sb	10.6±9.0	5.8	5.1	48.3	Sb < DL			
Sr	3.5±4.0	2.8	1.4	31.9	2.1±0.8	2.3	0.8	5.7
Ti	16.1±8.4	13.8	5.3	40.3	9.5±5.0	7.1	4.0	29.5
Zn	73.8±129.4	32.3	11.4	852.8	48.3±117.6	21.6	2.1	850.4
μg/m³								
Al	0.3±0.2	0.3	0.2	0.9	0.2±0.1	0.2	0.1	0.5
Ca	2.4±1.6	2.3	1.1	11.3	1.6±1.0	1.6	0.8	7.5
Fe	0.4±0.3	0.3	0.1	1.4	0.2±0.1	0.1	0.1	0.8
K	0.4±0.2	0.3	0.2	1.0	0.3±0.2	0.2	0.1	0.8
Mg	0.6±0.3	0.5	0.3	2.4	0.5±0.2	0.5	0.3	0.9
Na	1.1±0.8	1.1	0.1	2.5	1.1±0.7	0.9	0.2	2.3
S	2.3±1.5	1.9	0.9	7.8	2.1±1.4	1.6	0.5	6.0

Tabela 17 - Deskriptivna statistika za PM₁₀ i PM_{2.5} čestice unutra tokom NS

ng/m ³	PM ₁₀				PM _{2.5}			
	$\bar{x}\pm\sigma$	\tilde{x}	min	max	$\bar{x}\pm\sigma$	\tilde{x}	min	max
Ag	22.8±33.3	13.6	1.1	145.7	24.2±31.6	13.6	1.1	98.9
As	31.4±46.5	15.8	0.3	231.0	30.2±50.1	11.8	0.3	253.1
Cd	3.9±7.1	1.1	0.1	36.8	4.0±7.2	1.1	0.1	33.4
Cu	139.8±92.6	138.4	3.8	435.5	109.7±75.8	97.9	0.6	291.9
Mn	2.8±3.1	1.8	0.5	11.9	1.9±2.5	1.1	0.5	15.9
Mo	46.8±32.1	67.4	5.7	90.9	45.4±32.5	66.3	5.7	87.8
Pb	187.3±259.1	104.1	5.9	1519.5	182.4±247.9	100.1	6.6	1326.5
Se	73.1±76.5	18.6	18.6	276.8	66.5±68.6	18.6	18.6	230.5
Sr	3.6±1.0	3.4	1.7	7.4	3.0±1.1	2.6	1.7	5.7
Zn	121.0±57.3	106.1	17.0	346.0	116.7±56.6	99.3	7.9	303.5
μg/m³								
Al	0.2±0.1	0.2	0.1	0.4	0.2±0.1	0.1	0.1	0.3
Ca	1.8±0.6	1.7	0.7	4.6	1.6±0.4	1.5	0.8	2.5
Fe	0.3±0.1	0.3	0.1	1.0	0.2±0.1	0.3	0.1	0.5
K	0.8±0.2	0.8	0.3	1.2	0.8±0.2	0.8	0.3	1.2
Mg	0.5±0.1	0.5	0.3	0.9	0.5±0.1	0.5	0.3	0.8
Na	0.4±0.1	0.4	0.2	0.7	0.4±0.1	0.4	0.2	0.6
S	1.6±1.2	1.5	0.3	7.1	1.5±1.0	1.3	0.1	4.4

Tabela 18 - Deskriptivna statistika za PM₁₀ i PM_{2.5} čestice unutra tokom TNR perioda

ng/m ³	PM ₁₀				PM _{2.5}			
	$\bar{x}\pm\sigma$	\tilde{x}	min	max	$\bar{x}\pm\sigma$	\tilde{x}	min	max
Ag	22.8±34.6	6.0	1.1	145.7	24.1±32.5	13.0	1.1	98.9
As	3.4±3.3	2.5	0.2	17.9	2.3±2.2	1.6	0.2	9.5
Cd	0.7±0.6	0.5	0.1	2.6	0.6±0.6	0.5	0.1	3.0
Cr	14.7±14.2	11.0	2.2	70.4	13.4±12.0	9.4	2.2	45.3
Cu	101.5±93.7	51.1	10.8	330.0	67.0±79.6	26.3	0.6	291.9
Mn	7.0±11.4	4.6	0.5	72.9	2.9±2.3	2.3	0.5	12.5
Mo	42.8±28.3	65.3	5.7	73.0	42.6±28.5	66.3	5.7	72.0
Pb	53.0±35.3	51.4	7.8	128.4	44.8±36.1	31.3	6.3	134.6
Se	63.1±71.2	18.6	18.6	251.8	Se < DL			
Sr	4.1±4.6	3.4	1.7	31.9	2.7±1.2	2.3	1.1	5.7
Ti	10.5±7.7	5.3	5.3	40.3	Ti < DL			
Zn	65.4±75.0	41.0	13.3	427.3	47.4±39.5	28.6	6.3	173.8
µg/m³								
Al	0.3±0.2	0.3	0.1	0.9	0.2±0.1	0.2	0.1	0.3
Ca	2.5±1.9	2.0	1.1	11.3	1.7±1.1	1.5	0.8	7.5
Fe	0.4±0.3	0.3	0.1	1.4	0.2±0.1	0.3	0.1	0.8
K	0.5±0.3	0.5	0.2	1.2	0.5±0.3	0.4	0.1	1.2
Mg	0.6±0.3	0.5	0.3	2.4	0.5±0.1	0.5	0.3	0.9
Na	0.6±0.6	0.3	0.1	2.2	0.6±0.6	0.3	0.2	2.3
S	1.9±1.3	1.6	0.3	7.8	1.6±0.9	0.5	0.1	5.6

Tabela 19 - Deskriptivna statistika za PM₁₀ i PM_{2.5} čestice unutra tokom TR perioda

ng/m ³	PM ₁₀				PM _{2.5}			
	$\bar{x} \pm \sigma$	\tilde{x}	min	max	$\bar{x} \pm \sigma$	\tilde{x}	min	max
As	32.8±42.3	19.1	0.3	231.0	32.0±46.2	16.5	0.6	253.1
Cd	6.9±13.1	1.6	0.1	69.4	6.5±13.5	1.3	0.1	84.9
Cr	7.5±6.6	5.9	2.2	30.6	7.1±6.7	5.0	2.2	30.6
Cu	99.5±89.1	68.8	3.8	435.5	74.2±67.9	58.6	3.0	283.9
Mn	4.5±2.9	4.4	0.5	11.9	2.5±2.2	2.3	0.5	15.9
Mo	37.4±26.5	32.9	5.7	90.9	38.6±27.2	32.8	5.7	87.8
Ni	6.8±11.5	3.5	2.6	81.0	Ni < DL			
Pb	156.7±241.3	84.8	3.5	1519.5	155.6±238.2	56.5	3.1	1326.5
Sr	3.1±1.1	2.8	1.4	7.4	2.4±1.0	2.3	0.8	5.2
Ti	11.8±8.6	5.3	5.3	39.6	7.9±3.9	5.3	5.3	21.0
Zn	115.1±119.8	102.1	11.4	852.8	103.2±122.4	89.1	2.1	850.4
µg/m³								
Al	0.2±0.1	0.2	0.1	0.5	0.1±0.1	0.1	0.1	0.5
Ca	1.9±0.6	1.9	0.7	4.6	1.5±0.4	1.6	0.8	2.5
Fe	0.3±0.1	0.3	0.1	1.0	0.2±0.1	0.1	0.1	0.4
K	0.5±0.3	0.5	0.2	1.2	0.5±0.3	0.5	0.1	1.2
Mg	0.6±0.2	0.6	0.3	0.9	0.5±0.1	0.5	0.3	0.8
Na	1.0±0.7	0.5	0.2	2.5	0.9±0.7	0.5	0.2	2.2
S	2.0±1.5	1.8	0.3	7.1	1.9±1.4	1.6	0.3	6.0

Tabela 20 – Prikaz rezultata jonskih vrsta detektovanih u PM₁₀ i PM_{2.5} česticama spolja i unutra

Jonska		<i>SPOLJA</i>							
vrsta	<i>NS</i>		<i>GS</i>		<i>TNR</i>		<i>TR</i>		
μg/m ³	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	
Cl⁻	-	-	0.19±0.11	0.22±0.16	0.19±0.07	-	0.24±0.24	0.25±0.17	
NO₃⁻	0.47±0.39	0.30±0.21	1.11±0.73	0.87±0.55	0.92±0.62	0.68±0.54	0.69±0.67	0.50±0.47	
SO₄²⁻	3.92±2.78	3.29±2.13	5.22±2.91	4.45±2.53	3.63±1.92	3.30±1.78	5.05±3.25	4.14±2.61	
Na⁺	0.59±0.40	0.54±0.36	0.65±0.15	0.61±0.23	0.49±0.17	0.47±0.15	0.70±0.38	0.64±0.38	
NH₄⁺	0.79±0.72	0.73±0.64	1.22±0.76	1.19±0.81	0.77±0.62	0.84±0.76	1.12±0.82	1.00±0.75	
Jonska		<i>UNUTRA</i>							
vrsta	<i>NS</i>		<i>GS</i>		<i>TNR</i>		<i>TR</i>		
μg/m ³	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	
Cl⁻	0.23±0.12	0.21±0.11	0.31±0.22	0.43±0.46	0.29±0.19	0.27±0.16	0.27±0.21	0.38±0.46	
NO₃⁻	0.23±0.29	0.17±0.07	0.53±0.34	0.51±0.29	0.39±0.25	0.33±0.22	0.36±0.31	0.39±0.31	
SO₄²⁻	3.37±2.52	3.06±2.20	3.65±1.84	3.60±2.22	2.59±1.15	2.47±1.16	4.04±2.54	3.79±2.53	
Na⁺	0.53±0.18	0.49±0.17	0.67±0.19	0.61±0.19	0.50±0.15	0.46±0.16	0.65±0.19	0.59±0.19	
NH₄⁺	0.82±0.78	0.77±0.70	0.81±0.59	0.76±0.53	0.52±0.28	0.50±0.26	1.00±0.80	0.93±0.72	

4.5 Vrednost odnosa unutra/spolja (U/S) za respirabilne čestice frakcija PM₁₀ i PM_{2.5} i korelacija

Odnos unutra/spolja predstavlja dobar pokazatelj da li je aerozagađenje unutrašnjeg prostora uslovljeno prodiranjem iz spoljašnjeg sredine ili je rezultat značajnog uticaja emisije iz unutrašnjih izvora. Vrednosti odnosa unutra/spolja > 1 ukazuju na postojanje izvora aerozagađenja u unutrašnjem prostoru.

Primenjen je t-test da bi se utvrdilo da li se srednje vrednosti koncentracija elemenata u unutrašnjem prostoru i spoljašnjoj sredini značajno razlikuju na 95% nivou poverenja. Odnos unutra/spolja izračunat je za svaki uzorak ponaosob, a potom je izračunata srednja vrednost pojedinačnih odnosa (dat u Tabeli 21).

Tabela 21 – Srednja vrednost odnosa unutrašnjih i spoljašnjih PM₁₀ i PM_{2.5} čestica

ODNOS UNUTRA/SPOLJA (U/S)				
	NS	GS	TNR	TR
PM ₁₀	1.16	1.03	1.12	1.03
PM _{2.5}	1.29	1.03	1.36	1.05

Vrednost ovog odnosa za PM₁₀ frakciju kreće se u intervalu 0.8-1.6 tokom negrejne sezone, i u intervalu od 0.8-3.9 tokom grejne sezone. Tokom perioda kada topionica nije radila vrednost odnosa unutra/spolja za PM₁₀ frakciju nalazi se u rasponu od 0.9 do 3.2, a tokom perioda kada je topionica bila aktivna između 0.8 i 1.3.

Kada je u pitanju odnos unutra/spolja za PM_{2.5} frakciju nalazi se u rasponu tokom negejne sezone od 0.8 do 1.7, u grejnoj sezoni od 0.4 do 2.3, u periodu prestanka rada topionice od 0.9 do 3.7 i tokom rada topionice od 0.9 do 1.4.

4.6 Odnos unutra/spolja (U/S) hemijskih elemenata u PM česticama

Detaljan pregled vrednosti odnosa unutra/spolja za svaki element ponaosob, procenjene vrednosti Pearson-ovog koeficijenta korelacije, kao i vrednosti F i t testa date su za obe frakcije, tokom čitavog perioda posmatranja, u tabelama 22-25.

Tabela 22 - Pregled elementalnog odnosa unutra/spolja, korelacije unutra/spolja, vrednosti F i t-testa za PM₁₀ i PM_{2.5} čestice tokom NS

Elementi ng/m ³	PM ₁₀				PM _{2.5}			
	U/S±σ	U/S	F- test	U/S t-test	U/S±σ	U/S	F-test	U/S t-test
As	1.0±0.8	0.97	1.32	0.67	1.7±2.3	0.90	1.04	0.14
Cd	1.4±1.6	0.84	1.70	0.08	1.6±1.2	0.95	3.56	-
Cr	1.2±1.1	0.76	1.29	0.29	1.1±0.4	0.70	1.47	0.43
Cu	1.3±1.6	0.46	1.06	0.31	1.6±2.5	0.29	2.68	-
Mn	0.8±0.4	0.35	1.26	1.83	0.8±0.5	0.75	4.43	-
Mo	1.2±1.4	0.56	1.65	0.91	1.4±2.1	0.52	1.40	0.46
Ni	1.1±0.4	0.48	1.80	0.45	-	-	-	-
Pb	1.1±1.0	0.64	2.76	-	1.1±0.7	0.91	1.62	0.10
Sb	1.3±1.1	0.14	1.09	0.01	-	-	-	-
Sr	0.9±0.5	0.21	1.19	1.55	1.0±0.3	0.65	4.96	-
Ti	0.9±0.5	0.55	1.78	1.83	1.0±0.7	0.50	2.40	-
Zn	1.6±2.6	0.59	2.16	-	1.1±0.8	0.86	2.00	0.13
μg/m ³								
Al	1.1±0.7	0.42	1.59	1.12	0.8±0.2	0.48	2.21	-
Ca	1.1±0.9	0.16	1.62	0.24	1.0±0.5	0.26	1.08	0.72
Fe	1.0±1.0	0.43	1.79	1.11	0.8±0.4	0.55	2.12	-
K	1.0±0.3	0.58	1.87	-	1.0±0.4	0.68	1.12	0.73
Mg	1.0±0.5	0.21	1.69	0.88	1.0±0.3	0.49	4.94	-
Na	1.0±0.2	0.74	2.40	0.58	1.1±0.8	0.68	3.10	-
S	1.1±0.6	0.54	2.25	-	1.0±0.5	0.83	1.29	0.10

Tokom negrejne sezone vrednost odnosa unutra/spolja bila je < 1 za 15.8% izmerenih elemenata u PM₁₀ frakciji, a 17.6% u PM_{2.5} frakciji. Vrednosti ovog odnosa bile su za 29.4% izmerenih elemenata u PM₁₀ frakciji < 1, i za svega 11.8 % izmerenih elemenata u PM_{2.5} frakciji tokom negrejne sezone.

Tabela 23 - Pregled elementalnog odnosa unutra/spolja, korelacije unutra/spolja, vrednosti F i t-testa za PM₁₀ i PM_{2.5} čestice tokom GS

Elementi ng/m ³	PM ₁₀				PM _{2.5}			
	U/S±σ	U/S	F-test	U/S t-test	U/S±σ	U/S	F-test	U/S t-test
Ag	3.9±6.7	0.94	1.94	-	3.9±9.6	0.81	1.92	-
As	1.0±1.1	0.89	4.92	-	1.0±1.0	0.83	3.02	-
Cd	1.2±1.2	0.56	5.09	-	1.3±0.9	0.92	1.47	0.47
Cu	1.9±3.2	0.16	4.44	-	2.7±4.5	0.03	7.87	-
Mn	0.9±0.3	0.81	2.15	-	1.1±0.4	0.88	2.12	-
Mo	1.8±3.1	0.60	1.04	0.47	1.2±1.6	0.47	1.01	0.24
Pb	1.0±0.7	0.95	1.68	0.97	1.1±0.7	0.97	1.24	0.28
Se	1.9±2.8	0.48	2.77	-	1.5±2.2	0.55	1.42	1.03
Sr	0.8±0.3	0.51	6.13	-	1.0±0.3	0.83	1.13	0.60
Zn	1.0±0.8	0.86	1.76	0.95	0.9±0.1	0.97	1.01	0.50
μg/m ³								
Al	0.9±0.4	0.22	2.02	-	1.2±0.4	0.64	1.88	-
Ca	1.0±0.4	0.25	1.86	-	1.1±0.3	0.48	1.13	0.74
Fe	0.8±0.6	0.12	3.89	-	1.0±0.3	0.51	1.24	1.34
K	1.0±0.2	0.78	1.44	1.02	1.0±0.2	0.87	1.15	0.27
Mg	1.0±0.2	0.70	1.32	0.27	1.0±0.2	0.71	1.04	0.19
Na	1.0±0.3	0.77	1.17	0.27	1.2±1.6	0.47	1.98	-
S	0.8±0.6	0.81	1.83	2.69	0.8±0.3	0.93	1.53	1.95

Primenom F-testa za PM₁₀ frakciju tokom negrejne sezone ustanovljeno je da ne postoji statistički značajna razlika pri 95% nivou poverenja između standardnih

devijacija dva niza rezultata (PM_{10} spolja i PM_{10} unutra) osim u slučaju Pb, Zn, K, Na i S.

Situacija je izraženija za $PM_{2.5}$ frakciju. Kod ove frakcije F-test pokazuje da postoji statistički značajna razlika pri 95% nivou poverenja između standardnih devijacija $PM_{2.5}$ spolja i $PM_{2.5}$ unutra za sledeće elemente: Cd, Cu, Mn, Sr, Ti, Al, Fe, Mg i Na.

Za one elemente kod kojih je F-test pokazao da ne postoji statistički značajna razlika između standardnih devijacija izračunat je t-test radi poređenja srednjih vrednosti dva niza rezultata (unutra i spolja). Rezultati t-testa, za obe frakcije, pokazuju da između srednjih koncentracija elemenata ne postoji statistički značajna razlika na 95% nivou poverenja. Drugim rečima, doprinos spoljašnjih izvora unutrašnjem zagađenju za ove elemente je evidentan.

Sa druge strane, vrednost odnosa unutra/spolja > 1 za Sb, kao i odsustvo korelacije između spoljašnjih i unutrašnjih koncentracija sugerise uticaj unutrašnjeg izvora za ovaj element. Odsustvo korelacije zabeleženo je i za Sr, Mg i Ca u PM_{10} frakciji. Korelacija ne postoji ni između spoljašnjih i unutrašnjih srednjih vrednosti koncentracija za Ca u $PM_{2.5}$ frakciji.

Tokom grejne sezone za 29.4% izmerenih elemenata u PM_{10} frakciji odnos unutra/spolja je < 1 i za 11.8% izmerenih elemenata u $PM_{2.5}$ frakciji. Za većinu elemenata u PM_{10} frakciji F-test pokazuje da postoji statistički značajna razlika pri 95% nivou poverenja između standardnih devijacija. Za preostale elemente izračunat je t-test čiji rezultati pokazuju da između srednjih koncentracija za Mo, Pb, Zn, K, Mg i Na ne postoji statistički značajna razlika između posmatranih srednjih vrednosti.

Jedini element kod koga je vrednost t-testa pokazuje statistički značajnu razliku između posmatranih srednjih vrednosti spolja i unutra je S. Vrednosti spoljašnje srednje koncentracije za S znatno je viša u odnosu na unutrašnju ukazujući time da je doprinos spoljašnjih izvora daleko izraženiji u odnosu na unutrašnje izvore za dati element.

F-testom isključeni su iz daljega razmatranja Ag, As, Cu, Mn, Al i Na u PM_{2.5} frakciji. Za preostale elemente vrednosti t-testa pokazuju da ne postoji statistički značajna razlika između posmatranih srednjih vrednosti.

Tabela 24 - Pregled elementalnog odnosa unutra/spolja, korelacije unutra/spolja, vrednosti F i t-testa za PM₁₀ i PM_{2.5} čestice tokom TNR perioda

Elementi	PM ₁₀				PM _{2.5}			
	U/S±σ	U/S	F-test	U/S t-test	U/S±σ	U/S	F-test	U/S t-test
ng/m ³								
Ag	3.2±6.7	0.95	2.02	0.53	3.7±7.2	0.86	2.01	0.36
As	1.0±1.0	0.77	3.37	-	1.7±2.6	0.59	3.67	-
Cd	1.4±1.1	0.34	1.47	0.28	1.5±1.0	0.69	1.63	1.04
Cr	1.4±1.3	0.88	1.49	0.53	1.1±0.4	0.82	1.51	0.52
Cu	2.2±3.2	0.43	1.41	1.23	2.2±2.8	0.64	4.71	-
Mn	0.9±0.4	0.43	1.19	0.94	1.0±0.5	0.84	4.04	-
Mo	2.0±3.2	0.61	1.07	0.29	1.7±2.9	0.59	1.00	0.19
Pb	1.2±1.0	0.87	1.64	0.69	1.1±0.6	0.97	1.47	0.68
Sr	0.9±0.5	0.16	1.23	1.72	1.0±0.3	0.80	3.05	-
Ti	1.0±0.6	0.62	1.03	0.45	-	-		
Zn	1.5±2.7	0.12	1.01	0.29	1.2±0.9	0.76	1.26	0.21
μg/m ³								
Al	1.1±0.8	0.47	1.07	0.58	0.9±0.3	0.45	1.19	1.44
Ca	1.2±1.0	0.15	1.50	0.25	1.1±0.5	0.37	5.24	-
Fe	1.1±0.9	0.48	2.22	0.10	0.9±0.3	0.84	2.17	-
K	1.0±0.3	0.83	1.47	0.74	1.1±0.4	0.92	1.23	0.18
Mg	1.1±0.6	0.10	1.54	0.08	1.0±0.3	0.62	1.35	0.15
Na	1.0±0.2	0.98	1.07	0.34	1.2±0.9	0.96	1.08	0.31
S	1.2±0.8	0.22	1.14	0.19	1.0±0.6	0.41	1.75	0.47

Vrednost odnosa unutra/spolja za Cu od 1.9 za PM₁₀ frakciju i 2.7 za PM_{2.5} frakciju, kao i odsustvo korelacije između srednjih spoljašnjih i unutrašnjih koncentracija ukazuje na postojanje unutrašnjeg izvora za ovaj element.

U periodu remonta u topionici zabeleženi su najniži procenti elemenata kod kojih je odnos unutra/spolja bio manji od 1. Ukupno 11.1% za PM₁₀ frakciju i 11.8% za PM_{2.5} frakciju.

Rezultati su u skladu sa činjenicom da je i sam srednji sadržaj većine elemenata, pogotovu onih koji vode antropogeno poreklo, bio najniži u odnosu na ostale periode posmatranja. Podatak nedvosmisleno ukazuje na RTB kompleks Bor, kao glavni izvor zagađenja u urbanoj zoni grada Bora.

Vrednosti F-testa statistički su značajne na 95% nivou poverenja kod As i Fe u PM₁₀ frakciji, kao i kod As, Cu, Mn, Sr, Ca i Fe u PM_{2.5} frakciji. Rezultati t-testa, za obe frakcije, pokazuju da između srednjih koncentracija elemenata ne postoji statistički značajna razlika između posmatranih srednjih vrednosti. Odsustvo korelacije između spoljnjih i unutrašnjih srednjih koncentracija za Zn, Mg, Ca i S, kao i vrednosti odnosa unutra/spolja > 1, ukazuju na postojanje unutrašnjeg izvora za ove elemente u periodu kada topionica nije radila. Sr sa vrednošću odnosa unutra/spolja od 0.9 takođe pokazuje odsustvo korelacije između spoljnjih i unutrašnjih srednjih koncentracija.

Tokom perioda rada topionice 35.3% izmerenih elemenata imalo je vrednost odnosa unutra/spolja < 1, u obema frakcijama, što je približno 3 puta više u odnosu na period kada topionica nije radila. Činjenica je i da su spoljašnje srednje vrednosti većine elemenata znatno više u tom periodu.

Osim za Cr, Mo, Pb i K u PM₁₀ frakciji F-test pokazuje statistički značajnu razliku između standardnih devijacija na 95% nivou poverenja. Vrednosti t-testa za Cr, Mo, Pb i K nisu značajne na 95% nivou poverenja.

Vrednost odnosa unutra/spolja za Cu od 2.1 u PM_{2.5} frakciji, kao i nepostojanje korelacije između izmerenih spoljašnjih i unutrašnjih koncentracija za Cu, ukazuju na postojanje unutrašnjeg izvora ovog elementa. Slično, odsustvo korelacije između spoljašnjih i unutrašnjih vrednosti primećeno je i za Fe u PM₁₀ frakciji.

Tabela 25 - Pregled elementalnog odnosa unutra/spolja, korelacije unutra/spolja, vrednosti F i t-testa za PM₁₀ i PM_{2.5} čestice tokom TR perioda

Elementi ng/m ³	PM ₁₀				PM _{2.5}			
	U/S±σ	U/S	F-test	U/S t-test	U/S±σ	U/S	F-test	U/S t-test
As	1.0±0.9	0.87	4.62	-	1.1±1.0	0.81	2.78	-
Cd	1.3±1.6	0.69	2.28	-	1.4±1.2	0.91	1.49	0.05
Cr	1.3±1.7	0.64	1.69	0.35	1.3±1.7	0.61	1.07	0.25
Cu	1.2±1.6	0.38	4.17	-	2.1±4.1	0.16	7.68	0.87
Mn	0.8±0.3	0.76	2.92	-	0.9±0.4	0.65	1.09	1.45
Mo	1.1±1.4	0.60	1.28	1.45	1.0±0.2	0.84	1.22	0.43
Pb	1.0±0.8	0.90	1.76	1.41	1.1±0.8	0.96	1.13	0.11
Sr	0.8±0.3	0.53	3.29	-	1.0±0.3	0.54	1.67	0.98
Ti	0.9±0.2	0.79	2.03	-	0.9±0.1	0.71	3.87	-
Zn	1.2±1.3	0.70	2.16	-	0.9±0.3	0.90	1.73	0.26
μg/m ³								
Al	0.9±0.5	0.45	3.08	-	1.0±0.4	0.43	2.12	-
Ca	1.0±0.3	0.38	2.82	-	1.0±0.2	0.41	4.10	-
Fe	0.8±0.8	0.21	4.08	-	0.9±0.4	0.33	1.19	2.59
K	1.0±0.3	0.82	1.23	0.77	0.9±0.2	0.92	1.14	0.13
Mg	1.0±0.2	0.51	4.36	-	1.0±0.2	0.49	5.39	-
Na	1.0±0.2	0.75	2.52	-	1.0±0.3	0.67	3.49	-
S	0.8±0.4	0.79	2.28	-	0.9±0.3	0.94	1.01	1.00

4.7 Sezonske varijacije

U cilju poređenja koncentracija elemenata tokom negrejne i grejne sezone izračunat je odnos srednjih vrednosti koncentracija tokom obe sezone za svaki element. Pored toga, izračunate su vrednosti F-testa, i dalje gde je to imalo smisla, računat je t-test da bi se utvrdilo da li je neka od vrednosti za dati element dobijena u jednoj sezoni značajno viša u odnosu na vrednost dobijenu tokom druge sezone. Vrednosti odnosa

koncentracija negrejna/grejna sezona (skr. N/G) za obe frakcije, unutra i spolja, kao i vrednosti F i t-testa date su u tabelama 26 i 27.

Tabela 26 - Vrednosti odnosa koncentracija N/G, F i t-testa za PM₁₀ čestice spolja i unutra

Hem.element	PM ₁₀ SPOLJA			PM ₁₀ UNUTRA		
	Odnos srednjih			Odnos srednjih		
	vrednosti N/G	F-test	t-test	vrednosti N/G	F-test	t-test
As	0.25	17.59	-	0.40	4.75	-
Cd	1.02	1.02	0.05	1.17	3.05	-
Mn	2.70	3.34	-	2.72	5.21	-
Pb	0.36	5.16	-	0.31	2.99	-
Cu	0.40	6.10	-	0.50	3.72	-
S	1.11	2.06	-	1.47	1.64	2.84
Fe	0.84	0.71	1.68	1.24	4.95	-
Zn	0.75	6.23	-	0.61	5.10	-
Ca	1.35	7.15	-	1.36	8.20	-
Al	1.46	3.24	-	1.67	4.12	-
Mg	1.18	7.38	-	1.09	5.77	-
Mo	0.76	0.75	2.06	0.72	2.29	-
Na	3.44	102.66	-	3.09	49.93	-
K	0.47	1.00	8.52	0.45	0.77	10.50
Sr	0.92	3.14	-	0.97	16.22	-

Elementi zemljine kore, Na, Mn, Al, Ca i Mg imaju vrednost N/G>1 što ukazuju na to da je koncentracija ovih elemenata u PM₁₀ frakciji spolja viša tokom negrejne sezone. Stroncijum je takođe zemljani element sa vrednošću odnosa tokom negrejne i grejne sezone od 0.92. F-test daje potvrdu da postoji statistički značajna razlika između standardnih devijacija na 95% nivou poverenja za ove elemente. Tokom suvog letnjeg perioda čestice zemlje se mnogo lakše transportuju vetrom u odnosu na zimski period kada usled kiša i snega bivaju istaložene i isprane iz vazduha.

Vrednost t-testa pokazuje da samo za dva elementa, Cd i Fe ne postoji statistički značajna razlika između njihovih koncentracija u periodu negrejne i grejne sezone.

Vrednosti odnosa koncentracija N/G, za elemente koji su prema izračunatom faktoru obogaćenja antropogenog porekla (As, Pb, Cu, Zn i Mo), znatno su niže od 1. Niže vrednosti od 1 mogu se objasniti povećanom upotrebom fosilnih goriva, njihovim sagorevanjem i upotrebom kako u industrijske svrhe, tako i za zagrevanje stanova tokom zimskog perioda.

Pored toga, objašnjenje za nizak odnos srednjih vrednosti N/G za neke elemente bili bi meteorološki parametri, niske jutarnje temperature tokom zimskih meseci, slabo mešanje među vazдушnim slojevima, što rezultira višim koncentracijama zagađivača tokom zimskog perioda.

Kalijum takođe ima nisku vrednost odnosa koncentracija N/G. Poznato je da je K marker za sagorevanje biomase. Iako je 97% stanova u Boru priključeno na daljinski sistem centralnog grejanja, u okolini obdaništa postoji naselje koje za zagrevanje koristi drvo i ugalj, te otuda potiče povećani sadržaj K tokom grejne sezone. Dodatno, t-test pokazuje statistički značajne razlike u sadržaju K tokom ovih dveju sezona.

Vrednosti N/G, za PM₁₀ frakciju spolja, za elemente iz zemljine kore u opsegu su između 0.92-3.44, a za antropogene elemente između 0.25-0.76. Nešto viša vrednost odnosa N/G od 1 dobijena je i za S. Poznato je da proces oksidacije SO₂ favorizuju fotohemijske reakcije, stoga je sadržaj S viši tokom negrejne sezone.

Kao što se iz tabele 26 može videti vrlo slične vrednosti N/G odnosa dobijene su za većinu elemenata i za PM₁₀ frakciju unutra. Za elemente zemljine kore vrednosti odnosa N/G u opsegu su od 1.09-3.09, a za antropogene elemente su u opsegu od 0.31-0.72.

Osim za S i K F-test pokazuje da između standardnih devijacija elemenata postoji statistički značajna razlika na 95% nivou poverenja. Slično, t-test pokazuje statistički značajnu razliku na 95% nivou poverenja za sadržaj S i K u PM₁₀ frakciji unutra tokom negrejne i grejne sezone.

Tabela 27 - Vrednosti odnosa koncentracija N/G, F i t-testa za PM_{2.5} čestice spolja i unutra

Hem.element	PM _{2.5} SPOLJA			PM _{2.5} UNUTRA		
	Odnos srednjih			Odnos srednjih		
	vrednosti N/G	F-test	t-test	vrednosti N/G	F-test	t-test
As	0.20	22.85	-	0.33	7.25	-
Cd	0.73	1.08	0.73	1.36	5.65	-
Mn	2.50	5.21	-	1.71	0.56	3.14
Pb	0.26	14.86	-	0.27	7.38	-
Cu	0.26	47.36	-	0.34	2.25	-
S	1.07	1.00	-	1.41	1.98	2.65
Fe	0.78	1.48	2.86	0.74	1.77	2.76
Zn	0.42	2.18	-	0.41	4.32	-
Ca	1.18	6.42	-	1.05	6.16	-
Al	1.55	3.19	-	0.98	1.30	0.18
Mg	1.09	8.71	-	1.02	1.83	0.33
Mo	0.81	1.51	1.56	0.79	2.14	-
Na	3.17	54.95	-	3.00	35.20	-
K	0.39	2.26	-	0.37	2.19	-
Sr	0.77	2.51	-	0.69	1.74	4.76

Na osnovu podataka iz tabele 27, a koji se odnose na PM_{2.5} frakciju, uočava se da se vrednost odnosa koncentracije elemenata zemljine kore nalazi u opsegu od 0.77-3.17 za PM_{2.5} frakciju spolja, i od 1.02 do 3.00 za PM_{2.5} frakciju unutra. Upoređujući vrednosti odnosa koncentracija ovih elemenata u PM₁₀ i PM_{2.5} frakciji primećuje se da su one nešto niže u PM_{2.5} frakciji. Elementi zemljine kore prisutni su u PM₁₀ česticama tako da je rezultat sasvim očekivan. Nasuprot tome, vrednosti N/G odnosa za antropogene elemente u PM_{2.5} frakciji su niže u odnosu na PM₁₀ frakciju, i spolja i unutra, i nalaze se u opsegu 0.20-0.81 za PM_{2.5} frakciju spolja, i od 0.27-0.79 za PM_{2.5}

unutra. Rezultati su u skladu sa činjenicom da se teški i toksični metali vezuju u PM_{2.5} frakciju.

Srednja vrednost sadržaja As je čak 5 puta niža u PM_{2.5} frakciji i 4 puta niža u PM₁₀ frakciji tokom negrejne sezone. Vrednost odnosa N/G za Cd u PM_{2.5} frakciji spolja manja je od 1 (0.73), dok je u PM_{2.5} frakciji unutra veća od 1 (1.36). Ovakva situacija bi se mogla objasniti eventualnim prisustvom nekog unutrašnjeg izvora za Cd tokom negrejne sezone.

Pored posmatranog odnosa koncentracija N/G, izračunati su odnosi srednjih vrednosti koncentracija elemenata tokom perioda kada topionica nije radila (TNR) i u toku njenog rada (TR).

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 28 uočava se da se odnos srednjih vrednosti koncentracija TNR/TR za elemente zemljine kore u PM₁₀ frakciji spolja nalazi u opsegu od 0.50-1.42, a za elemente iz antropogenih izvora u intervalu od 0.06-0.50.

F-test za većinu elemenata pokazuje da postoji statistički značajna razlika na 95% nivou poverenja. Rezultati t-testa pokazuju da za Fe, Al, Mg, Mo i K ne postoji statistički značajna razlika između njihovih koncentracija tokom perioda TNR i TR. Drugim rečima, dominantan izvor ovih elemenata u PM₁₀ frakciji spolja nisu emisije iz stacionarnih izvora u topionici.

Visoka vrednost odnosa TNR/TR od 1.64 za Cr pokazuje da je ovaj element više zastupljen u periodu kada topionica nije radila. Vrednosti odnosa koncentracija TNR/TR > 1 u PM₁₀ frakciji spolja zabeležene su pored Cr za zemljane elemente Mn, Al, Ca i Sr. Vrednosti odnosa koncentracija TNR/TR < 1 niže su za većinu antropogenih elemenata u odnosu na vrednosti odnosa koncentracija N/G za istu frakciju. U konkretnom slučaju, sadržaj As je deset puta viši u periodu rada topionice, a Cd čak 17 puta. Jasno je da je za prisustvo ovih elemenata u respirabilnim česticama topionica glavni izvor.

Tabela 28 - Vrednosti odnosa koncentracija TNR/TR, F i t-testa za PM₁₀ čestice spolja i unutra

Hem.element	PM ₁₀ SPOLJA			PM ₁₀ UNUTRA		
	Odnos srednjih			Odnos srednjih		
	vrednosti TNR/TR	F-test	t-test	vrednosti TNR/TR	F-test	t-test
As	0.10	230.98	-	0.10	167.75	-
Cd	0.06	29.16	-	0.10	472.21	-
Mn	1.37	4.49	-	1.55	15.56	-
Pb	0.26	50.31	-	0.34	46.84	-
Cu	0.50	5.29	-	1.02	1.11	0.11
S	0.69	2.48	-	0.93	1.24	0.51
Fe	0.92	1.46	0.81	1.58	6.18	-
Zn	0.39	5.56	-	0.57	2.55	-
Cr	1.64	1.86	-	1.94	4.69	-
Ca	1.13	4.78	-	1.32	8.99	-
Al	1.19	1.47	1.50	1.39	4.23	-
Mg	0.90	1.68	1.08	0.98	3.97	-
Ti	0.74	2.60	-	0.88	1.25	0.85
Mo	0.91	1.05	0.65	1.14	1.14	0.98
Na	0.50	4.00	-	0.60	1.48	2.94
K	1.05	1.39	0.42	1.03	1.16	0.29
Sr	1.42	6.42	-	1.34	17.18	-

Kada je u pitanju PM₁₀ frakcija unutra, rezultati t-testa pokazuju da ne postoji statistički značajna razlika na 95% nivou poverenja između koncentracija Cu, S, Ti, Mo i K tokom perioda kada je topionica radila i kada je bila u remontu.

Rezultati za PM₁₀ frakciju unutra u skladu su sa rezultatima dobijenim za PM₁₀ frakciju spolja. Vrednosti odnosa koncentracija TNR/TR za zemljane elemente su u intervalu 0.60-1.58, a za one antropogenog porekla u intervalu 0.10-1.14.

U PM_{2.5} frakciji spolja još je izraženiji uticaj rada topionice na emisiju pojedinih antropogenih elemenata (tabela 29). Naime, odnos srednjih vrednosti koncentracija TNR/TR niži je nego kod PM₁₀ frakcije spolja za pojedine elemente, a znatno niži u poređenju sa vrednošću odnosa koncentracija N/G. Tako, na primer, sadržaj As u PM_{2.5} frakciji spolja viši je 12.5 puta u periodu TR u odnosu na TNR period, a 5 puta viši tokom grejne u odnosu na negrejnu sezonu.

Kao i kod PM₁₀ frakcije spolja t-test pokazuje da ne postoji statistički značajna razlika između koncentracija Fe, Mo i K tokom TR i TNR perioda. Izvor ovih elemenata u atmosferi nije samo topionica.

Za zemljane elemente dobijene su nešto niže vrednosti nego u PM₁₀ frakciji spolja, razumljivo jer ovi elementi prate PM₁₀ frakciju.

Isti trend primećen je i kod PM_{2.5} frakcije unutra. Jedina razlika je kod Cu, odnos srednjih vrednosti koncentracija TNR/TR 2.5 puta je viši unutra u odnosu na spolja što može da ukaže na neki unutrašnji izvor za Cu.

Na osnovu t-testa za PM_{2.5} frakciju unutra zapaža se da ne postoji statistički značajna razlika na 95% nivou poverenja između srednjih vrednosti koncentracija Mn, Cu, Al, Mg, Mo, K i Sr tokom TR i TNR perioda.

Tabela 29 - Vrednosti odnosa koncentracija TNR/TR, F i t-testa za PM_{2.5} čestice spolja i unutra

Hem.element	PM _{2.5} SPOLJA			PM _{2.5} UNUTRA		
	Odnos srednjih			Odnos srednjih		
	vrednosti TNR/TR	F-test	t-test	vrednosti TNR/TR	F-test	t-test
As	0.08	339.64	-	0.07	447.92	-
Cd	0.08	593.83	-	0.10	543.90	-
Mn	1.18	4.72	-	1.14	1.07	0.79
Pb	0.32	33.60	-	0.29	43.67	-
Cu	0.36	26.38	-	0.90	1.37	0.48
S	0.78	4.40	-	0.84	2.50	-
Fe	1.01	1.18	0.09	1.23	2.19	-
Zn	0.42	6.97	-	0.46	9.61	-
Cr	1.66	1.99	-	1.88	3.19	-
Ca	0.94	3.85	-	1.11	5.57	-
Al	1.05	3.73	-	1.15	1.47	1.61
Mg	0.84	4.11	-	0.93	1.02	1.36
Mo	1.07	1.12	0.51	1.10	1.09	0.72
Na	0.50	4.72	-	0.66	1.25	2.33
K	1.02	1.35	0.12	1.00	1.04	0.04
Sr	1.18	2.49	-	1.15	1.36	1.63

4.8 Pearsonova korelacija između hemijskih elemenata i koncentracija respirabilnih čestica frakcija PM₁₀ i PM_{2.5} iz spoljašnje sredine

Linearna korelacija između analiziranih hemijskih elemenata iskazana je koeficijentom korelacija - r koji se kreće od -1 (negativna korelacija), preko 0 (ne postoji korelacija) do +1 (pozitivna korelacija). Prema r vrednostima razlikujemo slabu (0.25 do 0.50 ili od -0.25 do -0.50), umerenu (0.50 do 0.75 ili od -0.50 do -0.75) i jaku (0.75 do 1 ili od -0.75 do -1) pozitivnu ili negativnu povezanost između varijabli (*Dawson and Trapp, 2004*).

Prikaz vrednosti korelacije elemenata sa PM_{10} i $PM_{2.5}$ frakcijama, spolja, prikazan je u tabeli 30.

Kao što se iz tabele 30 može videti jaka korelacija ($r > 0.75$) zabeležena je između PM čestica i sledećih vrsti: Ag, As, Cd, Cr, Fe, K, Mn, Mo, Na, S, Sr, Ti i Zn. Visoke r vrednosti ($r > 0.80$) zabeležene su između As, Cd, K, Pb, Mo i S i finije frakcije čestica tokom GS i TR perioda. Tokom TNR perioda r vrednosti su niže za većinu elemenata (osim za K i Pb) što ukazuje na antropogeno poreklo i topionicu kao glavnog emitera As, Cd, Mo i S.

4.9 Uticaj meteoroloških parametara na nivo respirabilnih čestica frakcija PM_{10} i $PM_{2.5}$ iz spoljašnje sredine

Meteorološki parametri (temperatura, relativna vlažnost vazduha, pritisak i brzina vetra) tokom kampanje merenja preuzeti su sa automatske meteorološke stanice (AMS) Park i sumarno dati u tabeli 31. Pravac vetrova za sva četiri posmatrana perioda (NS, GS, TNR, TR) prikazan je na slikama 19 a-d.

Brzina i pravac vetra pružaju informacije u realnom vremenu o regionalnom transportu zagađivača i koriste se za procenu odnosa između izvora i nivoa zagađenja vazduha. Pravac prostiranja vetra odražava geološku strukturu regiona.

Tabela 30 - Pearsonovi koeficijenti korelacije između hemijskih elemenata i PM₁₀ i PM_{2.5} čestica

KOEFICIJENT KORELACIJE								
Element	NS		GS		TNR		TR	
	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}
Ag	-	-	0.94	0.81	0.95	0.86	-	-
Al	0.42	0.48	0.22	0.64	0.47	0.45	0.45	0.43
As	0.97	0.90	0.89	0.83	0.77	0.59	0.87	0.81
Ca	0.16	0.26	0.25	0.48	0.15	0.37	0.38	0.41
Cd	0.84	0.95	0.56	0.92	0.34	0.69	0.69	0.91
Cr	0.76	0.70	-	-	0.88	0.82	0.64	0.61
Cu	0.46	0.29	0.16	0.03	0.43	0.64	0.38	0.16
Fe	0.43	0.55	0.12	0.51	0.48	0.84	0.21	0.33
K	0.58	0.68	0.78	0.87	0.83	0.92	0.82	0.92

nastavak

KOEFICIJENT KORELACIJE

Element	NS		GS		TNR		TR	
	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}
Mg	0.21	0.49	0.70	0.71	0.10	0.62	0.51	0.49
Mn	0.35	0.75	0.81	0.88	0.43	0.84	0.76	0.65
Mo	0.56	0.52	0.60	0.88	0.61	0.59	0.60	0.84
Na	0.74	0.68	0.77	0.47	0.98	0.96	0.75	0.67
Ni	0.48	-	-	-	-	-	0.09	-
Pb	0.64	0.91	0.95	0.97	0.87	0.97	0.90	0.96
S	0.54	0.83	0.81	0.93	0.22	0.41	0.79	0.84
Sb	0.14	-	-	-	-	-	-	-
Se	-	-	0.48	0.55	-	-	-	-
Sr	0.21	0.65	0.51	0.83	0.15	0.80	0.53	0.54

nastavak

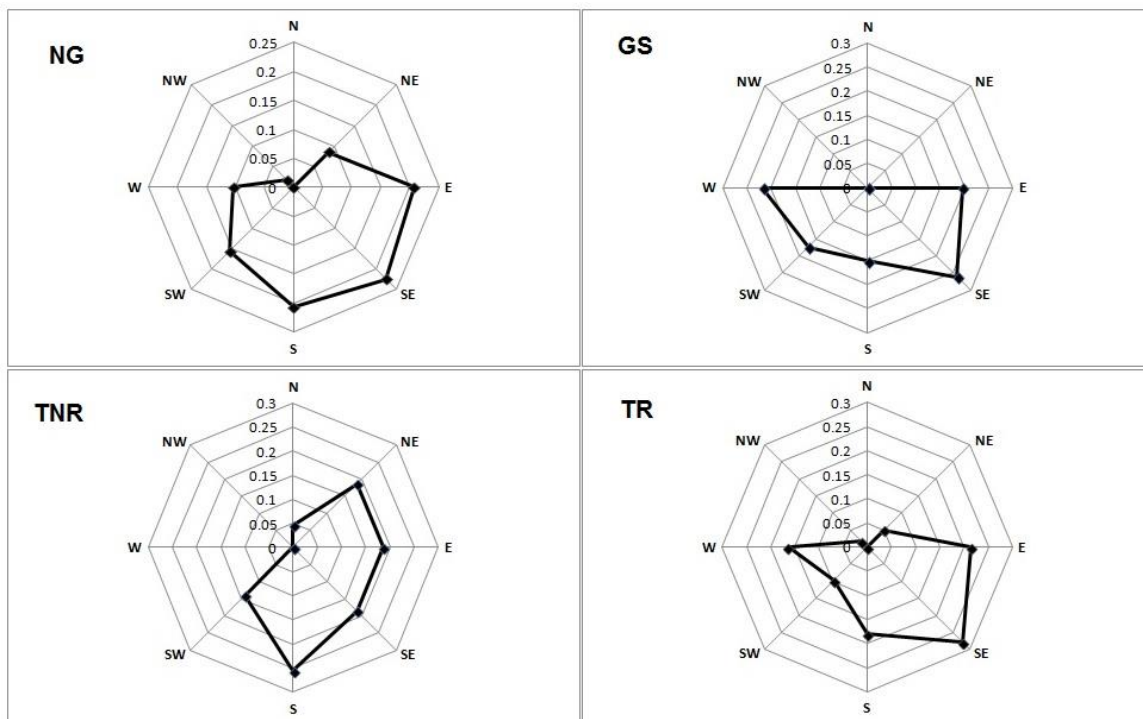
KOEFICIJENT KORELACIJE

Element	NS		GS		TNR		TR	
Ti	0.55	0.50	-	-	0.62	-	0.79	0.71
Zn	0.59	0.86	0.86	0.97	0.12	0.76	0.70	0.90

Tabela 31 – Deskriptivna statistika meteoroloških parametara tokom kampanje merenja

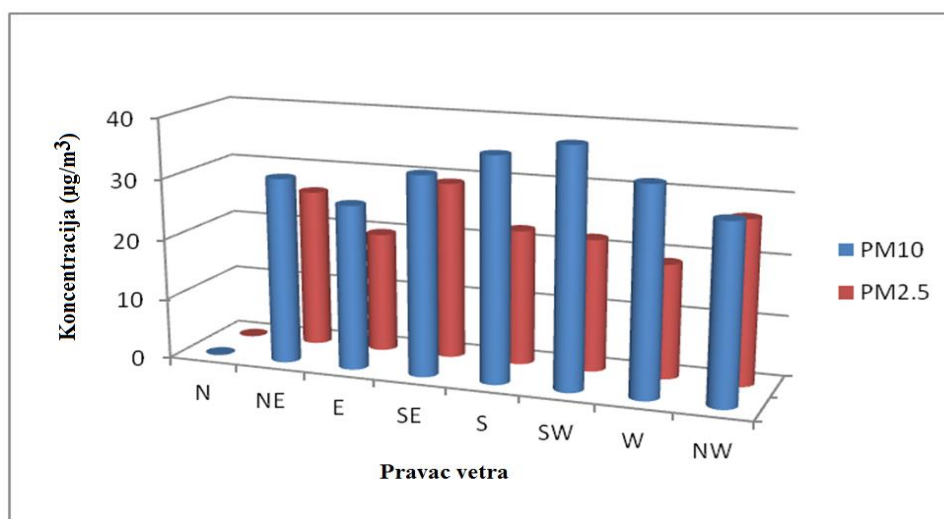
Meteorološki parametri		NS	GS	TNR	TR
Temperatura (°C)	\bar{x}	18.4	1.4	10.3	11.3
	min	3.8	-13.6	-13.6	-4.7
	max	25.9	25.9	24.4	25.9
Vazdušni pritisak (mbar)	\bar{x}	968.1	971.3	973.5	966.7
	min	943.0	937.8	943.0	937.8
	max	991.0	997.3	997.3	990.1
Relativna vlažnost vazduha (%)	\bar{x}	74.9	83.2	76.5	80.0
	min	58.2	54.1	58.2	54.1
	max	93.8	99.7	99.7	99.3
Brzina vetra (m/s)	\bar{x}	1.7	1.5	1.6	1.6
	min	0.9	0.6	0.6	0.7
	max	3.8	2.9	3.8	3.3
Pravac vetra (°)	\bar{x}	156.6	178.9	172.1	162.4
	min	26.5	73.6	33.4	26.5
	max	293.6	278.6	285.7	293.6

Analizirajući podatke o pravcu vetra (videti sliku 19 a-d) tokom čitavog perioda kampanje merenja uočava se da, u proseku, vetar najčešće duva iz pravca istok, jugoistok i jug. To znači da se izabrano merno mesto (obdanište "Boško Buha") nalazi na pravcu vetrova koji nose zagađenje vazduha iz topionice i ostalih metalurških postrojenja u RTB Bor.

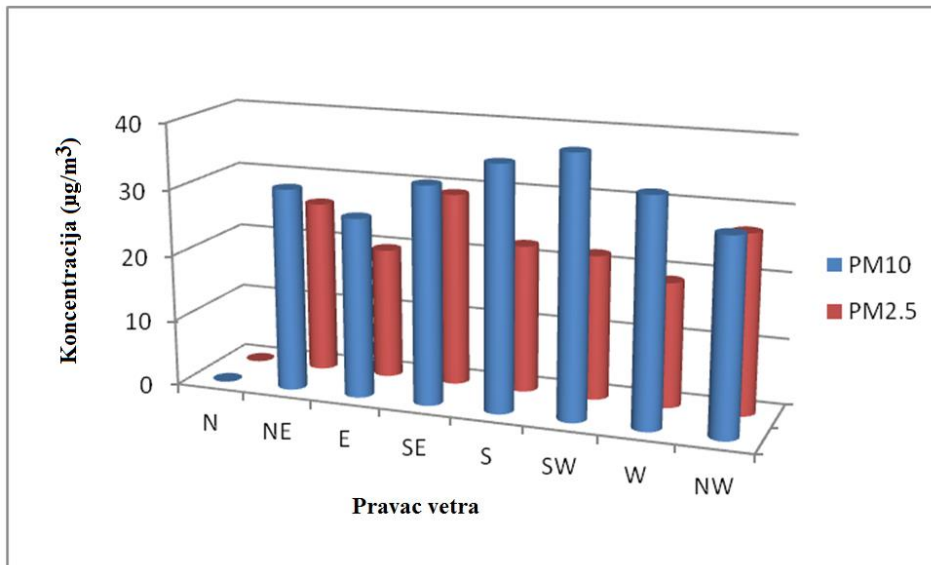


Slika 19 - Pravac vetra tokom perioda NS, GS, TNR i TR

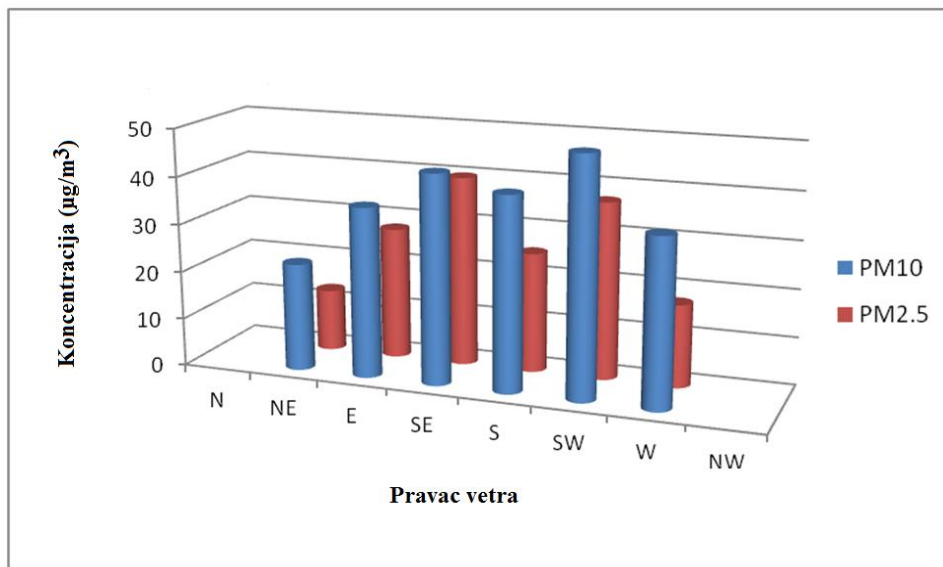
Srednje vrednosti koncentracija PM_{10} i $PM_{2.5}$ čestica za svaki pravac vetra, tokom sva četiri perioda posmatranja, prikazane su na slici 20-23. Najviše koncentracije PM_{10} i $PM_{2.5}$ čestica povezane su sa vetrovima koji duvaju iz pravca jug, jugozapad, jugoistok i istok.



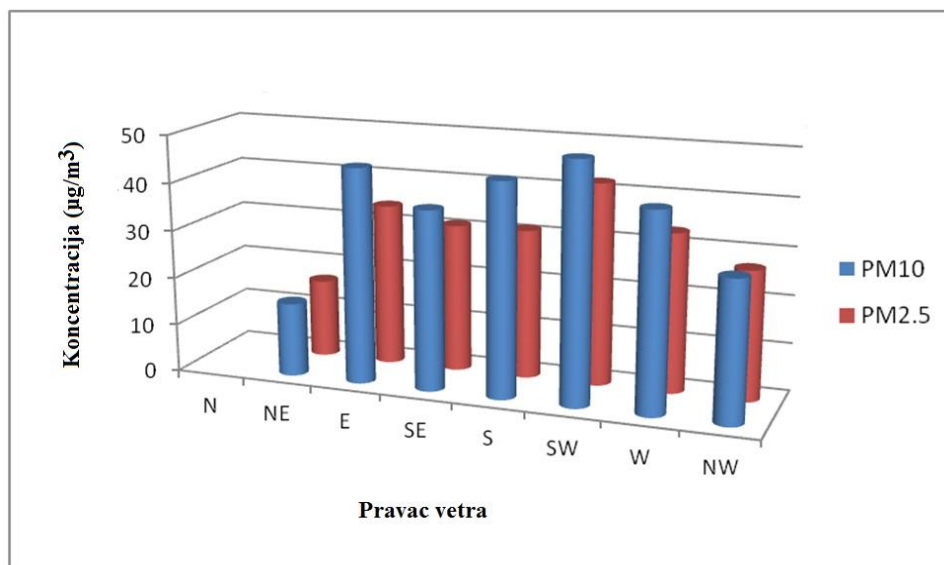
Slika 20 – Srednje vrednosti koncentracija PM_{10} i $PM_{2.5}$ čestica po svakom od 8 dominantnih pravaca tokom negrejne sezone



Slika 21 – Srednje vrednosti koncentracija PM₁₀ i PM_{2.5} čestica po svakom od 8 dominantnih pravaca tokom grejne sezone



Slika 22 – Srednje vrednosti koncentracija PM₁₀ i PM_{2.5} čestica po svakom od 8 dominantnih pravaca tokom perioda kada topionica nije radila



Slika 23 – Srednje vrednosti koncentracija PM₁₀ i PM_{2.5} čestica po svakom od 8 dominantnih pravaca tokom perioda kada je topionica radila

Prosečna brzina vetra varira od 0.7 - 3.8 m/s tokom posmatranog perioda. Nije bilo vetrova iz pravca severa, a u malom procentu su zastupljeni i vetrovi iz pravca severoistoka i severozapada.

Najozbiljnija epizoda čestičnog aerozagađenja zabeležena je tokom zimskih meseci, u periodu kada je topionica radila, period tokom koga su dnevne temperature varirale između -4.5 °C i -12.9 °C, u periodu tišine (brzina vetra uglavnom < 1.0 m/s), kao i tokom perioda bez padavina.

Usled višedecenijskog rudarenja na području grada Bora, podizanjem visokih planira (odlagališta jalovine), došlo je do promene pravca vetra i povećan je broj dana bez vetra (period tišine). Sve ovo uslovalo je povećano zagađenje vazduha kao posledicu smanjenog prirodnog provetravanja.

Primenjujući model višestruke linearne regresije ispitan je uticaj meteoroloških parametara (temperature, brzine vetra, rel. vlažnosti vazduha i pritiska) na sadržaj PM₁₀ i PM_{2.5} čestica tokom sva četiri perioda trajanja kampanje.

Rezultati su pokazali da od svih meteoroloških parametara temperatura najviše utiče na sadržaj PM čestica, da je uticaj evidentan tokom svih perioda posmatranja, kao

i da je taj uticaj najizraženiji tokom perioda kada topionica nije radila. Pored toga, uticaj temperature je izraženiji kod PM_{2.5} frakcije.

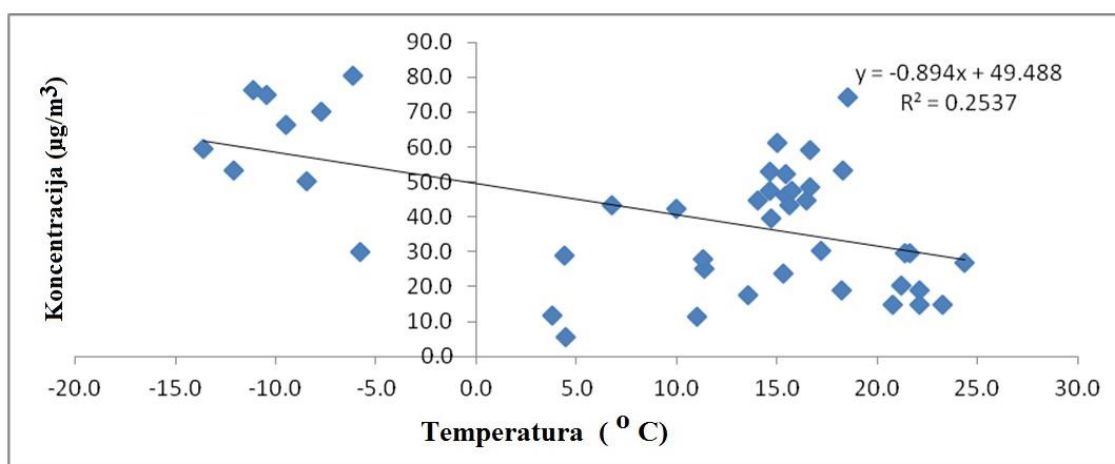
Relativna vlažnost vazduha ne korelira sa sadržajem PM čestica tokom čitavog perioda trajanja kampanje.

Uticaj vazdušnog pritiska na sadržaj PM čestica zabeležen je samo tokom perioda kada topionica nije radila. Pored toga, slaba pozitivna korelacija (0.40) između vazdušnog pritiska i koncentracije PM₁₀ čestica zabeležena je tokom negrejne sezone.

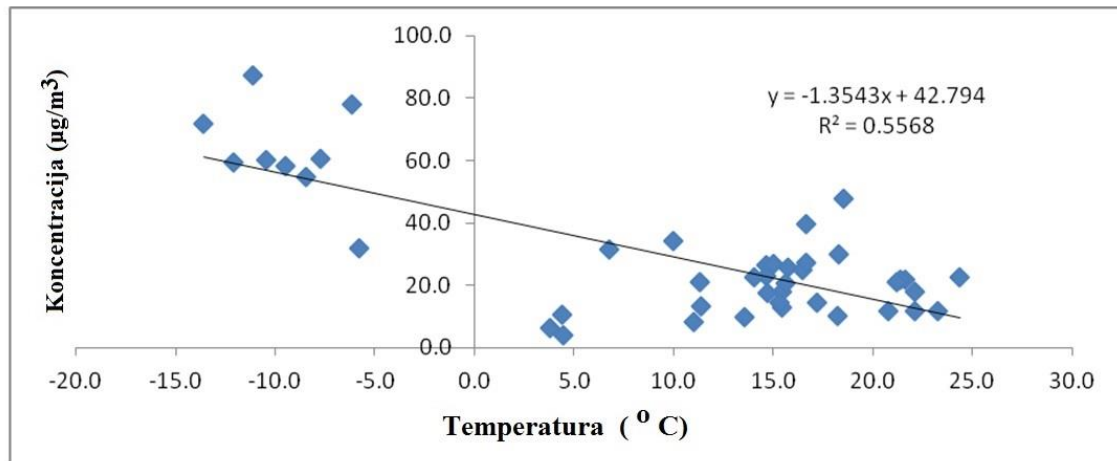
Brzina vetra negativno korelira sa koncentracijom PM čestica tokom perioda kada topionica nije radila.

Uopšteno gledano, uticaj meteroloških parametara bio je najizraženiji tokom perioda kada topionica nije radila (svih sem relativne vlažnosti vazduha) te je iz tog razloga grafički dat samo prikaz zavisnosti koncentracija PM čestica od temperature (slike 24 i 25), brzine vetra (slike 26 i 27) i atmosferskog pritiska (slike 28 i 29) tokom ovog vremenskog perioda.

Sa slika 24 i 25 uočava se da koncentracije PM₁₀ i PM_{2.5} čestica negativno koreliraju sa temperaturom vazduha. Koncentracije PM₁₀ i PM_{2.5} čestica opadaju za 0.89 µg/m³ i 1.36 µg/m³ za svaki porast temperature od 1 °C respektivno.



Slika 24 – Masena koncentracija PM₁₀ čestica u funkciji temperature tokom TNR perioda



Slika 25 – Masena koncentracija PM_{2.5} čestica u funkciji temperature tokom TNR perioda

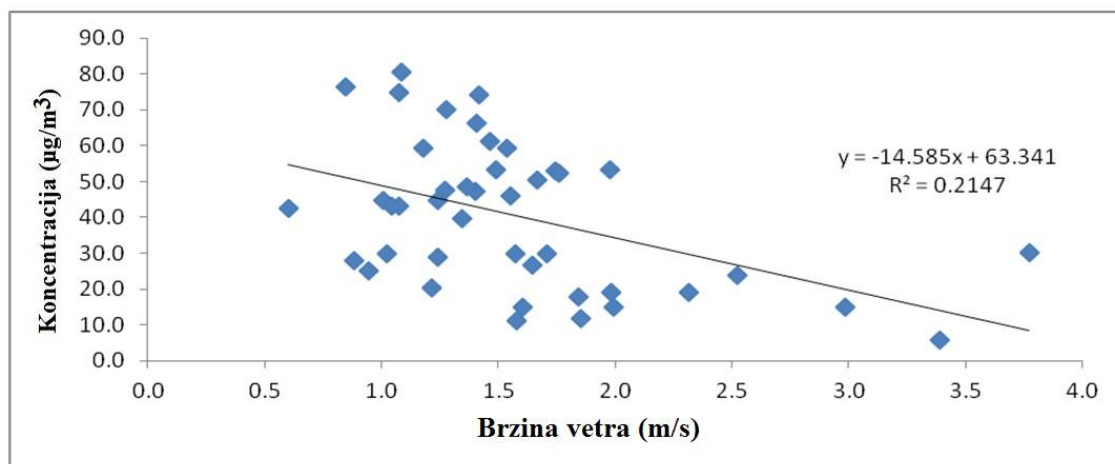
Sa porastom temperature vazduha dolazi do intenzivnog zagrevanja tla i donjih slojeva vazduha usled čega zagađujuće materije više difunduju i koncentracije PM čestica opadaju. Efekat je izraženiji kod finije frakcije.

Do sličnih rezultata koji pokazuju negativnu korelaciju između temperature i koncentracije PM₁₀ čestica došli su *Ilten i Selici (2008)* ispitujući ovu korelaciju u Balikesir području u Turskoj, *Li i saradnici (2015)* za jedno od najzagađenijih područja u Kini, Shijiazhuang, kao i *Tecer i saradnici (2008)* prateći promenu koncentracije PM čestica u Zonguldaku (Turska) na Crnom moru, gradu sa razvijenom industrijom uglja.

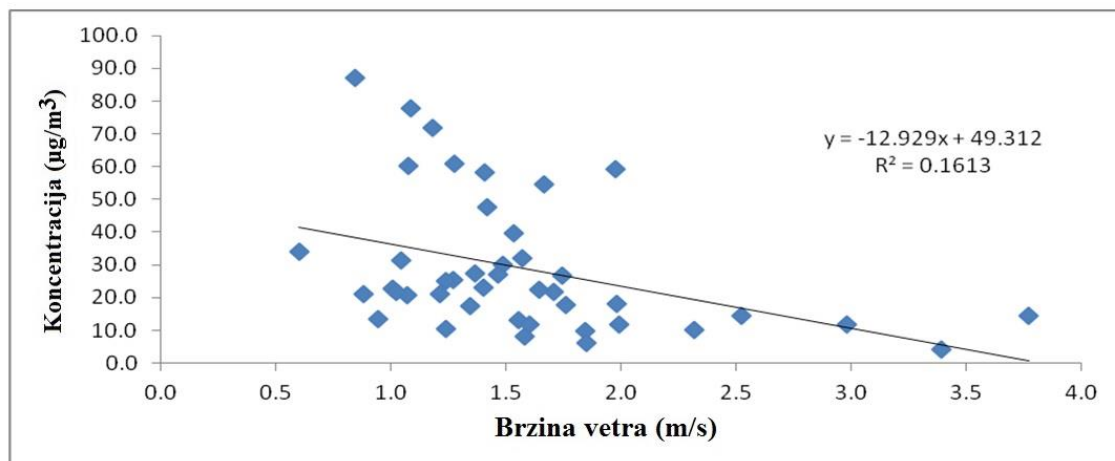
Za razliku od njih, *Ediagbonya i saradnici (2013)* su ispitujući zavisnost koncentracije PM₁₀ čestica od temperature u blizini petrohemijskih postrojenja u Nigeriji, dobili pozitivnu korelaciju. *Jayamurugan i saradnici (2013)* su ispitujući uticaj meteroloških parametara na gasovite zagađivače i respirabilne čestice tokom sezone pre monsuna, tokom leta, i nakon monsuna, u priobalnom gradu Indije, utvrdili postojanje pozitivne korelacije između temperature i TSP i PM čestica tokom letnje i pre monsunske sezone. Negativna korelacija između ovih parametara zabeležena je tokom perioda nakon monsuna.

Nameće se zaključak da svaka sezona ima jedinstvene meterološke parametre koji utiču na koncentraciju respirabilnih čestica i gasovitih zagađivača na ovaj ili onaj način, u zavisnosti od toga koji će konkurentski mehanizam prevagnuti.

Tokom perioda kada topionica nije radila, prosečna brzina vetra bila je između 0.6 m/s i 3.8 m/s. Kao što se sa slika 26 i 27 može videti, tokom ovog perioda, sa povećanjem brzine vetra usled raznošenja i razblaženja zagađivača u pravcu dominantnih vetrova, koncentracija PM čestica je opadala. Koeficijent korelacije između brzine vetra i koncentracije PM čestica iznosio je -0.46 za PM₁₀ frakciju i -0.40 za PM_{2.5} frakciju.



Slika 26 – Masena koncentracija PM₁₀ čestica u funkciji brzine vetra tokom TNR perioda



Slika 27 – Masena koncentracija PM_{2.5} čestica u funkciji brzine vetra tokom TNR perioda

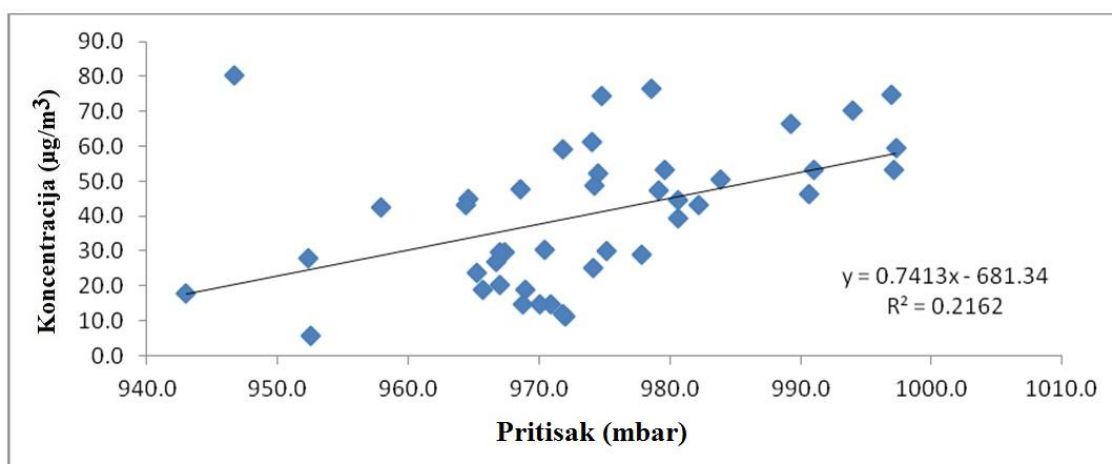
Do najvećeg zagađenja dolazi tokom perioda tišine usled slabe difuzije vazduha (brzina vetra oko 0.5 m/s). Vremenski uslovi koji se odlikuju visokom stabilnošću

vazduha i malom brzinom vetra utiču na povećanje nivoa zagađenja usled smanjenog mešanja među slojevima vazduha. Kao posledica takvih vremenskih uslova dolazi do češćeg prekoračenja propisanih graničnih vrednosti za koncentracije PM čestica.

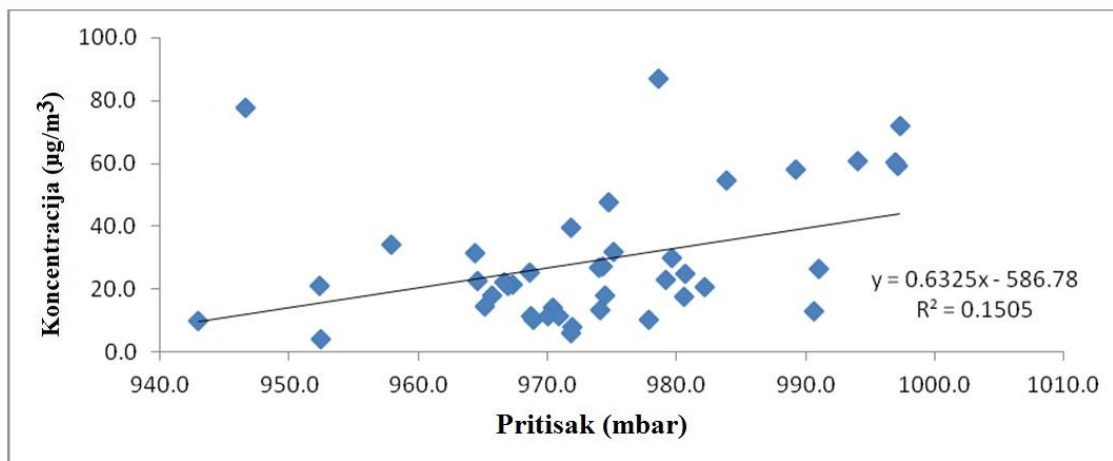
Koncentracije PM čestica, kao što se sa slika 28 i 29 može videti, pokazuju pozitivnu korelaciju sa vazдушnim pritiskom tokom TNR perioda. Korelacija je umereno pozitivna, koeficijent korelacije iznosi 0.46 i 0.39 za PM₁₀ i PM_{2.5} čestice respektivno. Ukupno 22% varijabli u koncentraciji PM₁₀ čestica, kao i 15% varijabli u koncentraciji PM_{2.5} čestica moguće je objasniti uticajem atmosferskog pritiska.

Usled razlike u vazдушnom pritisku brzina vetra raste čime je difuzija PM čestica veća. Suprotno, pod uticajem niskog vazdušnog pritiska uspostavljaju se stabilni atmosferski uslovi bez vetra što pogoduje stvaranju toplotnog inverzionog sloja, a što kao dalju posledicu, ima porast PM čestica.

Pozitivnu korelaciju između atmosferskog pritiska i koncentracije PM₁₀ čestica ustanovili su *Giri i saradnici* (2008) ispitujući uticaj meteroloških parametara na sadržaj PM₁₀ čestica u Katmandu dolini Nepala, *Guo i saradnici* (2015) tokom analize meteroloških uticaja na PM čestice u gradu Shijiazhuang u Kini, kao i *Majewski i saradnici* (2011) ispitujući datu zavisnost na području Varšave u Poljskoj.



Slika 28 – Masena koncentracija PM₁₀ čestica u funkciji atm. pritiska tokom TNR perioda



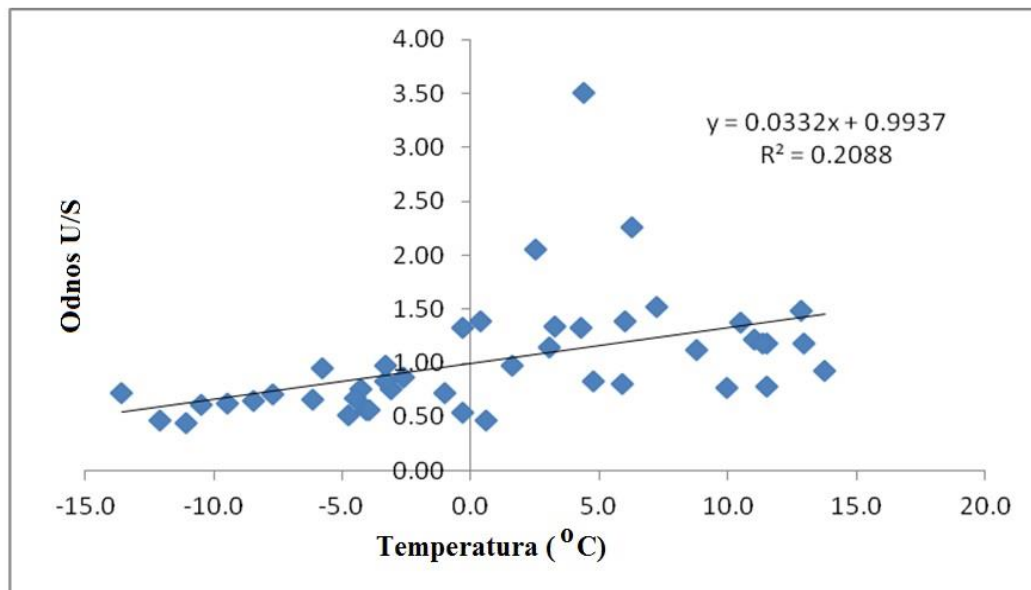
Slika 29 – Masena koncentracija PM_{2.5} čestica u funkciji atm. pritiska tokom TNR perioda

4.10 Uticaj meteoroloških parametara na nivo respirabilnih čestica frakcija PM₁₀ i PM_{2.5} u unutrašnjem prostoru

U cilju utvrđivanja uticaja meteoroloških parametara na zagađenje u unutrašnjem prostoru ispitivana je zavisnost odnosa PM čestica unutra/spolja (U/S) od meteoroloških parametara tokom čitavog perioda posmatranja.

Na slici 6 prikazane su varijacije U/S odnosa za PM_{2.5} čestice u funkciji temperature za set podataka tokom grejne sezone. Vrednost R² (0.2088) pokazuje izvesnu korelaciju između temperature i U/S odnosa PM_{2.5} čestica. Kao što se sa slike 30 može videti sa povećanjem T dolazi do povećanja U/S odnosa. Povećanje nije veliko, iznosi 0.0332 po °C.

Ova pojava se može objasniti efektom “guranja” usled termalne difuzije. Naime, usled više spoljašnje temperature, PM_{2.5} čestice su “ugurane” unutra kroz vrata, proreze na prozorima, dok se suprotan proces odigrava pri nižoj spoljašnjoj temperaturi. Do istih saznanja o uticaju temperature na U/S došao je i [Chan \(2002\)](#) na osnovu prikupljenih podataka tokom 9 meseci na Univerzitetu u Hong Kongu.

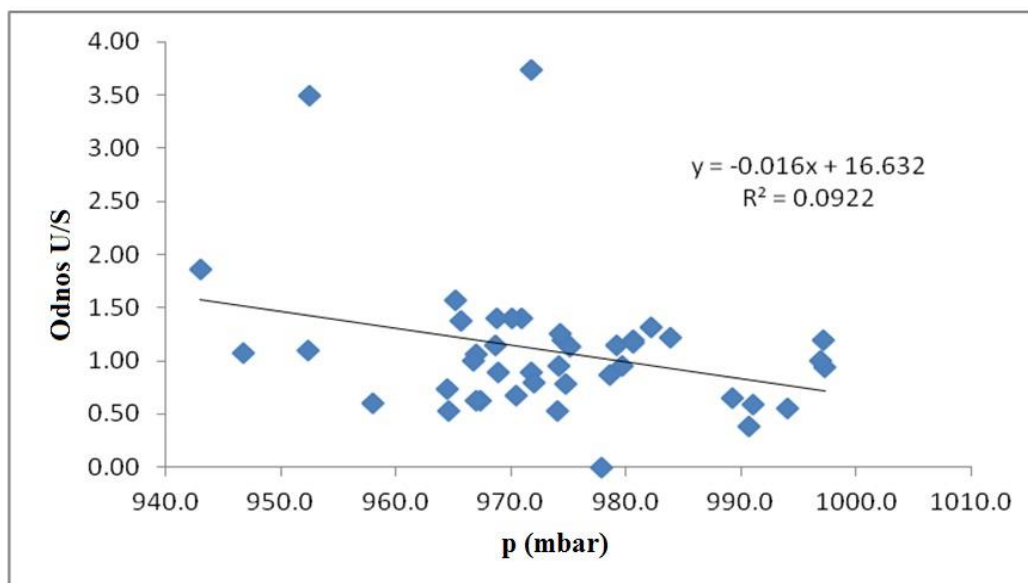


Slika 30 - Varijacije odnosa unutra/spolja (U/S) za PM_{2.5} frakciju u zavisnosti od spoljašnje temperature tokom GS perioda

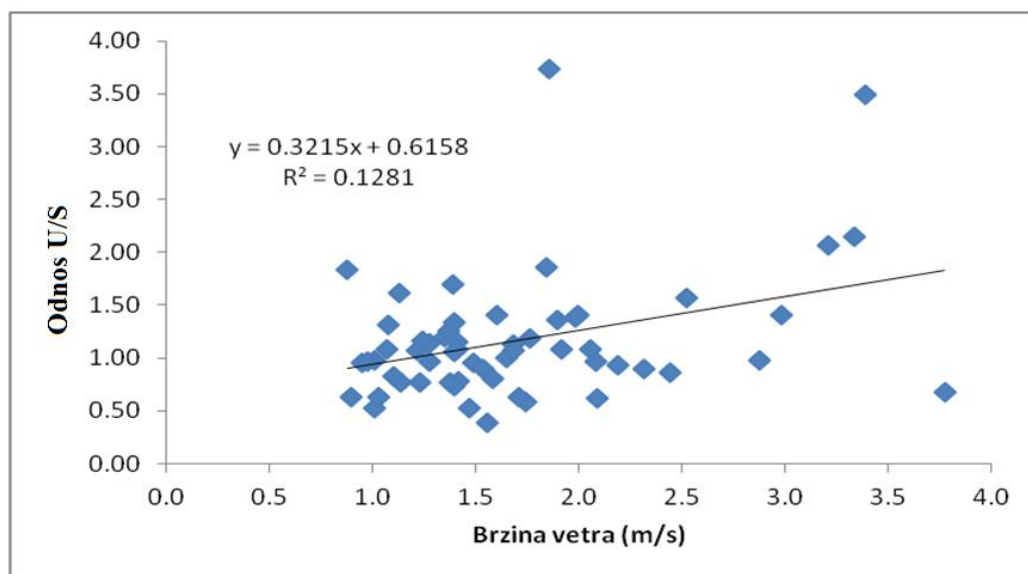
Na graficima koji daju zavisnost U/S odnosa u funkciji vazdušnog pritiska dobijene vrednosti R^2 za obe frakcije, tokom sva četiri perioda posmatranja, veoma su niske (između 0.010 do 0.102 za PM₁₀ i između 0.000 do 0.040 za PM_{2.5} frakciju). Podaci pokazuju da vazdušni pritisak ne utiče na vrednost U/S odnosa. Atmosferski pritisak se ne menja značajno tokom posmatranog perioda, preciznije, razlika između minimalne i maksimalne vrednosti iznosi svega 4.8% tokom NS, 6.0 tokom GS, 5.4% tokom TNR perioda i 5.3% tokom TR perioda. Na slici 31 prikazana je zavisnost U/S odnosa za PM₁₀ čestice u funkciji vazdušnog pritiska tokom TNR perioda.

Ustanovljeno je da ne postoji korelacija između U/S odnosa i relativne vlažnosti vazduha za obe frakcije tokom čitavog perioda trajanja kampanje.

Što se tiče uticaja brzine vetra na vrednost U/S odnosa rezultati su pokazali slabu pozitivnu korelaciju za obe frakcije tokom TNR perioda (R^2 iznosi 0.173 za PM₁₀ frakciju i 0.106 za PM_{2.5} frakciju), i za PM₁₀ frakciju tokom negrejne sezone (slika 32).



Slika 31 - Varijacije odnosa unutra/spolja (U/S) za PM₁₀ frakciju u zavisnosti od atm. pritiska tokom TNR perioda



Slika 32 - Varijacije odnosa unutra/spolja (U/S) za PM₁₀ frakciju u zavisnosti od brzine vetra tokom NS perioda

Povećanjem brzine vetra dolazi do povećane horizontalne i vertikalne disperzije zagađivača u spoljašnjoj sredini tako da vrednost U/S odnosa zavisi pre svega od aktivnosti u unutrašnjem prostoru. Rezultati studije sprovedene u Hong Kongu ([Chan, 2002](#)) pokazuju da ne postoji korelacija između U/S odnosa i brzine vetra.

Meteorološki parametri, pre svega, brzina i pravac vetra, igraju značajnu ulogu u transportu i prostornoj raspodeli polutanata nastalih tokom aktivnosti u procesu proizvodnje bakra. *Šerbula i autori (2010)* istraživali su sadržaj arsena na tri različita merna mesta, na razdaljini od 0.8 km (Park), 1.9 km (Institut) i 2.5 km (Jugopetrol) od topionice bakra u Boru. Srednji sadržaj arsena bio je oko 2.5 puta niži na mernom mestu Institut, dok je na najudaljenijem mernom mestu bio svega oko 1.4 puta niži nego na mernom mestu Park. Ova pojava se može objasniti činjenicom da se najudaljenije merno mesto (Jugopetrol) nalazi na pravcu prostiranja dominantnih vetrova tokom trajanja ove kampanje, WNW (zapad-severozapad) i NW (severozapad).

Preliminarna studija (*Kovacevic et al., 2010*), takođe sprovedena u blizini industrijskog kompleksa u Boru, pokazala je da je najveća količina arsena, i drugih metala, zabeležena tokom perioda bez vetra, tz. perioda tišine. Usled nemogućnosti odnošenja i razblaživanja polutanata koji se emituju iz stacionarnih izvora putem vetra često se na mernom mestu Park u Boru beleže veoma visoke koncentracije arsena, SO₂, kao i drugih polutanata.

Pored brzine i pravca vetra, temperatura i vlažnost vazduha su meteorološki parametri koji takođe utiču na sadržaj arsena u vazduhu. Visoka temperatura i niska vlažnost pogoduju resuspenziji prašine nastale tokom procesa eksploatacije i prerade rude što za posledicu ima povišen sadržaj arsena i ostalih polutanata. Nasuprot tome, niske temperature i visoka vlažnost, pogotovu kiša, dovode do " ispiranja " vazduha i smanjenja sadržaja polutanata u njemu.

4.11 Masena koncentracija SO₂ tokom posmatranih perioda

Podaci za sadržaj SO₂ tokom posmatranog perioda u ovom radu dati su u tabeli 32. Kao što se iz tabele može uočiti broj dana kada je prekoračena dnevna vrednost kreće se u rasponu od 23.3% (tokom TNR perioda) do 68.9% (tokom TR). Gotovo 3x više dnevnih prekoračenja je zabeleženo tokom perioda kada je topionica radila u odnosu na period kada nije radila. Očigledno je da je topionica glavni emiter ovog gasovitog zagađivača.

Tabela 32 – Statistički parametri za sadržaj SO₂ tokom kampanje merenja

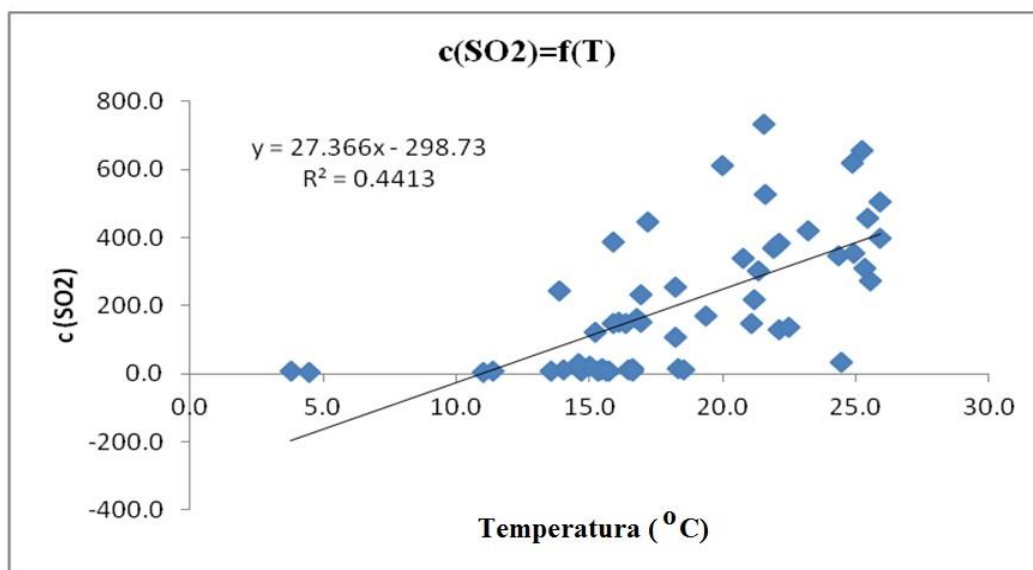
SO ₂	NS	GS	TNR	TR
\bar{x} (µg/m ³)	203.7	208.6	100.8	281.2
s	202.2	258.1	142.1	247.8
min	4.4	18.9	4.4	18.9
mediana	148.0	87.3	35.5	210.4
max	734.0	1305.1	525.0	1305.8
Broj dana kada je prekoračena dnevna vrednost	33	20	10	42
% prekoračenja	56.9	43.5	23.3	68.9

Vrednosti Pearsonovih koeficijenata korelacije pokazuju da ne postoji korelacija, ili je pak jako slaba, između PM₁₀ i PM_{2.5} i SO₂ što ukazuje da potiču iz različitog izvora. Izuzetak je period kada topionica nije radila tokom kojeg je zabeležena slaba negativna korelacija između PM₁₀ i SO₂ (-0.36). Jaka pozitivna korelacija zabeležena je između arsena u PM_{2.5} i SO₂ gasa (r=0.72) tokom grejne sezone što ukazuje da potiču iz istog izvora, tj. nastaju sagorevanjem uglja.

Korelacija između meteoroloških parametara i nivoa SO₂ razlikuje se od perioda posmatranja, kao i od samih parametara. Tako na primer, nije zabeležena korelacija između meteoroloških parametara i nivoa SO₂ tokom perioda kada je topionica radila. Vrednosti Pearsonovih koeficijenata korelacije pokazuju slabu negativnu korelaciju sa pritiskom tokom NS, GS i TNR perioda. Korelacija između relativne vlažnosti vazduha i SO₂ je slabo pozitivna tokom GS (0.26) dok je tokom TNR perioda slabo negativna (-0.32). Zabeležena je slaba pozitivna korelacija između SO₂ gasa i brzine vetra tokom GS i TNR perioda. Slaba Pearsonova korelacija između sulfata i brzine vetra ukazuje na to da se sekundarni sulfati formiraju naknadnim reakcijama SO₂ gasa iz lokalnih emitera u atmosferi.

Uticaj temperature na koncentraciju SO₂ gasa prikazan je tokom perioda negrejne sezone na slici 33. Temperatura i SO₂ pozitivno koreliraju (0.66), sa

povećanjem temperature za 1 °C povećava se koncentracija SO₂ gasa u iznosu od 27.4 µg/m³.



Slika 33 – Grafik zavisnosti koncentracije SO₂ u funkciji temperature tokom NS perioda

4.12 Vrednosti faktora obogaćenja za respirabilne čestice frakcija PM₁₀ i PM_{2.5} u spoljašnjoj sredini i unutrašnjem prostoru

Lee i saradnici (1994) su izračunali visoke vrednosti faktora obogaćenja (FO) za As, Ag, Cd, Cr, Se i Zn u urbanoj zoni Walsall, na udaljenosti manjoj od 1 km od topionice bakra, što svakako ukazuje na antropogeno poreklo ovih elemenata. Izračunata vrednost FO za As od 652.1 istog je reda veličine sa vrednostima FO za As u PM₁₀ i PM_{2.5} česticama, i spolja i unutra, tokom perioda kada topionica nije radila.

U tabelama 33 i 34 dat je sumarni pregled izračunatih FO vrednosti za sva četiri posmatrana perioda. Na slikama 34-37 dat je uporedni prikaz vrednosti faktora obogaćenja za elemente antropogenog porekla za svaki posmatrani period.

Tabela 33 - Vrednost faktora obogaćenja (FO) tokom NS i GS perioda za obe frakcije spolja i unutra

	NEGREJNA SEZONA				GREJNA SEZONA			
	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5
	spolja	spolja	unutra	unutra	spolja	spolja	unutra	unutra
Ag	-	-	-	-	104376	206804	110885	148474
As	2020	2177	1837	3007	9858	19871	7698	11153
Ca	11.2	14.2	12.0	18.3	12.5	21.0	16.0	20.2
Cd	11995	8179	8528	25627	19371	26108	12919	21114
Cr	28.0	39.1	27.2	53.6	-	-	-	-
Cu	250	182	237	278	929	1353	876	968
Fe	1.7	1.3	1.4	1.4	2.7	2.7	2.3	2.2
K	6.4	8.3	6.0	10.4	19.4	34.4	23.7	31.5
Mg	5.8	7.7	5.5	10.5	6.5	12.3	8.6	11.5
Mn	2.6	1.7	1.7	1.7	1.2	1.2	1.1	1.3
Mo	8902.7	13604.9	7963.5	18043.8	15446	29825	18568	27228
Na	14.3	20.9	14.7	28.9	5.6	12.1	7.3	9.6
Ni	16.3	23.2	15.5	-	-	-	-	-
Pb	2614	1925	1538	2496	8546.3	17276.0	9905.4	15523.1
S	1479	2143	1584	3013	1839.6	3055.2	1724.3	2121.8
Sb	14590	20866	16211	-	-	-	-	-
Se	-	-	-	-	1118267	1114793	758686	703404
Sr	3.5	2.7	2.4	3.3	4.7	5.8	4.6	5.1
Ti	0.8	0.7	0.7	0.9	-	-	-	-
Zn	365	234	237	280	614	1184	733	1083

Tokom rada borske topionice vrednosti za FO su 10 do 25 puta više u odnosu na one koje su zabeležene u Walsall-u. U negrejnjoj sezoni FO vrednosti su više 3 do 5 puta, a u grejnoj 12 do 30 puta. U poređenju sa vrednošću FO za Cd (3011.2) u urbanoj zoni Walsall-a vrednosti FO za Cd su 3 do 9 puta više tokom negrejne, 4 do 9 puta tokom grejne sezone, i 6 do 10 puta tokom perioda kada je topionica radila. Jedino su

tokom perioda kada topionica nije radila vrednosti za FO bile niže približno 2 puta u urbanj zoni grada Bora u odnosu na urbanu zonu Walsall-a.

Ako uporedimo i FO vrednosti za ostale elemente između ove dve sredine koje se nalaze u neposrednoj blizini topionice bakra zapažaju se i izvesne razlike. Naime, vrednosti FO za Se su približno 490 do 780 puta više tokom grejne sezone u gradu Boru u odnosu na vrednost FO od 1429.9 za Se u Walsall-u. Ovako visoke vrednosti FO za Se tokom grejne sezone nedvosmisleno ukazuju na antropogeni izvor. S obzirom da je sadržaj Se u više od 70 % uzorka bio ispod detekcionog limita tokom ostalih perioda posmatranja, uključujući tu i period kada je topionica radila, dolazi se do zaključka da Se ne potiče iz topionice, već mu je izvor sagorevanje uglja.

Slično objašnjenje se može dati za Ag. Sadržaj Ag nije detektovan u više od 70% uzoraka tokom negrejne sezone i u periodu kada topionica radi. Izračunate vrednosti FO za Ag tokom grejne sezone su 32 do 63 puta više, dok su tokom perioda kada topionica nije radila 30 do 51 puta više u odnosu na FO od 3260.8 za Ag u Walsall-u. Podatak da Ag nije detektovan tokom perioda rada topionice, kao i izrazito visoke vrednosti za FO, ukazuju na antropogeno poreklo a kao izvor se može navesti sagorevanje uglja. *Salmon i saradnici, (1978)* su takođe povezali sadržaj selena i srebra u respirabilnim česticama sa sagorevanjem uglja. Visoke vrednosti FO za Ag tokom perioda kada topionica nije radila ukazuju na antropogeni izvor za ovaj element. Izvor bi mogao da bude isti kao u Walsall-u, sagorevanje uglja, s obzirom da 1/3 perioda kada topionica nije radila čine dani grejne sezone. Nije isključena mogućnost drugog antropogenog izvora za Ag.

Vrednosti FO za Cr su tokom grejne sezone i u periodu kada je topionica radila istog reda veličine, u nekim slučajevima 2 do 3 puta više, dok je tokom grejne sezone i u periodu kada topionica nije radila 2 do 4 puta viši u odnosu na vrednost FO od 12.5 za Cr u urbanoj sredini Walsall-a.

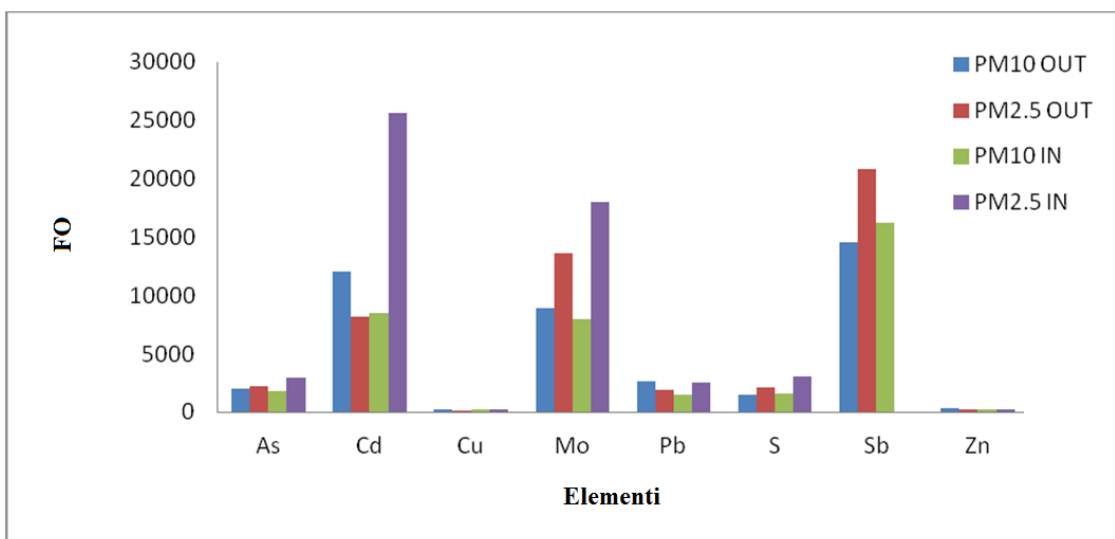
Tabela 34 - Vrednost faktora obogaćenja (FO) tokom TNR i TR perioda za obe frakcije spolja i unutra

	TOPIONICA NE RADI				TOPIONICA RADI			
	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5
	spolja	spolja	unutra	unutra	spolja	spolja	unutra	unutra
Ag	97720	165678	98316	122820	-	-	-	-
As	704	820	502	496	8776	16280	7015	10370
Ca	10.9	14.6	13.6	17.4	12.4	18.9	13.9	19.6
Cd	1265	1575	1403	1953	25135	26669	16950	28636
Cr	27.2	36.9	26.8	47.4	15.4	27.1	18.3	32.2
Cu	294	237	428	425	732	1011	576	682
Fe	1.8	1.6	1.8	1.7	2.5	2.1	1.8	1.8
K	11.8	16.9	12.8	17.0	12.5	21.6	14.5	21.2
Mg	5.5	7.8	6.1	9.1	6.5	11.0	7.4	11.8
Mn	2.1	1.5	1.5	1.5	1.9	1.5	1.4	1.5
Mo	10433	17426	11332	19334	12783	22981	13559	22429
Na	6.3	11.3	8.2	15.1	13.1	21.1	13.7	24.1
Ni	-	-	-	-	16.4	69.8	24.3	-
Pb	1666	2491	1822	2060	7741	12896	7480	11805
S	1172	1912	1292	1998	1963	2988	1893	2984
Sb	-	-	-	-	15547	-	-	+
Se	-	-	593529	-	-	-	-	-
Sr	4.6	3.9	3.4	3.9	3.6	4.2	3.3	4.1
Ti	0.5	-	0.5	-	0.7	0.8	0.6	0.8
Zn	196	290	280	312	669	902	579	842

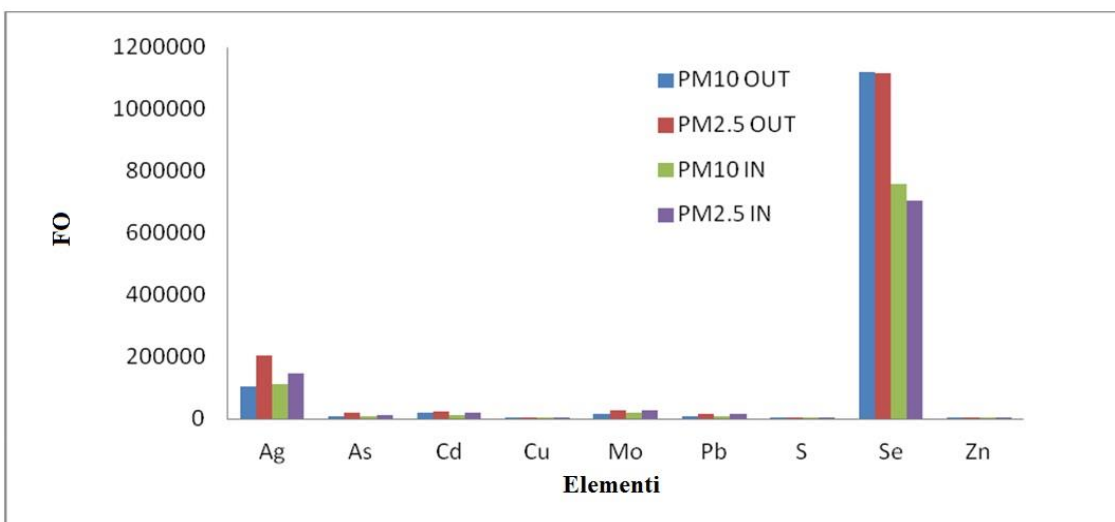
Situacija sa Zn je obrnuta. Naime, vrednosti FO za Zn iako su dovoljno visoke da ukazuju na antropogeno poreklo, niže su približno 3 do 6 puta u odnosu na FO vrednost od 1085.0 u urbanoj sredini tokom negrejne sezone i perioda kada topionica ne radi, i istog reda veličine tokom perioda kada topionica radi.

Više vrednosti FO za As, Cd i Pb zabeležene su tokom perioda kada je topionica radila, pogotovu je dobijena najviša vrednost FO za As u finoj frakciji.

Analiza sadržaja PM_{2.5} čestica sakupljenih blizu autoputa u Nju Džersiju, pokazala je na osnovu niskih vrednosti za FO da su Sc, Fe i Mn tipični elementi iz zemljine kore. Antropogeni elementi koji se mogu naći blizu autoputa u PM_{2.5} frakciju potiču iz emisije vozila.



Slika 34 – Uporedni prikaz vrednosti faktora obogaćenja za elemente antropogenog porekla tokom negrejne sezone za obe frakcije spolja i unutra



Slika 35 – Uporedni prikaz vrednosti faktora obogaćenja za elemente antropogenog porekla tokom grejne sezone za obe frakcije spolja i unutra

Prema *Chester i saradnicima (1999)*, elementi u aerosolu čiji je $FO < 10$ imaju poreklo iz zemljine kore, dok se oni elementi čiji je $FO > 10$ smatraju elementima koji ne vode poreklo iz zemljine kore.

Gidhagen i saradnici (2002) su izračunali faktor obogaćenja za PM_{10} čestice koje su sakupljene u blizini četiri najveće topionice bakra u Čileu. Jako obogaćenje je zabeleženo za As, Bi, Br, Cu, Ni, Pb, S i Pb.

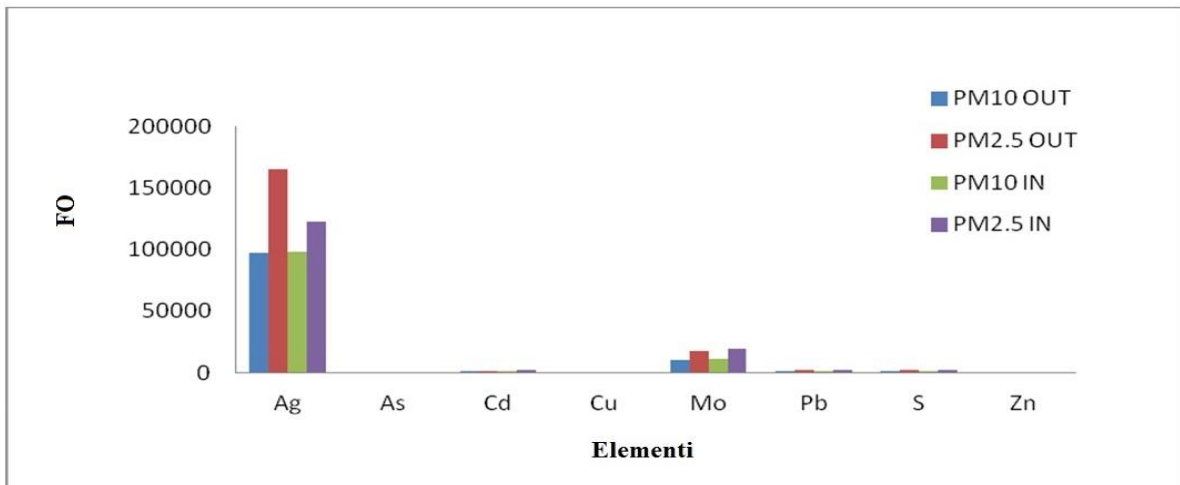
Izračunate vrednosti FO za većinu elemenata koji su prisutni u $PM_{2.5}$ frakciji više su unutra nego spolja. Do istih rezultata su došli *Huang Hong i saradnici (2007)* analizirajući spoljne i unutrašnje $PM_{2.5}$ čestice u različitim sredinama grada Guangzhhou u Kini.

S obzirom na promenljiv sastav elemenata u zemljinoj kori, *Bilos i saradnici (2001)* predlažu da FO treba da bude za jedan red veličine viši od 10 da bi sa sigurnošću sugerisalo antropogeno poreklo. Prema njihovoj klasifikaciji elementi sa $FO < 10$ se smatraju "neobogaćenim", oni sa vrednostima FO između 10 i 200 "umereno obogaćenim", dok se pod "obogaćenim" smatraju oni sa $FO > 200$.

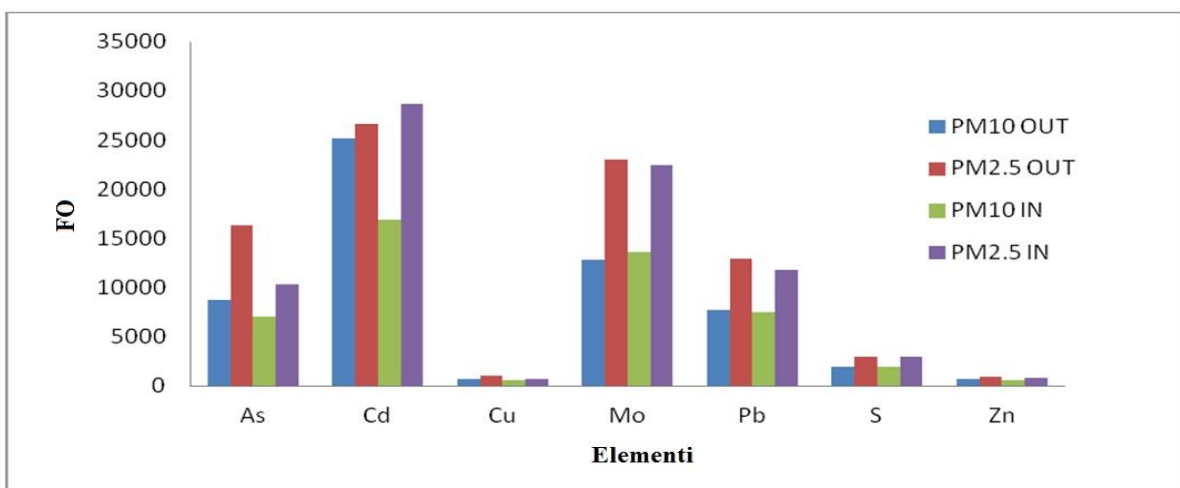
Tokom negrejne sezone vrednosti FO, uključujući obe frakcije, unutra i spolja, kreću se u intervalu od 0.7 do 25627.3.

Visoke vrednosti FO, preko 200, zabeležene su za Cd, Sb, Mo, Pb, As, S, Zn i Cu, te se njihovo prisustvo u PM_{10} česticama spolja objašnjava antropogenim uticajem. Vrednosti FO za Cr, Ni, Na i Ca su između 10 i 100, te se oni smatraju "umereno obogaćenim". Na osnovu izračunatih vrednosti ($FO < 10$) prisustvo K, Mg, Sr, Mn, Fe i Ti u PM_{10} česticama ukazuje da ovi elementi vode poreklo iz zemljine kore, tj. ovi elementi su se u PM_{10} frakciji našli usled resuspenzije prašine sa puteva. Do istih saznanja došli su *Polidori i saradnici (2009)* koji su dobili najniže FO vrednosti za ove elemente u PM_{10} frakcijama, spoljašnjim i unutrašnjim, sakupljenim u penzionerskim zajednicama severne Kalifornije.

Vrednosti FO za svaki element ponaosob u $PM_{2.5}$ frakciji spolja su približne vrednostima kao i za PM_{10} frakciju spolja i njihovo poreklo se može tumačiti na istovetan način.



Slika 36 – Uporedni prikaz vrednosti faktora obogaćenja za elemente antropogenog porekla tokom perioda kada topionica nije radila za obe frakcije spolja i unutra



Slika 37 – Uporedni prikaz vrednosti faktora obogaćenja za elemente antropogenog porekla tokom perioda kada je topionica radila za obe frakcije spolja i unutra

Znatno više vrednosti FO zabeležene su za sve elemente, sa izuzetkom Mn i Na, u svim frakcijama, i spolja i unutra, tokom grejne sezone i kreću se u intervalu od 1.1 do 1118266.9. Najniža izračunata vrednost FO je za Mn, a najviša za Se. Dosta visoke vrednosti FO su dobijene i za Ag, Cd i Mo. Znatno više vrednosti ($FO > 200$) u odnosu na negrejnu sezonu su zabeležene za Ag, As, Cd, Cu, Mo, Pb, S, Se i Zn što nedvosmisleno ukazuje na izraženiji antropogeni uticaj tokom ovog perioda.

Na osnovu vrednosti FO za Fe, Mg, Mn, Na i Sr, uočava se njihovo poreklo iz zemljine kore. Kalijum za razliku od negrejne sezone pokazuje "umereno obogaćenje", vrednost FO je veća od 10. S obzirom da je u pitanju grejna sezona, i da je K poznat marker za sagorevanje biomase u privatnim ložištima, povišena vrednost FO se može objasniti ovim antropogenim izvorom. Izračunate vrednosti FO za sve elemente su više ili gotovo iste za PM_{2.5} frakciju spolja u odnosu na PM₁₀ frakciju spolja tokom grejne sezone.

Najniže vrednosti FO dobijene su za gotovo sve elemente, obe frakcije, tokom perioda kada topionica nije radila. Izuzetak je Cr čije vrednosti za FO pokazuju "umereno obogaćenje" i slične su vrednostima koje su dobijene u periodu negrejne sezone, a više u odnosu na grejnu sezonu. Mogući izvori Cr u respirabilnim česticama mogli bi da budu sagorevanje otpada, kao i otpadnog mulja. Osim u slučaju Cu, Fe, Mn i Sr, vrednosti FO za ostale elemente su više u PM_{2.5} frakciji spolja u odnosu na PM₁₀ frakciju spolja. S obzirom da je topionica najveći potencijalni zagađivač, ne začuđuje činjenica da je uticaj antropogenih faktora najmanje došao do izražaja u periodu kada topionica nije radila. Sa druge strane, vrednosti FO > 200 za Ag, As, Cd, Cu, Mo, Pb, S i Zn pokazuju da postoje i drugi antropogeni faktori koji utiču na kvalitet vazduha u Boru. Period kada topionica nije radila obuhvata 30.2% dana iz grejne sezone tako da je potencijalni izvor za Ag, As, Cd i Zn sagorevanje uglja, a za Cu i Mo resuspendovana prašina,

Upoređujući izračunate FO vrednosti za PM₁₀ i PM_{2.5} frakcije unutra tokom čitavog posmatranog perioda uočava se sličan trend kao i kod ovih frakcija spolja. Najniže vrednosti FO za gotovo sve elemente, za obe frakcije, zabeležene su tokom perioda kada topionica nije radila, a najviše tokom grejne sezone i u periodu kada je topionica radila. Tokom negrejne sezone izmerene FO vrednosti za sve elemente u PM_{2.5} frakciji više su unutra u odnosu na spolja. Za većinu elemenata je to slučaj u periodu kada topionica nije radila. Ovi rezultati su u skladu sa saznanjima do kojih su došli *Huang Hong i saradnici (2007)*.

4.13 Elementalni odnos tokom posmatranih perioda

Nekoliko autora (*Suzuki et al., 1993; Makraet et al., 2002; Zhang et al., 2003*) su na osnovu dobijenih vrednosti odnosa Si/Fe, Ca/Fe, Si/Al, Fe/Al, Mg/Al i Sc/Al identifikovali prašinu koja potiče sa različitih lokaliteta u Kini. Različite epizode prašine koje su se javljale tokom proleća 2002. god. u Pekingu identifikovali su pomoću Ca/Al odnosa (*Yuan et al., 2008*). Takođe, na osnovu niskih vrednosti Ca^{2+}/Ca zaključili su da je CaCO_3 dominantna forma (manje rastvorna), a kod viših vrednosti Ca^{2+}/Ca forma koja preovlađuje je CaSO_4 (više rastvorna).

Odnos Pb/Br se naširoko koristi da bi se utvrdilo da li je dominantan izvor emisija iz automobila ili metalurška aktivnost. *Maenhaut i saradnici (1996)* navode da vrednosti između 0.8 i 4.7 ukazuju da je emisija iz automobila izvor zagađenja. Prema *Foltescu i saradnicima (1996)* više vrednosti ovog odnosa od 3.8 govore u prilog metalurškim aktivnostima.

Još jedan odnos koji se često koristi za utvrđivanje metalurške aktivnosti je odnos Cu/Sb. Vrednosti odnosa Cu/Sb oko 5 ukazuju na ostatak obloga kočnica dok više vrednosti od 10 ukazuju na metaluršku aktivnost (*Weckwerth, 2001*).

Kao što se iz tabele 35 može videti, u ovom radu, dobijene vrednosti za odnos Cu/Sb kreću se u intervalu od 3.9 do 33.0 tokom čitavog perioda posmatranja. U većini slučajeva su vrednosti odnosa Cu/Sb veće od 10 što svakako ukazuje na metaluršku aktivnost. Najviše vrednosti (>10) zabeležene su za obe frakcije tokom grejne sezone i u periodu kada je topionica radila. Tokom čitavog perioda posmatranja više vrednosti ovog odnosa dobijene su za PM_{10} frakciju što je rezultat višeg sadržaja bakra u PM_{10} frakciji i približno istog sadržaja Sb u obe frakcije. Ovaj odnos je manji od 10 tokom negrejne sezone i u $\text{PM}_{2.5}$ frakciji tokom perioda kada topionica nije radila.

Za utvrđivanje metalurške aktivnosti može se koristiti i odnos V/Ni. Ovaj odnos se mnogo češće koristi za razlikovanje sagorevanja mazuta ($\text{V}/\text{Ni}>1.5$), od nekih industrijskih izvora ($\text{V}/\text{Ni}\sim 1$) i emisije dizel i benzinskih motora ($\text{V}/\text{Ni}<1$) (*Foltescu et al., 1996; Polissar et al., 2001; Watson et al., 2001*).

Kada je u pitanju odnos Zn/Pb istraživanja su pokazala da vrednosti između 0.03 i 4.4 ukazuju emisiju iz automobila (*Foltescu et al., 1996*), vrednosti blizu 1.2 predstavljaju sagorevanje ulja (*Herut, 2001*), a one oko 1.8 se odnose na emisiju nastalu usled spaljivanja komunalnog otpada (*Polissar et al., 2001*).

Vrednosti dobijene za Zn/Pb u ovom radu kreću se u intervalu od 1.4 do 5.5. Najviše vrednosti su zabeležene tokom grejne sezone, pogotovu za PM_{2.5} frakciju, slične vrednosti su zabeležene i u periodu rada topionice. Niže, gotovo identične vrednosti, detektovane su tokom perioda kada topionica nije radila i van grejne sezone. S obzirom da topionica nije bila aktivna, kao i da se radi o periodu van grejne sezone, vrednosti odnosa Zn/Pb od 1.4 i 1.5 za PM₁₀ i PM_{2.5} respektivno ukazuju na saobraćaj kao potencijalni izvor emisije.

Tabela 35 - Elementalni odnos vrsta u respirabilnim česticama PM₁₀ i PM_{2.5} tokom različitih perioda posmatranja

RATIO	NS		GS		TNR		TR	
	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}
NO₃⁻	0.4	0.3	0.3	0.3	0.5	0.5	0.2	0.2
/SO₄²⁻								
SO₄²⁻/Se	176.2	154.1	124.5	115.8	107.8	93.1	186.8	169.7
Se/S	0.04	0.03	0.04	0.1	0.05	0.1	0.04	0.03
S/As	629.5	740.3	248.3	247.2	675.7	845.6	328.6	299.1
Cu/Zn	1.9	0.9	1.4	1.0	1.8	0.8	1.6	1.0
Cu/Sb	9.1	3.9	33.0	20.7	12.8	5.5	24.3	15.4
Zn/Pb	1.4	1.5	2.0	5.1	1.3	1.4	2.0	4.2
Zn/Cd	86.7	90.1	173.1	179.8	116.8	127.6	109.6	132.0
Zn/Fe	0.3	0.3	0.3	0.5	0.1	0.2	0.4	0.5
Mn/Fe	0.03	0.02	0.01	0.01	0.05	0.02	0.02	0.02
K/Fe	1.1	1.7	2.1	3.4	1.5	2.4	1.5	2.5
K/Al	1.2	1.5	3.6	9.5	2.1	3.1	2.2	6.3

Procesi sagorevanja u toplani i topionici su odgovorni za dobijene povišene vrednosti odnosa Zn/Pb u PM_{2.5} frakciji od 5.5 i 4.2 tokom grejne sezone i u periodu

kada je topionica radila respektivno. Vrednosti odnosa Zn/Pb bliske su onima koje su dobijene za totalno suspendovane čestice sakupljenih sa četiri različita lokaliteta na Kosovu (*Arditsoglou i Samara, 2005*).

U tabeli 36 date su vrednosti odnosa $PM_{2.5}/(PM_{10}-PM_{2.5})$ za arsen tokom sva četiri perioda posmatranja. Vrednosti su u skladu sa onima koje su dobili *Garcia-Aleix i autori (2014)* i ukazuju na akumulaciju arsena u $PM_{2.5}$ frakciji, pogotovu tokom GS ili TR perioda.

Tabela 36 – Vrednost odnosa $PM_{2.5}/(PM_{10}-PM_{2.5})$ za arsen tokom posmatranog perioda

Odnos za As	NS	GS	TNR	TR
$PM_{2.5}/PM_{10}-PM_{2.5}$	2.12	5.66	1.89	4.55

4.14 Rezultati receptorskog modelovanja

Radi boljeg razumevanja udela individualnih izvora, kampanja uzorkovanja posmatrana je tokom perioda grejne i negrejne sezone u gradu. Dodatno, radi boljeg raščlanjivanja industrijskih izvora zagađenja, razdvojeni su setovi podataka za period TR i TNR. Prekid u radu topionice iskorišćen je da bi se utvrdilo u kom stepenu topionica utiče na nivo i sadržaj zagađivača u vazduhu. Kroz PMF EPA 5.0 softver odvojeno su modelovani podaci za PM_{10} i $PM_{2.5}$ frakciju tokom četiri posmatrana perioda: negrejna, grejna sezona, topionica radi i topionica ne radi.

Baze podataka pripremljene su prema uputstvu za model EPA PMF 5.0. Formirana su po dva seta podataka u excel-u, prvi sadrži koncentracije ispitivanih vrsti, a drugi izračunate merne nesigurnosti za svaku vrstu i uzorak ponaosob. Podaci su poredani tako da svaka kolona predstavlja po jednu hemijsku vrstu, a svaki red po jedan uzorak.

Pregled analiziranih vrsta, kao i procenat uzoraka sa koncentracijom vrste ispod detekcionog limita, dat je u tabeli 37. One vrste kod kojih je u više od 95 % uzoraka sadržaj bio ispod detekcionog limita nisu uključene u modelovanje. Takođe, da bi se izbeglo dupliranje podataka umesto sadržaja S unet je sadržaj za SO_4^{2-} jon. Iz seta

podataka su isključeni rezultati za sadržaj Na dobijeni tehnikom ICP AES, a zadržani rezultati ovog katjona dobijenih jonskom hromatografijom.

Tabela 37 - Procenat vrsta ispod detekcionog limita u PM₁₀ česticama spoljašnje sredine sakupljenih tokom kampanje sprovedene na lokaciji obdanište "Boško Buha" u Boru

Parametar	Procenat vrsta ispod detekcionog limita (%)			
	NS	GS	TNR	TR
As	25.9	8.7	30.2	9.8
Cd	3.4	4.3	7.0	3.3
Cu, Mn, Fe, Ca, Mg, Al, Na, K, NH ₄ ⁺	0	0	0	0
Pb	0	0	4.7	0
Zn	0	0	4.7	0
Ni	53.4	95.7	90.7	65.6
Sn	96.6	80.4	93.0	86.9
Cr	5.2	87.0	34.9	45.9
Se	96.6	56.6	81.4	78.7
Sb	56.9	95.7	81.4	68.9
Ti	13.8	78.3	44.2	41.0
Mo	6.9	32.6	25.6	13.1
Ag	86.2	43.5	58.1	75.4
Co	100	95.7	100	100
Sr	3.4	0	7.0	0
Cl ⁻	75.9	39.1	67.4	49.2
NO ₃ ⁻	17.2	4.3	20.9	4.9
PO ₄ ³⁻	81.0	100	74.4	100
SO ₄ ²⁻	10.3	4.3	14.0	0

□ Označene vrste nisu uključene u bazu podataka za PMF model s obzirom da se više od 95 % podataka nalazi ispod detekcionog limita

U model je kod onih vrsta čiji je sadržaj ispod detekcionog limita uneta vrednost od 1/2 detekcionog limita dok je na mesto vrednosti koje nedostaju stavljena vrednost

medijane. Shodno preporuci *Polissar-a i autora (2001)* za mernu nesigurnost vrsta sa koncentracijom ispod detekcionog limita uneta je vrednost 5/6 detekcionog limita, a za vrednosti koje nedostaju pridružena je merna nesigurnost od 4 medijane.

Nakon odbacivanja vrsta kod kojih je više od 95 % rezultata ispod detekcionog limita preostale vrste su označene kao "jake" i model je po prvi put pokrenut. Ovi preliminarni rezultati poslužili su kao polazna tačka u kategorizaciji faktora.

Detaljan pregled modelovanih podataka dat je za svaki posmatrani period ponaosob za PM₁₀ frakciju, dok su za PM_{2.5} frakciju navedeni samo konačni rezultati.

Vrste kod kojih su preliminarni rezultati pokazali nizak odnos signal/šum (S/N), manji ili jednak od 0.2, označene su kao "loše" i isključene iz daljeg modelovanja. Vrste kod kojih se ovaj odnos kretao između 0.2 i 2 preimenovane su u "slabe" i model je ponovo pokrenut. Dodatno, prilikom odlučivanja koju vrstu okarakterisati kao "lošu", "slabu" ili "jaku", pored odnosa signal/šum u obzir su uzeti sveobuhvatni podaci koje model daje, od izgleda grafika koji pokazuje korelaciju dobijenih i očekivanih vrednosti, preko regresionih krivih, r^2 vrednosti, rezidualnih ostataka i dr.

4.14.1 Rezultati dobijeni primenom receptorskog modela tokom negrejne sezone

Nakon preliminarnog rezultata modelovanja seta podataka za PM₁₀ frakciju i odbacivanja vrsta kod kojih je više od 95 % rezultata ispod detekcionog limita (Sn, Se i Co), izvršena je kategorizacija preostalih 25 vrsta na osnovu vrednosti S/N odnosa na 16 "jakih" i 6 "slabih" (Ni, Sb, Ag, Sr, Cl, PO₄³⁻). Model je ponovo pokrenut. Izabran je run 20, polazni run je nasumice biran. Primenjen je test osetljivosti, variran je broj faktora od 5-10. Test je pokazao da je najveći skok u Q vrednostima zabeležen pri prelasku sa 5 na 6 faktora. Kao potencijalno rešenje izabrano je 6 faktora.

Pregledom grafika linearne regresije koji prikazuju zavisnost dobijene u odnosu na očekivanu vrednost uočeno je da su Mn, Cr, Mo i NO₃⁻ slabo modelovane vrste. Dodatno, As, Cd, Mn, Pb, Cr, Zn, Mo, Fe, Al, Ca, Mg, K, NH₄⁺ i NO₃⁻ imaju više skaliranih vrednosti van opsega ± 3 . Nakon ovoga, sve vrste su prvo pojedinačno, a nakon toga i grupno, označavane kao "slabe" i model je sa svakom promenom iznova

pokrenut sve dok se nije dobio stabilan rezultat. Broj vrsta označenih kao "jake", "slabe" i "loše" za izabran broj faktora, kao i Q vrednosti za sva četiri perioda dat je u tabeli 46.

Osnovnim modelovanjem seta podataka za negrejnu sezonu dobijene Q vrednosti za 6 faktora bile su stabilne, Q_{robust} (1245.3) iznosila je 11.1% od prave Q_{true} (1385.1) vrednosti, što ukazuje da skalirani ostaci ne utiču značajno na Q vrednosti. Izračunata teorijska Q vrednost za izabrani broj faktora iznosi 952. Konačnim rešenjem osnovnog modela identifikovano je 6 faktora koji su imenovani i sumarno prikazani u tabeli 38. Isti faktori identifikovani su i modelovanjem seta podataka za PM_{2.5} frakciju tokom negrejne sezone.

Stabilnost rezultata dobijenih odabirom 6 faktora kao konačnog rešenja ispitana je pokretanjem Bootstrap run-a. Model je ponovo pokrenut nakon što su izabrani predloženi parametri, run 100, veličina bloka 20, r^2 vrednost 0.6 i polazni run 19 (run dobijen osnovnim modelovanjem).

Rezultat bootstrap analize pokazuje da su svi faktori mapirani u osnovne, nema nemapiranih faktora, što je potvrda da je izabrani broj faktora pravo rešenje. Slika 38 daje prikaz profila za identifikovane faktore za PM₁₀ frakciju dobijenih nakon pokretanja bootstrap run-a.

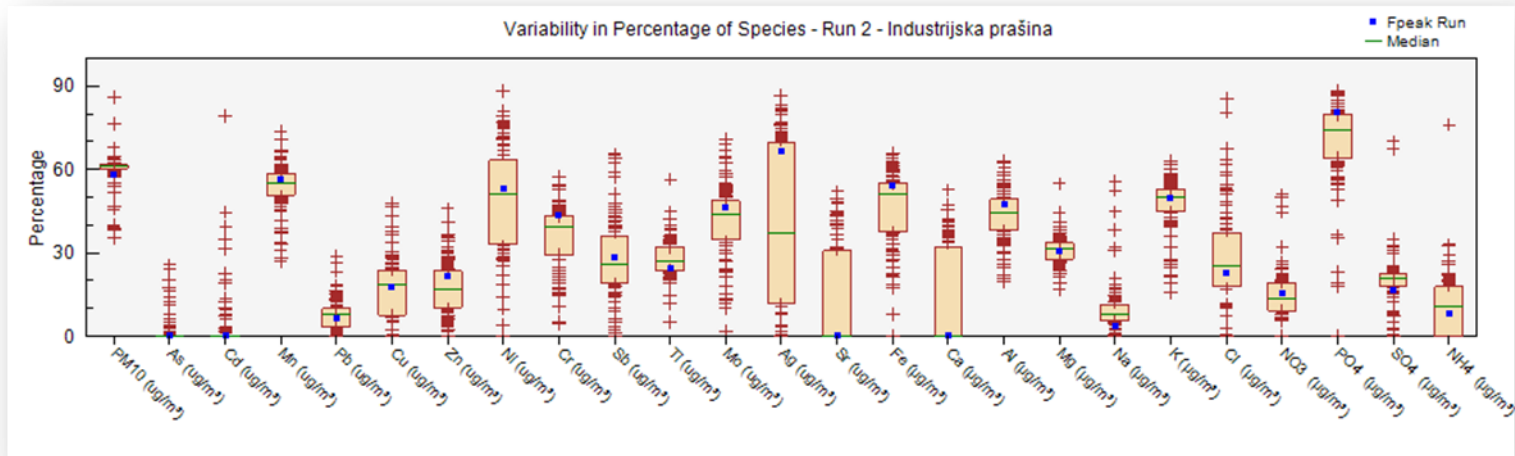
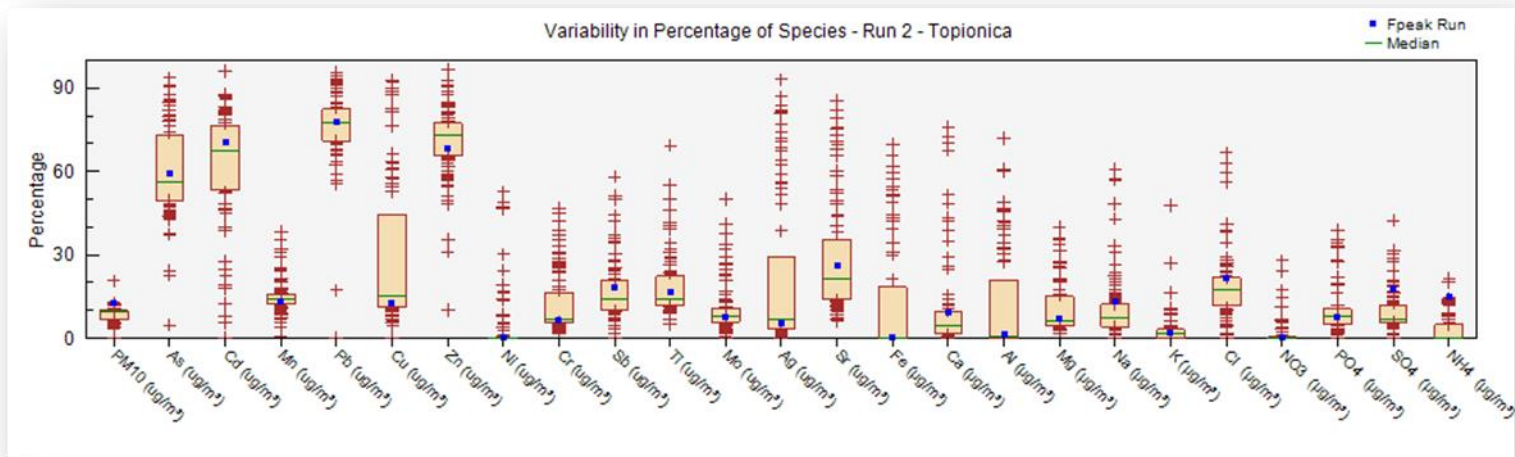
Tabela 38 - Identifikacija faktora tokom negrejne sezone

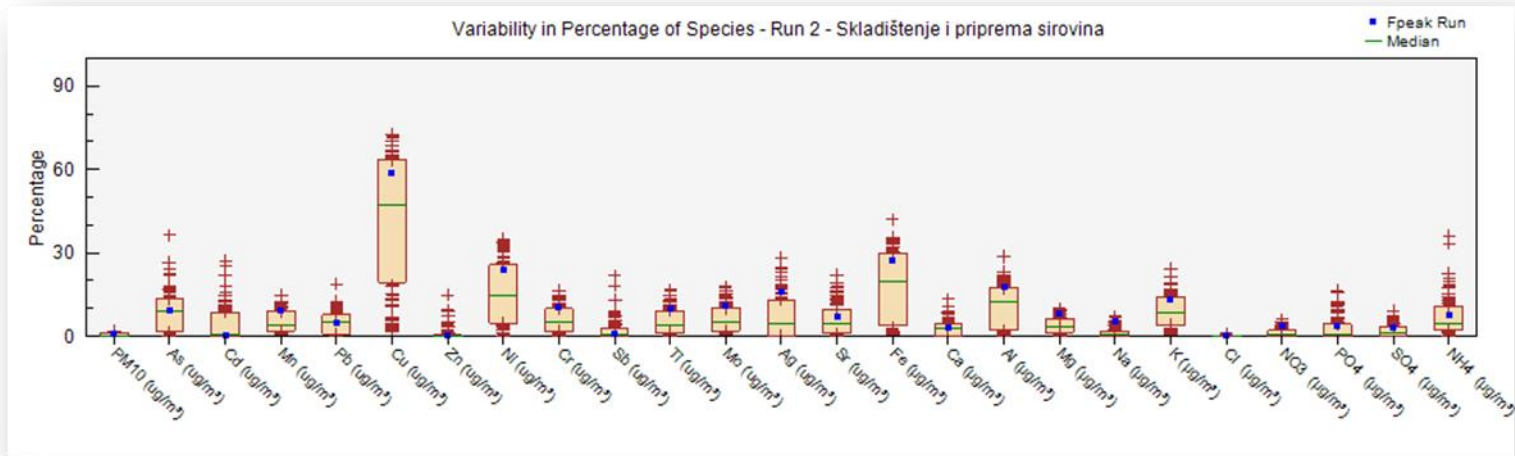
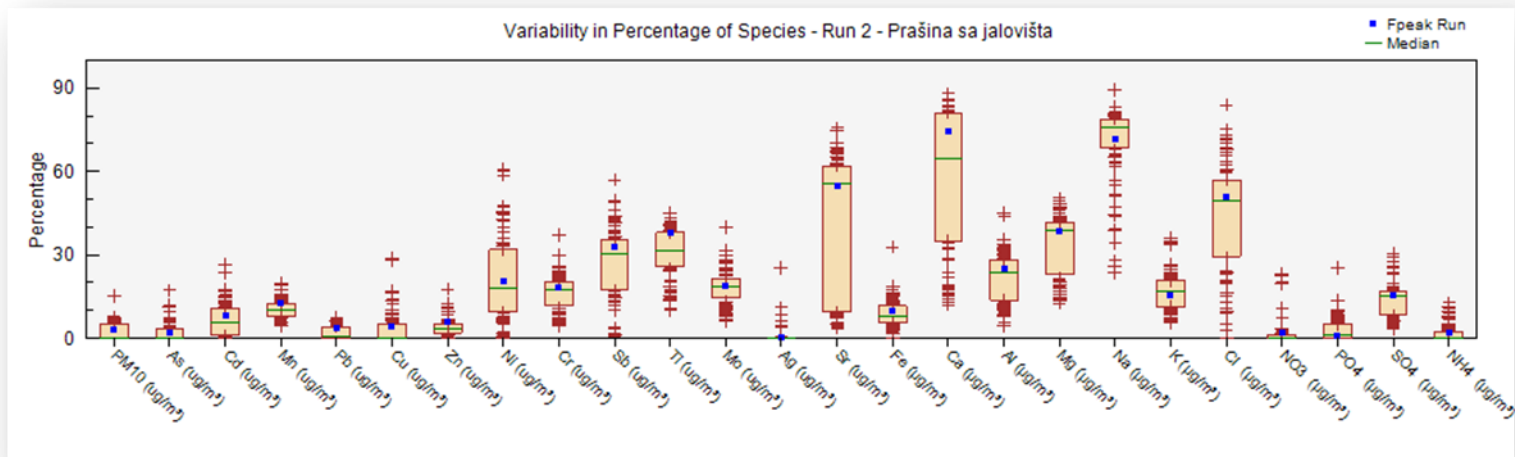
Redni br. faktora	Dominantna vrsta	Naziv faktora
1.	Cu, Fe, Ni, Ag, Mo, Ti, Cr, Mn, As	Skladištenje i priprema sirovina
2.	Na, Ca, Sr, Cl, Mg, Ti, Sb, Al, Ni, Cr, Mo	Prašina sa jalovišta
3.	PO ₄ ³⁻ , Ag, Fe, Al, K, Mn, Ni, Mo, Cr, Mg, Sb, Ti, Cl, NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺	Industrijska prašina
4.	Pb, Zn, As, Cd, Sb, Sr, Cl, Mn, SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , Mn, Cu	Topionica
5.	NO ₃ ⁻ , Cr, Mo, K, Mn, NH ₄ ⁺	Sekundarni nitrati
6.	NH ₄ ⁺ , SO ₄ ²⁻ , As, Sb, Cd, Ti	Sagorevanje goriva

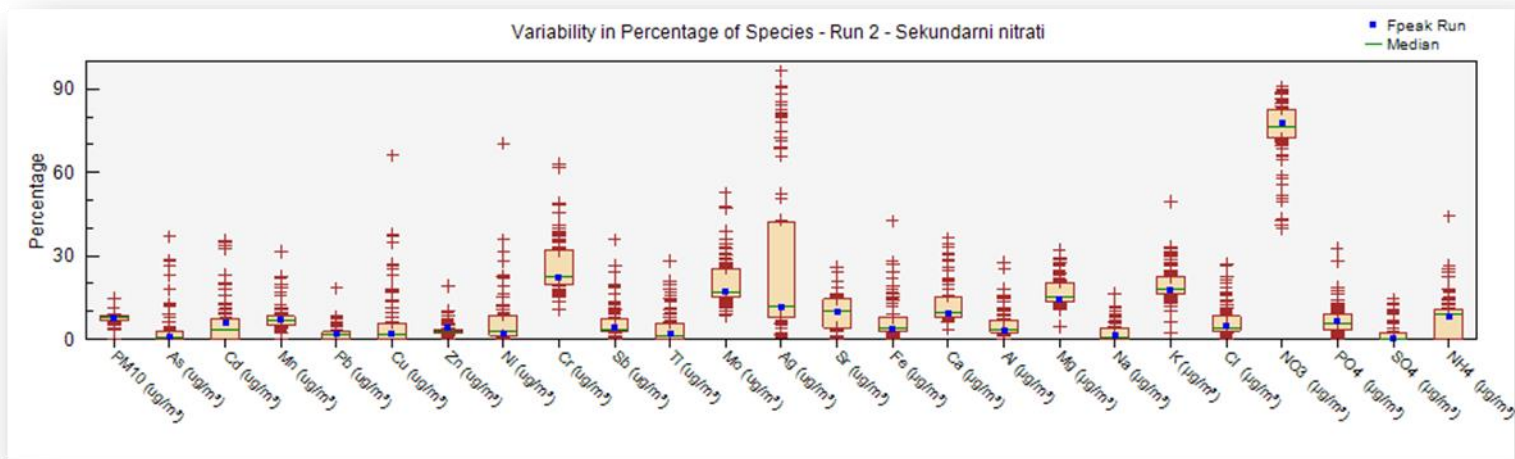
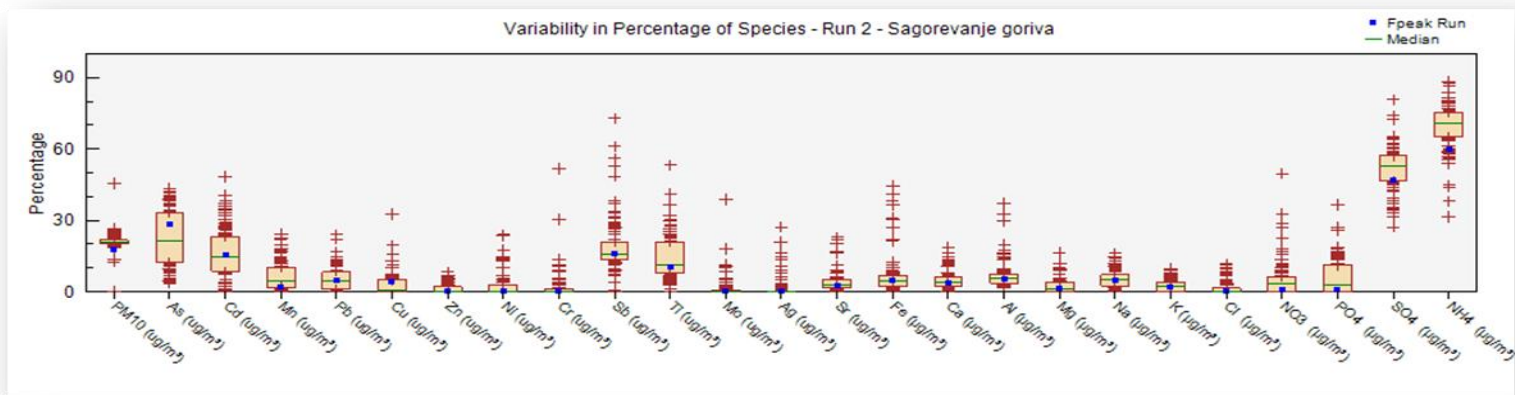
Posmatranjem bootstrap grafika (slika 38) uočava se da sekundarno formirani nitrati imaju uzan interkvartilni opseg (Q1-Q3). Uzan interkvartilni opseg daju i vrste koje nastaju sagorevanjem goriva pri čemu se oslobađa znatna količina SO_4^{2-} i NH_4^+ , vrste koje daljim fotohemijskim reakcijama stvaraju drugu vrstu sekundarnih aerosolnih čestica, tz. sekundarne sulfate.

Veće rasipanje rezultata, a samim tim i širi interkvartilni opseg, primećen je kod vrsta koje potiču iz preostalih identifikovanih izvora. Najveće rasipanje rezultata primećeno je kod vrsta koje potiču od industrijskih emitera, u ovom slučaju je to faktor topionice i industrijske prašine. Znatno rasipanje rezultata pojedinih marker vrsta uočeno je i u profilima faktora prašine sa jalovišta i skladištenja i pripreme sirovina. Širok interkvartilni opseg kod ovih vrsta posledica je pre meteroloških parametara (npr. pravca i brzine vetra, temperature, vlažnosti vazduha i dr.) nego ljudskog faktora.

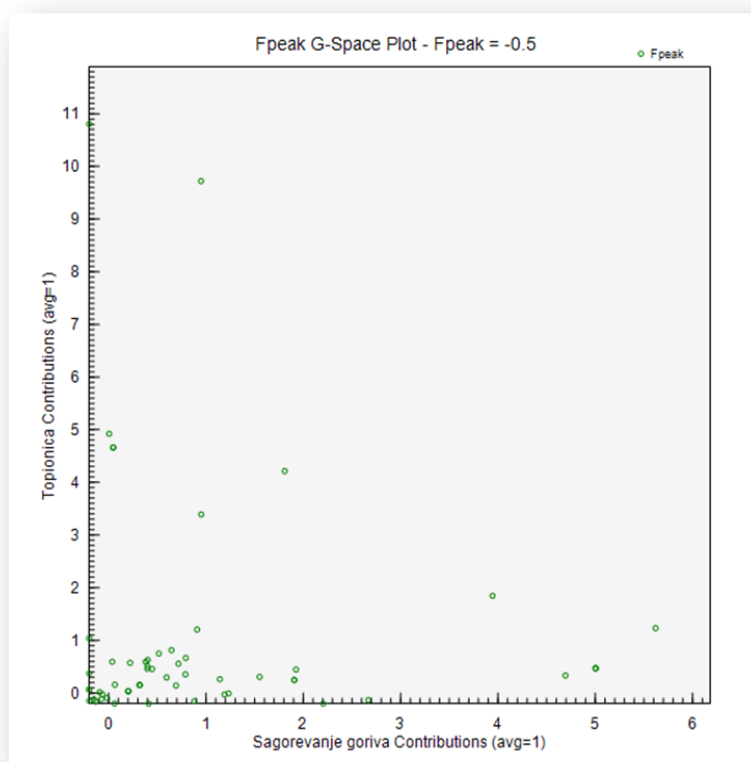
U cilju utvrđivanja zavisnosti između identifikovanih faktora posmatrano je eventualno postojanje tz. ivica u G-prostoru. Sve kombinacije su ispitane pri čemu je utvrđeno da su faktori međusobno nezavisni. Kao primer, prikazan je izgled G prostora između dva nezavisna faktora koji su identifikovani tokom negrejne sezone, u konkretnom slučaju, faktora topionice i sagorevanja goriva (slika 39).







Slika 38 - Box plot grafici za 6 identifikovanih izvora nakon bootstrap analize tokom NS za PM₁₀ čestice



Slika 39 - G prostor između faktora topionice i faktora sagorevanja goriva tokom NS za PM₁₀ frakciju

Dalje, radi utvrđivanja rotacione dvosmislenosti pokrenut je F- peak run. Različite negativne i pozitivne vrednosti u rasponu od -1.5 do +1.0 korišćene su prilikom tz. F-pik analize. Sve vrednosti F pika između -0.5 i +0.5 konvergiraju.

Kao konačno rešenje izabrana je vrednost F pika od -0.5. Izborom ove vrednosti F pika Q_{robust} (1404.0) gotovo se izjednačila sa Q_{true} (1406.4) vrednošću pri čemu obe vrednosti malo variraju u odnosu na one dobijene osnovnim modelom. Nezavistan odnos između faktora ostao je neporemećen.

Upoređujući profile faktora dobijenih osnovnim modelovanjem i F-peak analizom sa izabranom vrednošću od -0.5 uočava se povećanje ključnih vrsta u faktoru topionice dok je u ostalim faktorima došlo do blagog smanjenja udela ključnih vrsta ili je njihov udeo ostao nepromenjen u odnosu na vrednosti dobijene osnovnim modelom. Arsen i kadmijum su za približno 10% veći u odnosu na vrednosti iz osnovnog modela, a sulfati za približno 15% u faktoru topionice. Uporedni prikaz osnovnog i F pik run-a

za 6 identifikovanih faktora prikazan je na slici 40. Nakon uspešne bootstrap analize, pokrenuta je F-peak analiza PM_{2.5} frakcije pri čemu su dobijene vrednosti za Q_{robust} i Q_{true} od 1185.5 i 1230.5 respektivno pri izboru vrednosti F pika od -0.2.

Nakon višestrukog pokretanja PMF EPA 5.0 modela sa podacima dobijenim tokom negrejne sezone kao konačan rezultat izabrano je 6 faktora. Rešenje sa 6 faktora dobro objašnjava izmerene PM₁₀ koncentracije. Kriva zavisnosti modelom dobijenih koncentracija PM₁₀ čestica sa izmerenim vrednostima (gravimetrijski određenim) data je na slici 41 i predstavljena linearnom jednačinom (8a) dok je kriva za PM_{2.5} čestice predstavljena jednačinom (8b):

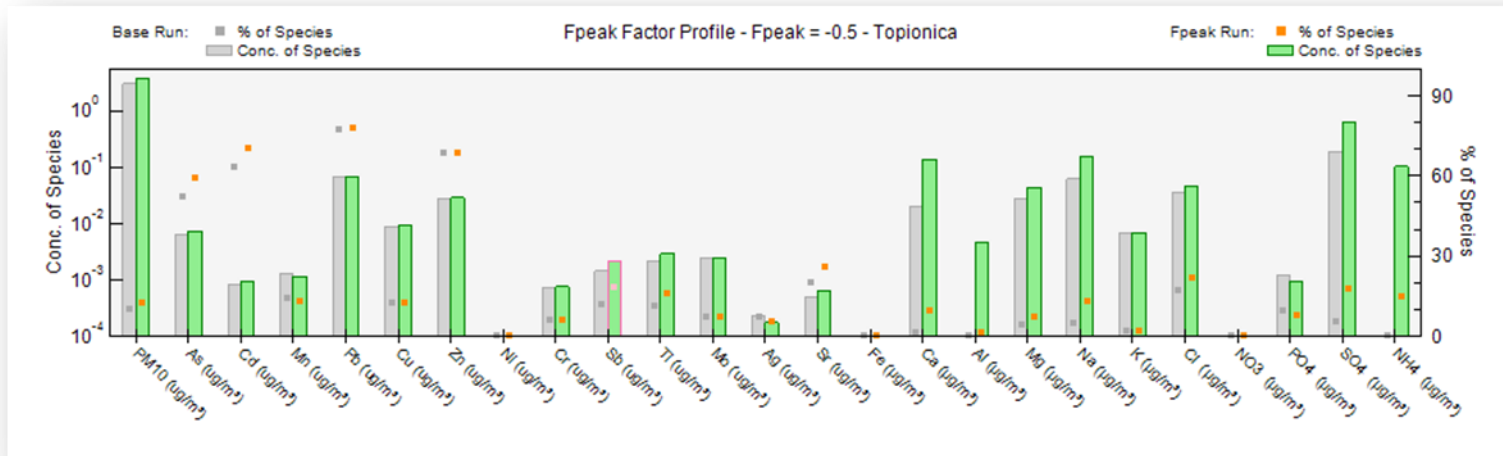
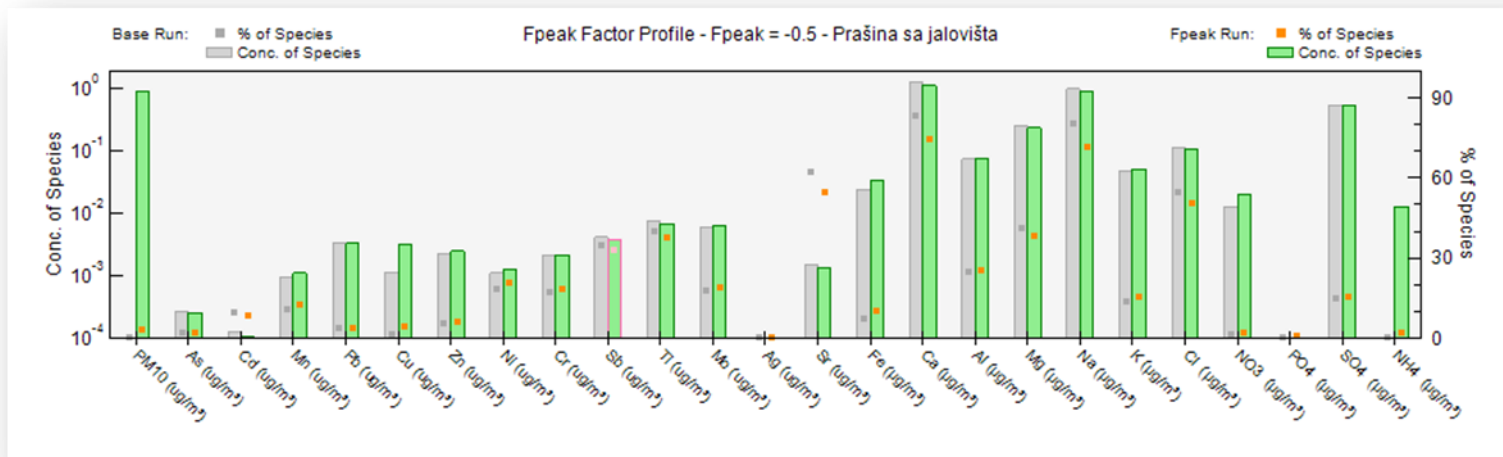
$$y = 0.79 x + 4.81 \quad (8a)$$

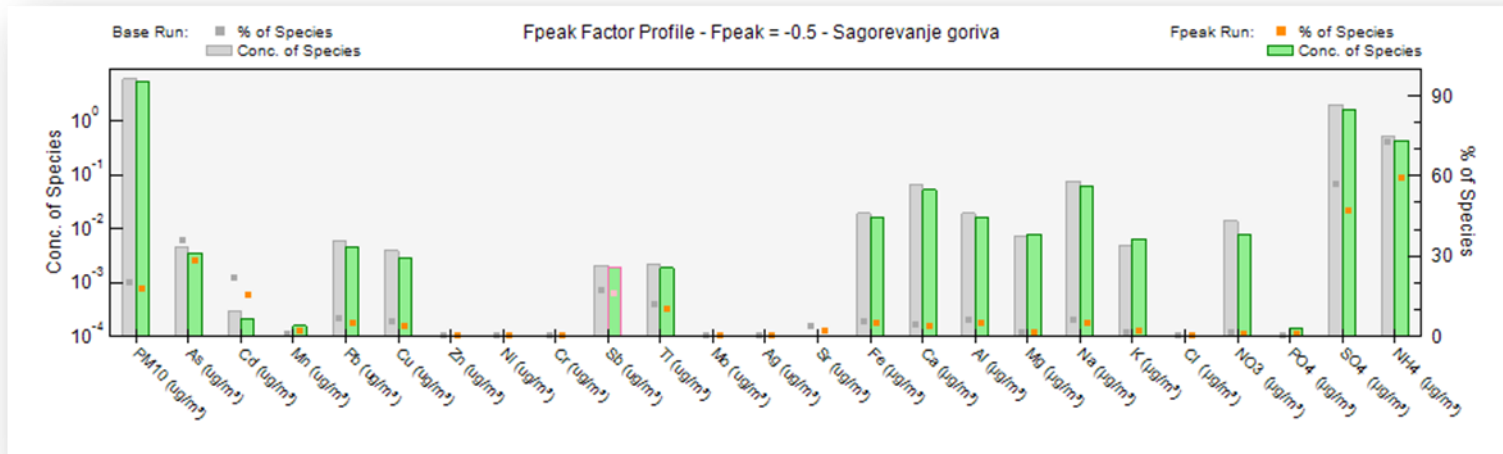
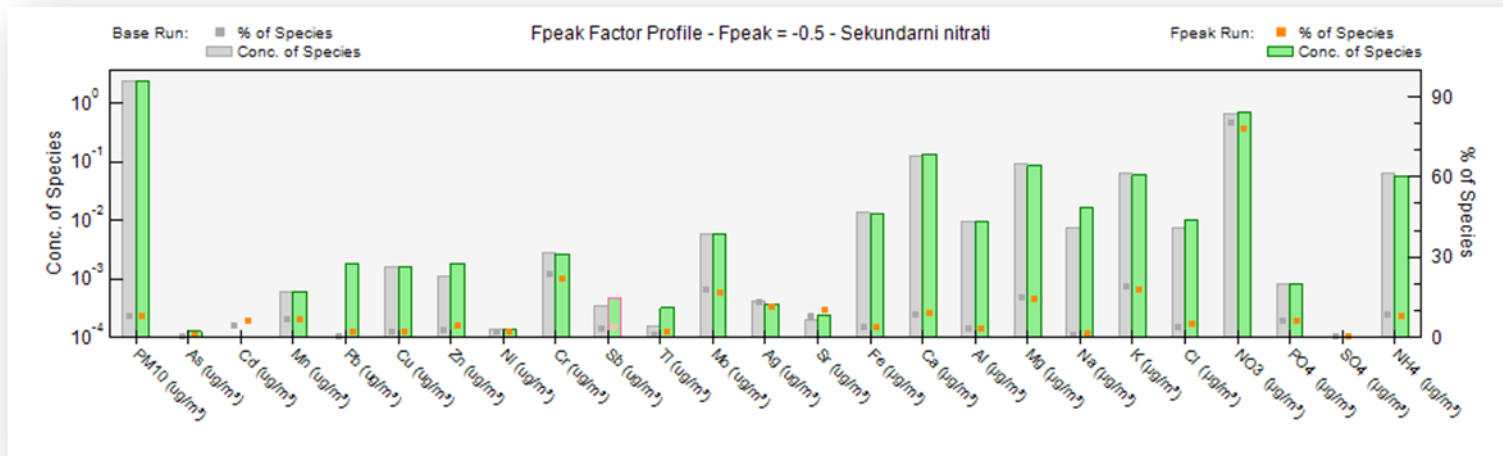
$$y = 0.95 x + 1.02 \quad (8b)$$

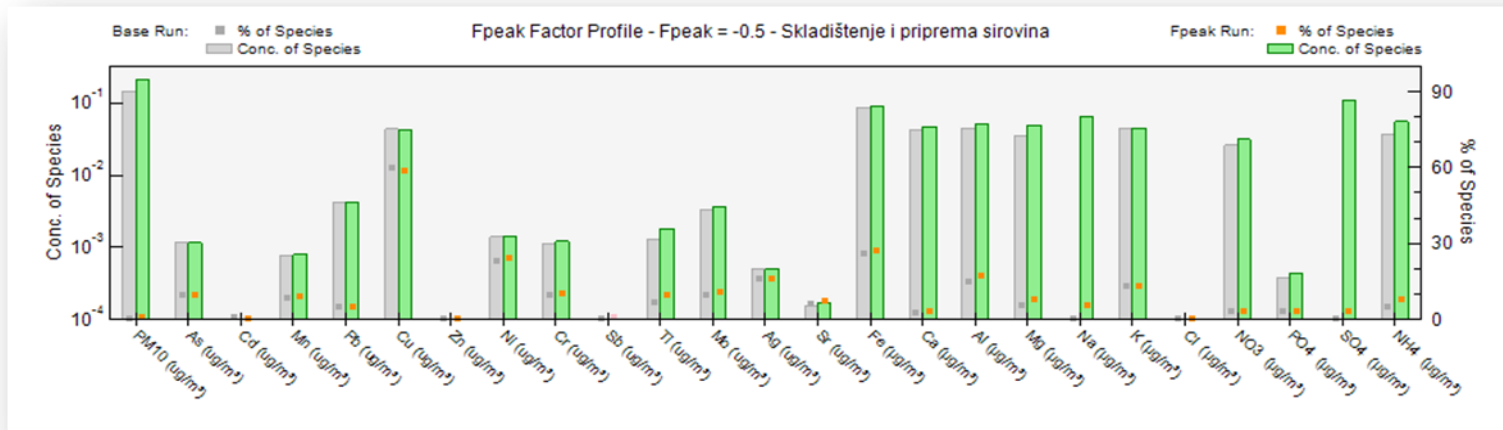
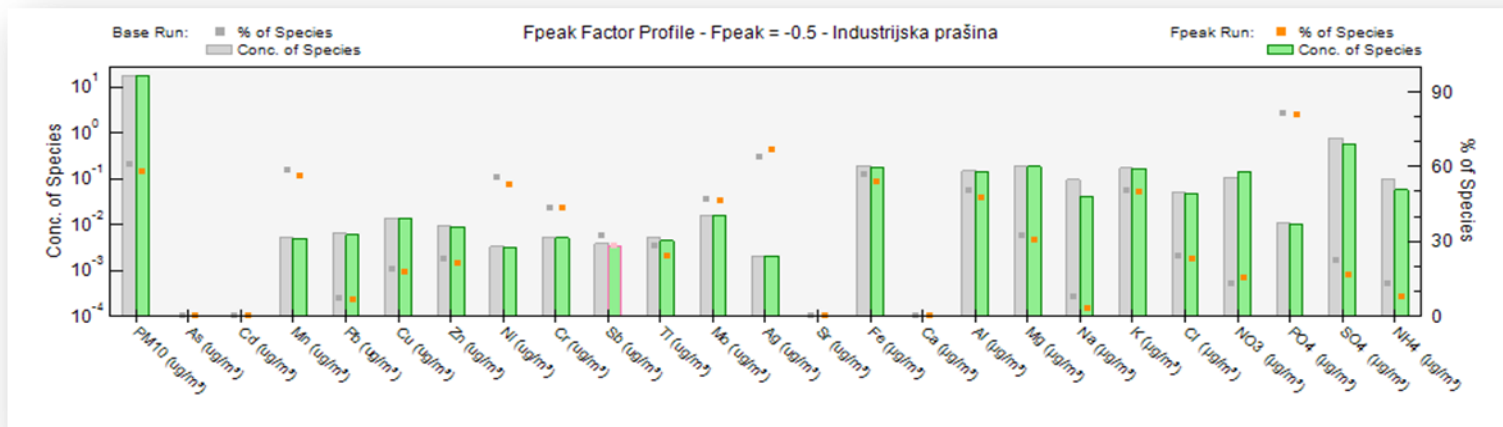
Koeficijent determinacije (regresioni koeficijent) za PM₁₀ frakciju iznosi 0.71, a za PM_{2.5} frakciju 1.00, što znači da se 71%, odnosno čitavih 100% gravimetrijski određenih podataka za koncentraciju PM₁₀ i PM_{2.5} čestica može objasniti modelom. Treba imati u vidu da su modelovane samo neorganske vrste i da nedostaju podaci za organske vrste (OC, levoglukozan, PAH-ove i dr.) koje su takođe značajni markeri za identifikaciju pojedinih izvora emisije.

Statistički parametri višestruke regresione analize za sve vrste koje su uključene u PMF analizu tokom perioda negrejne sezone date su u tabeli 39. Većina modelovanih vrsta ima koeficijente determinacije veće od 0.70. Vrste sa niskim regresionim koeficijentima (npr. NO₃⁻, Ag, Sr) zadržane su jer predstavljaju marker elemente određenih izvora. Hlor je označen kao loša vrsta usled niskog odnosa S/N (0.2) u PM_{2.5} frakciji, i samim tim, isključen iz regresione analize.

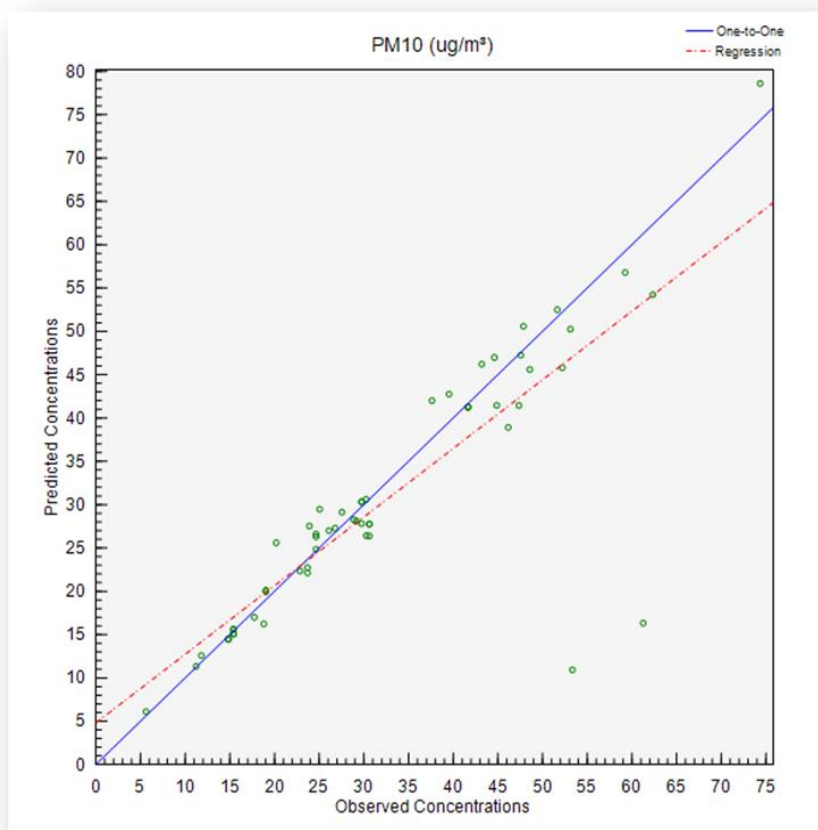
Na slici 42 predstavljena je masena raspodela, kao i procentni doprinos svakog izvora masi PM₁₀ i PM_{2.5} čestica tokom negrejne sezone. Kao što se sa slike 42 može uočiti više od 50% mase PM₁₀ čestica (17.59 μg/m³) potiče od izvora industrijske prašine (58.3%). Sagorevanje goriva (uglja u ovom slučaju) doprinose masi PM₁₀ čestica u iznosu od 17.8% (5.37 μg/m³).







Slika 40 - Uporedni prikaz rezultata osnovnog i F pik (-0.5) modelovanja za 6 identifikovanih faktora tokom NS za PM₁₀ frakciju



Slika 41 - Grafik zavisnosti modelovane u odnosu na izmerene vrednosti za PM₁₀ čestice tokom NS

Sledi topionica sa 12.3% ($3.72 \mu\text{g}/\text{m}^3$), sekundarni nitrati sa 7.8% ($2.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$) i prašina sa jalovišta sa 3% ($0.90 \mu\text{g}/\text{m}^3$) doprinosa masi PM₁₀ čestica. Najmanji doprinos masi PM₁₀ čestica potiče od izvora skladištenja i pripreme sirovina, svega 0.7% ($0.21 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Sagorevanje goriva je faktor koji najviše doprinosi masi PM_{2.5} čestica (31.3%). Slede prašina sa jalovišta (23.1%), industrijska prašina i sekundarni nitrati (13.6% svaki), skladištenje i priprema sirovina (12.5%) i topionica sa 6.0%.

Sumarni prikaz pojedinačnih vrsta u identifikovanim faktorima PM₁₀ frakcije tokom negrejne sezone predstavljen je na slici 43.

Prvi identifikovan faktor, označen kao skladištenje i priprema sirovina, iako zastupljen sa svega 0.7%, izdvojio se kao samostalni faktor. Najzastupljenije vrste u ovom faktoru su Cu i Fe, slede Ag, Ni, As, Mn, Pb, iste one vrste koje su sastavni deo koncentrata bakra.

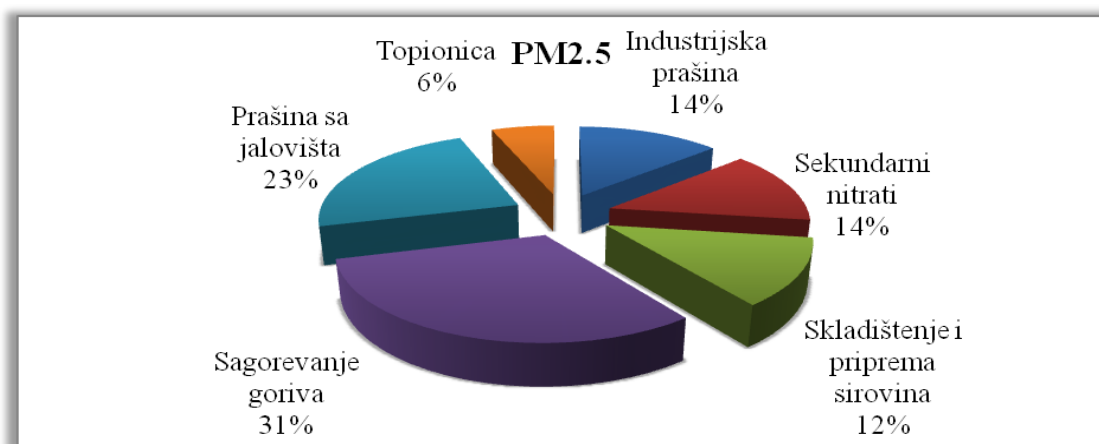
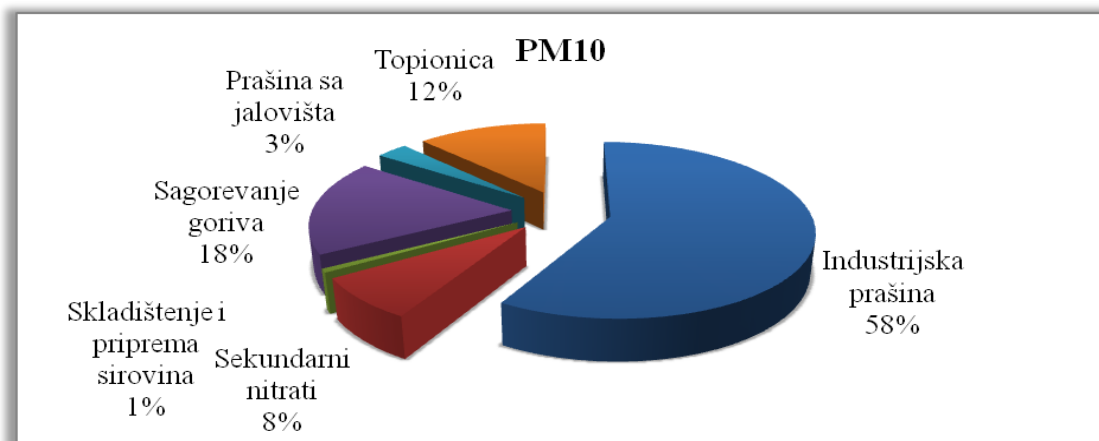
Tabela 39 – Regresiona dijagnostika za dobijene podatke tokom perioda negrejne sezone

Vrsta	Presek sa y-osom	Nagib krive	Stand. greška	R ²
PM ₁₀ /(PM _{2.5})	4.81 (1.02)	0.79 (0.95)	7.90 (0.94)	0.71 (1.00)
As	0.00 (0.00)	0.49 (0.31)	0.01(0.01)	0.80 (0.54)
Cd	0.00 (0.00)	0.09 (0.07)	0.00 (0.00)	0.60 (0.37)
Mn	0.01 (0.00)	0.34 (0.26)	0.00 (0.00)	0.46 (0.28)
Pb	0.00 (0.02)	0.99 (0.21)	0.01 (0.01)	0.99 (0.52)
Cu	-0.00 (-0.00)	1.01 (1.02)	0.00 (0.00)	1.00 (1.00)
Zn	0.01 (0.02)	0.28 (0.27)	0.02 (0.02)	0.87 (0.57)
Ni	0.00 (0.00)	0.24 (0.63)	0.00 (0.00)	0.13 (0.61)
Cr	0.01 (0.00)	0.39 (0.52)	0.01 (0.00)	0.34 (0.46)
Sb	0.01 (0.00)	0.47 (0.32)	0.01 (0.00)	0.34 (0.41)
Ti	0.00 (0.00)	0.89 (0.93)	0.01 (0.00)	0.72 (0.88)
Mo	0.02 (0.02)	0.36 (0.48)	0.01 (0.01)	0.36 (0.46)
Ag	0.00 (0.00)	0.08 (0.14)	0.00 (0.00)	0.09 (0.18)
Sr	0.00 (0.00)	0.11 (0.28)	0.00 (0.00)	0.04 (0.44)
Fe	0.08 (0.07)	0.60 (0.46)	0.13 (0.06)	0.56 (0.33)
Ca	-0.21 (-0.02)	0.79 (0.96)	1.24 (0.36)	0.33 (0.88)
Al	0.12 (0.01)	0.48 (0.86)	0.09 (0.06)	0.54 (0.73)
Mg	0.09 (-0.04)	0.82 (0.99)	0.08 (0.16)	0.94 (0.86)
Na	-0.03 (0.04)	1.03 (0.91)	0.04 (0.06)	1.00 (0.97)
K	0.12 (0.01)	0.57 (0.96)	0.09 (0.02)	0.72 (0.98)
Cl	0.11 (-)	0.68 (-)	0.11 (-)	0.58 (-)
NO ₃ ⁻	0.84 (0.00)	-0.06 (1.00)	1.59 (0.00)	0.00 (1.00)
PO ₄ ³⁻	0.01 (0.01)	0.58 (0.43)	0.01 (0.01)	0.41 (0.22)
SO ₄ ²⁻	0.00 (0.00)	1.00 (1.00)	0.06 (0.01)	1.00 (1.00)
NH ₄ ⁺	0.08 (0.10)	0.90 (0.80)	0.21 (0.22)	0.90 (0.84)

*U zagradi su predstavljene vrednosti za PM_{2.5} frakciju.

Ogromne količine koncentrata bakra, kao i druge mineralne sirovine koje se koriste u procesu proizvodnje bakra, uključujući i energente (ugalj), čuvaju se na

otvorenom na velikim gomilama. Pod određenim meterološkim uslovima (kao što je duvanje vetra) sa ovih gomila se raznosi prašina koja sadrži upravo identifikovane vrste u ovom faktoru. Gotovo 60% od ukupne količine Cu sadržano je u ovom faktoru. Dodatno, izračunati odnos Pb/Cu za ovaj faktor iznosi 0.097 što odgovara odnosu ovih elemenata u koncentratu Cu (vrednost ovog odnosa neznatno varira kod koncentrata dobijenih iz ruda sa različitog lokaliteta) (*Jovanović, 2013*).



Slika 42 - Raspodela mase PM₁₀ i PM_{2.5} čestica sakupljenih tokom NS

Drugi faktor označen kao prašina sa jalovišta zastupljen je sa 3%. Dominantne vrste u ovom faktoru su elementi litogenog porekla (ili elementi zemljine kore) Ca, Na, Cl, Sr, Mg, Al, Ti, Mn. Pored ovih vrsta zastupljeni su u manjoj meri i sledeće vrste Sb, Ni, Cr, Mo, Fe, As, Cd. Hemijskom analizom jalovišta pored mineralnih komponenata ustanovljeno je prisustvo toksičnih vrsta koje su identifikovane u ovom faktoru (*Stevanović, 2013*).

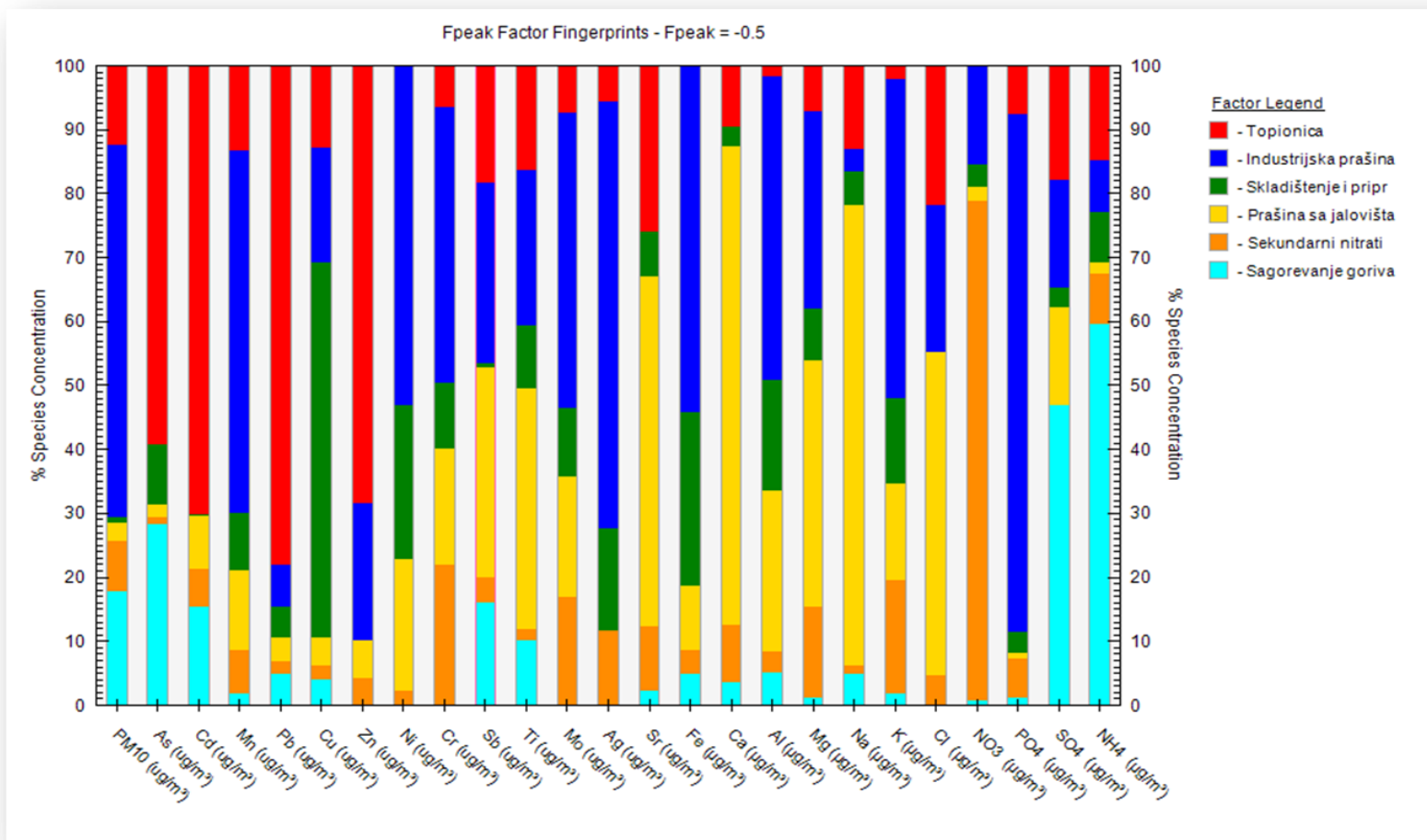
Olovo, kadmijum, arsen i bakar su vrste pomoću kojih je identifikovana emisija iz tačkastog izvora, iz topionice bakra. Prema rezultatima PMF analize topionica je odgovorna za 12.3% mase PM₁₀ čestica tokom negrejne sezone. Ukupno 78% Pb, 70.2% Cd, 59.2% As i 12.8% Cu sadržano je u ovom faktoru.

Dobijena vrednost odnosa S/As od 28.9 za ovaj izvor nešto je viša u odnosu na vrednost od 18.9 koju su dobili *Jorquera i Barraza (2012)* prilikom PMF analize PM_{2.5} čestica sakupljenih tokom kampanje sprovedene u Santjagu, Čile 2004. godine. Nešto nižu vrednost odnosa S/As od 16.5 dobili su i *Kavouras i saradnici (2001)* za emisiju iz topionice u Rancagua, kao i *Hedberg i saradnici (2005)* za profil topionice u Quillota, vrednost odnosa iznosila je 14.6.

Četvrti izvor objašnjava 7.8% ukupne mase PM₁₀ čestica sakupljenih u urbanoj zoni Bora tokom negrejne sezone. Ovaj izvor sadrži najviše NO₃⁻ i NH₄⁺ jona što nedvosmisleno ukazuje na izvor sekundarno formiranih čestica, te je stoga i imenovan kao sekundarni nitrati. 78% nitratnih jona sadržano je u ovom izvoru.

Peti faktor, sa doprinosom od 58.3% u ukupnoj masi PM₁₀ čestica sakupljenih tokom negrejne sezone, svakako je faktor sa najvećim udelom. Imenovan je kao industrijska prašina, uključuje mnoge vrste, i njime su obuhvaćene sve one prašine koje se izdvajaju u raznim fazama proizvodnje bakra, počevši od transporta, skladištenja, pripreme, prerade do proizvodnje finalnih proizvoda. Pored same dinamike procesa proizvodnje, meteorološki faktori, pre svega pravac prostiranja i brzina vetra, u velikoj meri utiču na izdvajanje ovih tzv. fugitivnih prašina, a samim tim, i na doprinos ovog faktora u ukupnoj masi PM₁₀ čestica.

U šestom faktoru se kao dominantne vrste izdvajaju NH₄⁺, SO₄²⁻, As, Cd i Sb. Ovakav profil faktora karakterističan je za drugu vrstu sekundarno formiranih čestica, sekundarne sulfate. Sekundarni sulfati nastaju daljim fotohemijским reakcijama izdvojenog SO₂ tokom procesa sagorevanja fosilnih goriva. Faktor se odnosi na sagorevanje uglja u industrijskim postrojenjima tokom procesa prženja i topljenja koncentrata bakra. Doprinos ovog faktora, imenovanog kao sagorevanje goriva, u ukupnoj masi PM₁₀ čestica iznosi 17.8%.



Slika 43 - Procentni udeo pojedinačnih vrsti u identifikovanim faktorima PM₁₀ frakcije tokom NS

4.14.2 Rezultati receptorskog modela tokom grejne sezone

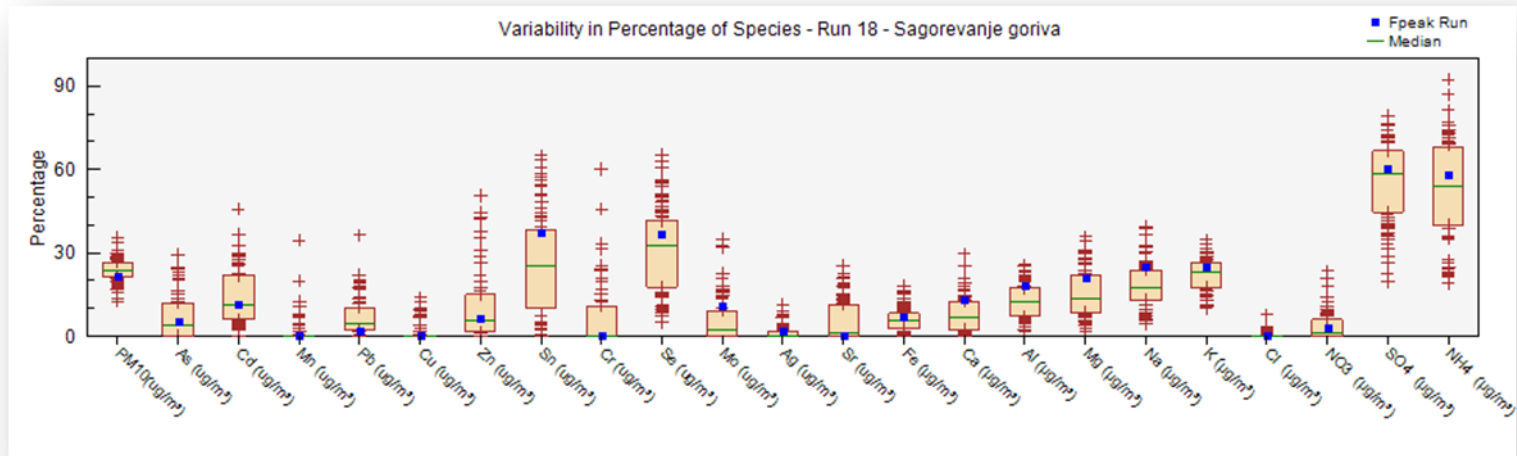
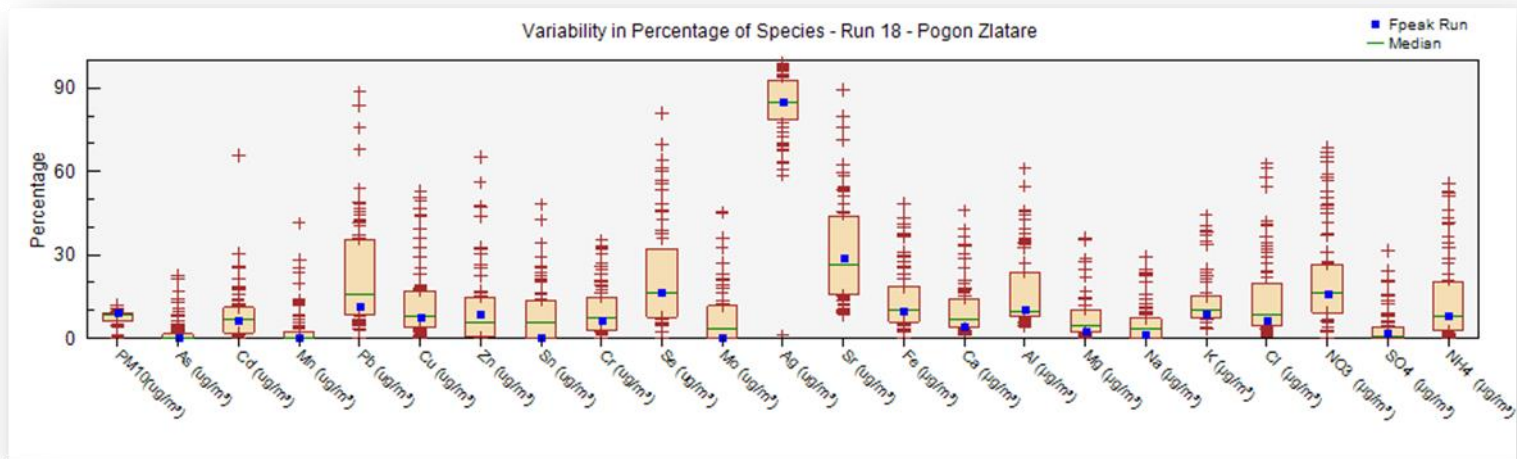
Tokom grejne sezone od ukupno 27 analiziranih vrsta u PM₁₀ frakciji sadržaj Ni, Sb, Co i PO₄³⁻ bio je za više od 95% rezultata ispod detekcionog limita te ove vrste nisu uzete u razmatranje. Titan je na osnovu jako niske vrednosti odnosa signal/šum (S/N) od 0.2 označen kao "loša" vrsta i zato isključen iz daljeg razmatranja. Vrste kod kojih je vrednost S/N odnosa bila manja od 2 označene su kao "slabe" (Sn, Cr, Se, Sr, Cl), a preostale kao "jake". Primenjen je test osetljivosti pri čemu je kao potencijalno rešenje izabrano 7 faktora.

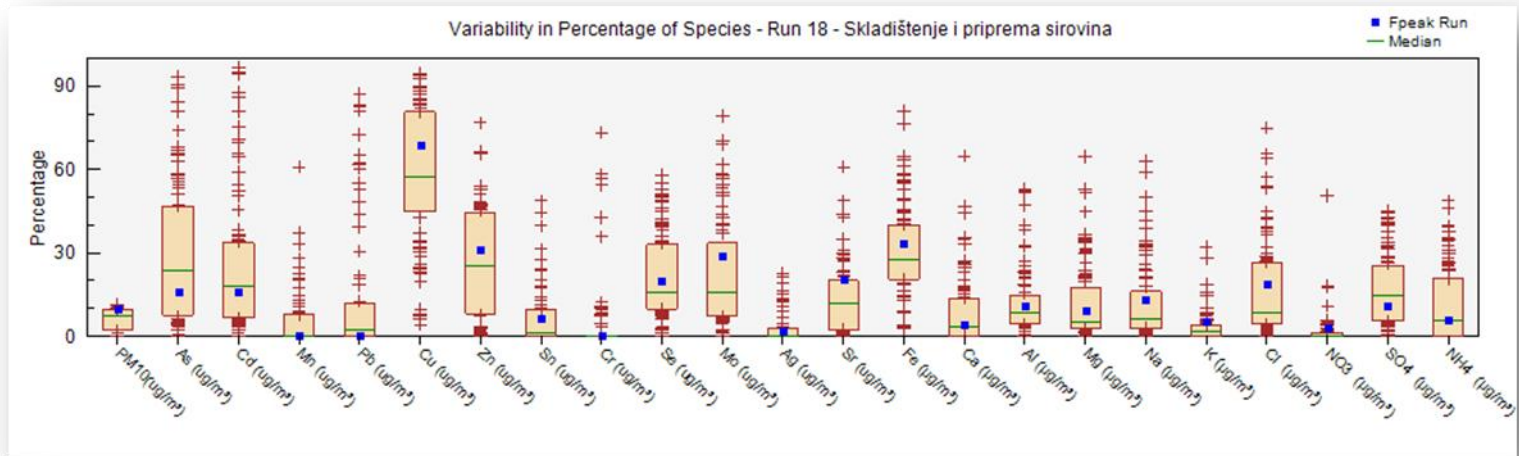
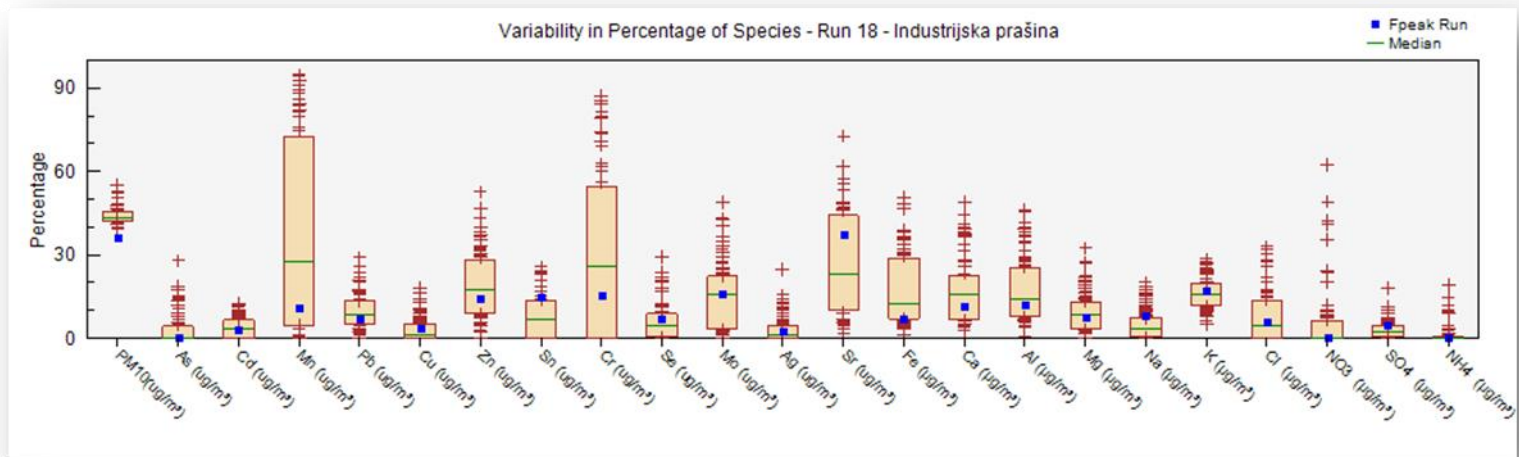
Daljim pregledom preliminarnih rezultata modelovanja, utvrđivanjem slabo modelovanih vrsta na osnovu kriva linearne regresije očekivana/dobijena vrednost, kao i vrsta sa dosta skaliranih ostataka van opsega ± 3 , dodatno su još 7 vrsta označene kao "slabe" i model je iznova startovan. Osnovnim modelovanjem dobijene su Q_{robust} vrednost od 1082.9 i Q_{true} vrednost od 1111.1. Izračunata teorijska Q vrednost za 7 faktora iznosi 614.

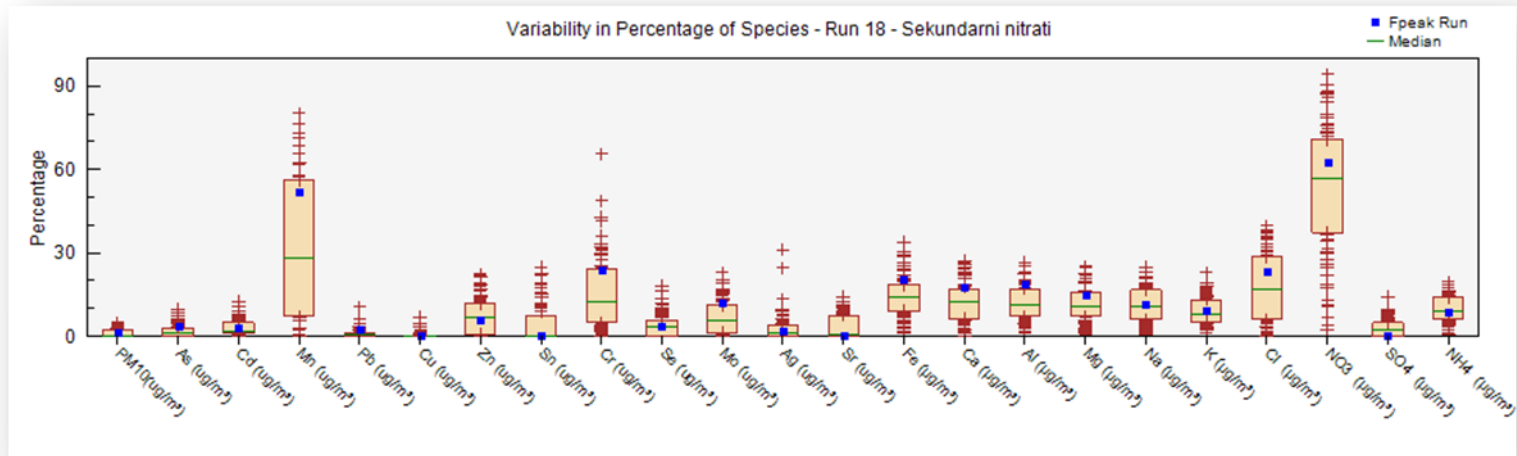
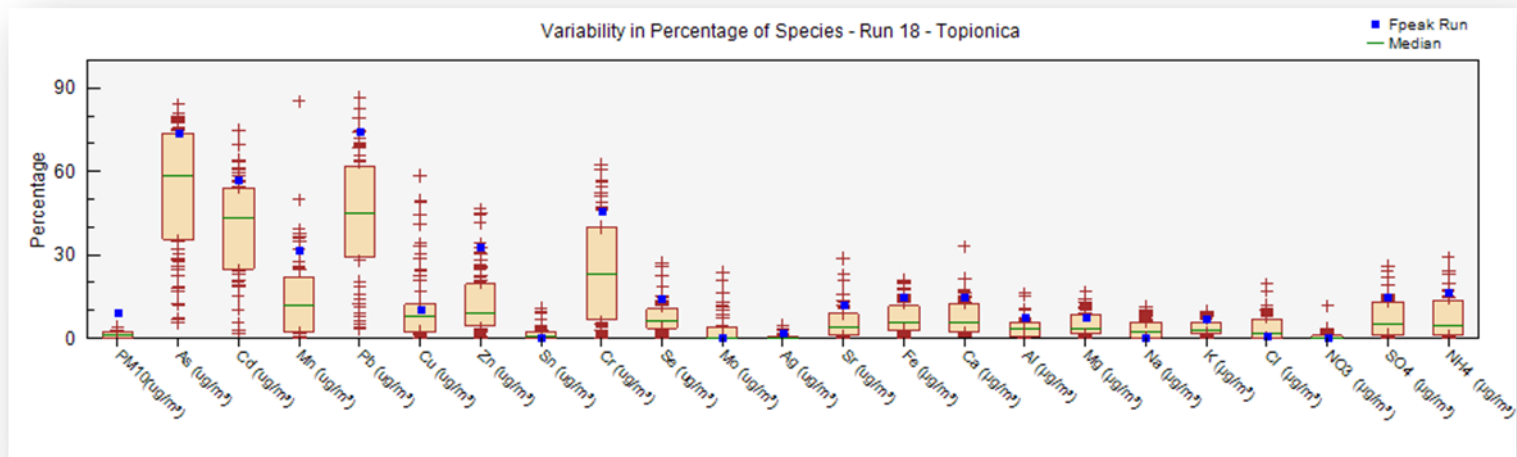
Rezultat Bootstrap analize je potvrdio stabilnosti dobijenih rezultata, a samim tim, i ispravan izbor broja faktora. Za 100 run-a svi faktori su bili mapirani u osnovni faktor u svakom run-u. Nije bilo nemapiranih faktora što ukazuje na stabilne rezultate. Pregled box plot grafika za 7 identifikovanih faktora tokom grejne sezone dat je na slici 44.

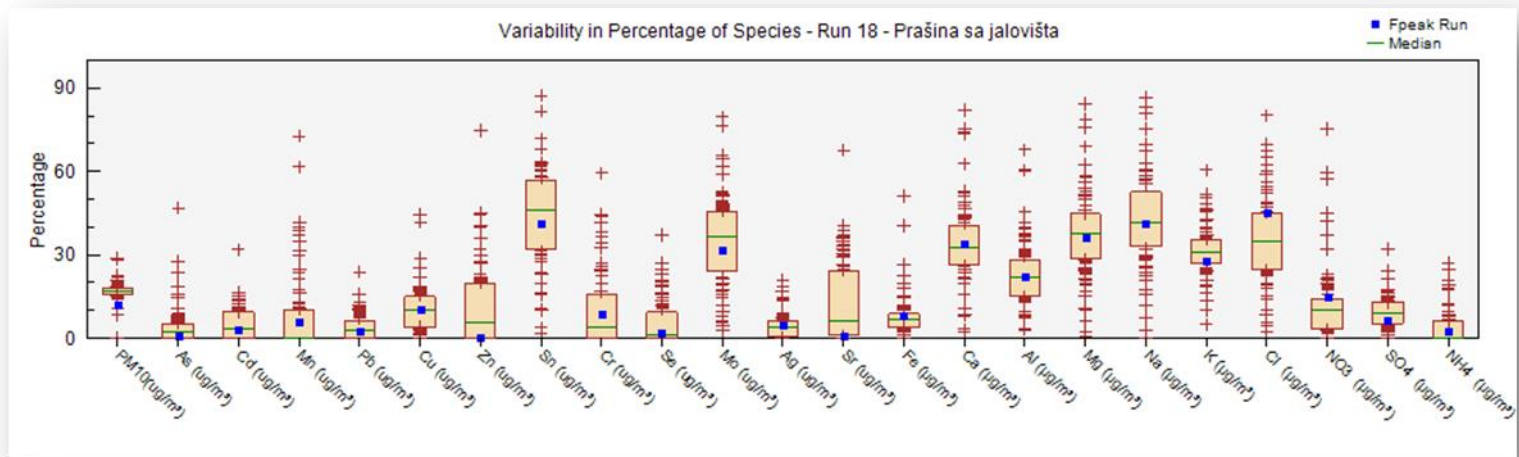
Na osnovu box plot grafika (slika 44) uočava se variranje rezultata ključnih vrsta u profilima svih faktora, posebno onih antropogenog porekla kao što su topionica, industrijska prašina, skladištenje i priprema sirovina. Nešto uži interkvartilni opseg zabeležen je kod vrsta u profilima sekundarno formiranih čestica, nitrata i sulfata, kao i u profilu faktora pogon Zlatare.

Ispitivanjem G prostora ustanovljeno je da su svi faktori međusobno nezavisni. Ilustracije radi, na slici 45 prikazana je G prostor između faktora industrijske prašine i prašine sa jalovišta.

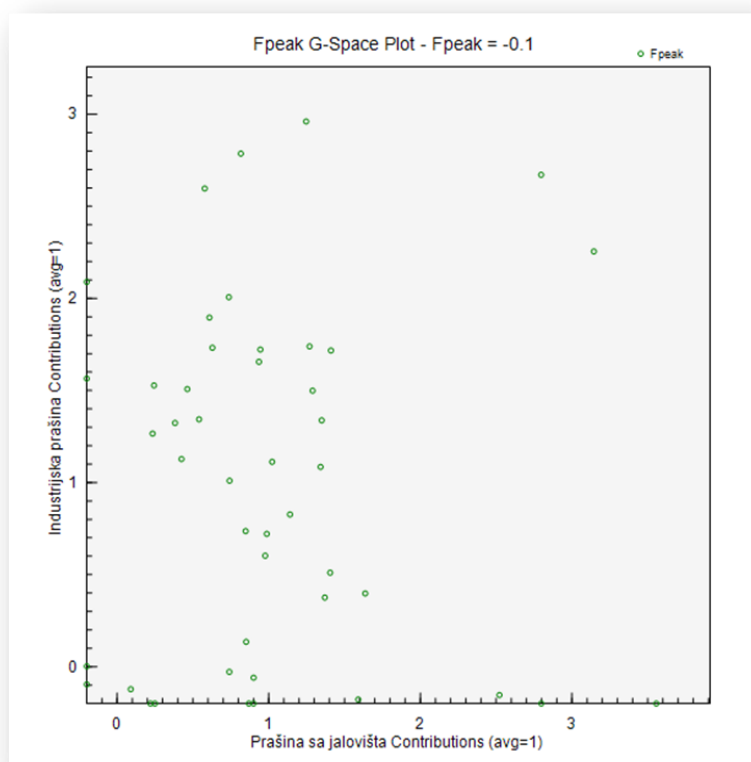








Slika 44 – Box plot grafici za 7 identifikovanih izvora nakon bootstrap analize tokom GS za PM₁₀ čestice

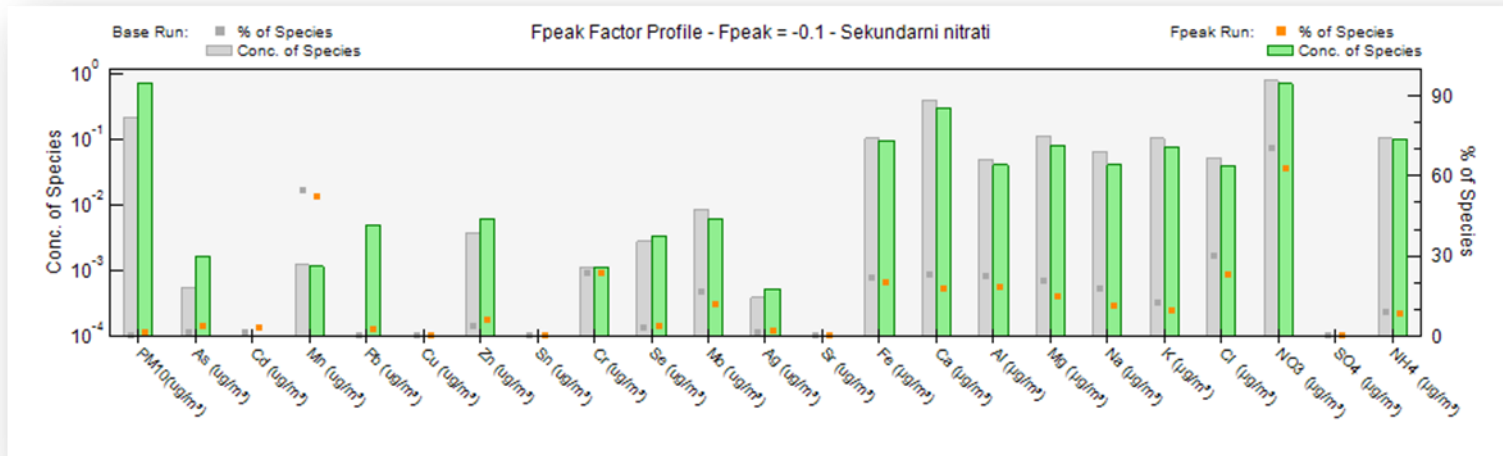
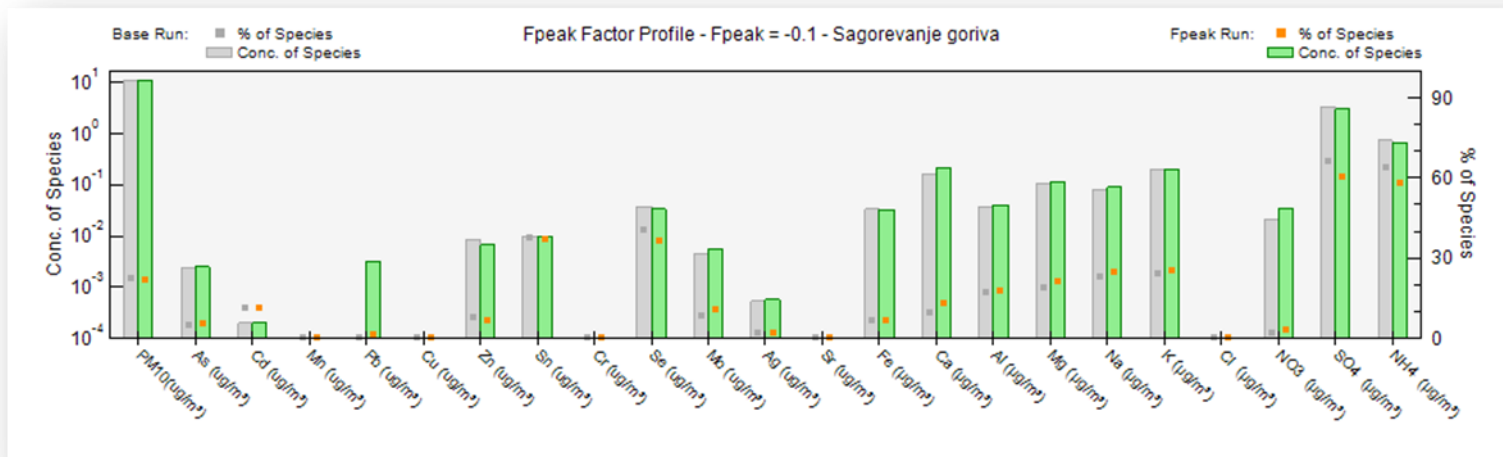


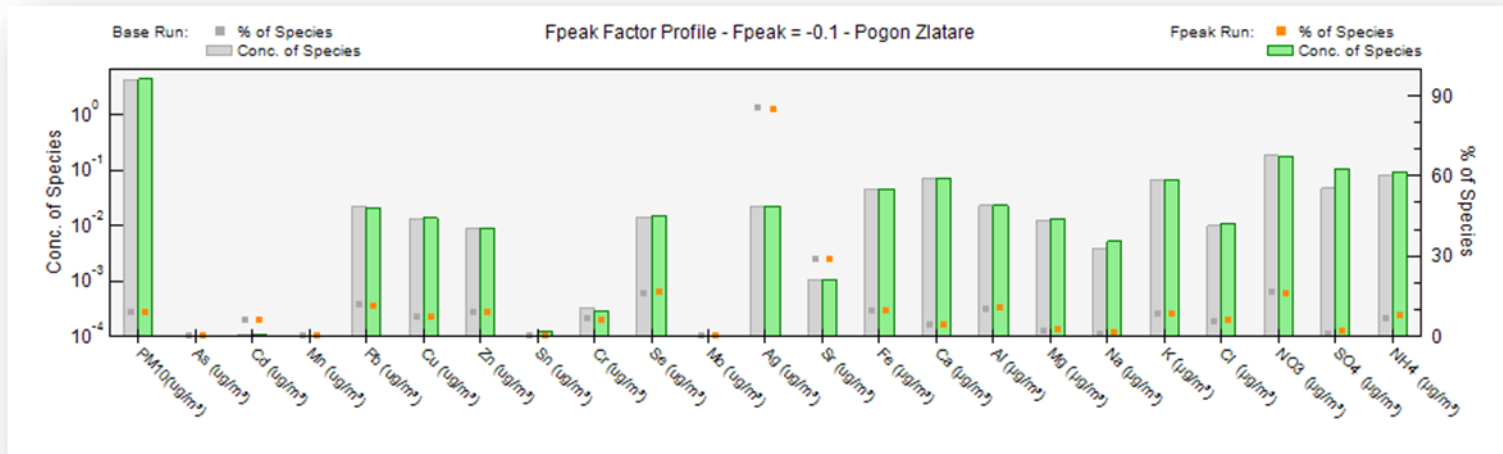
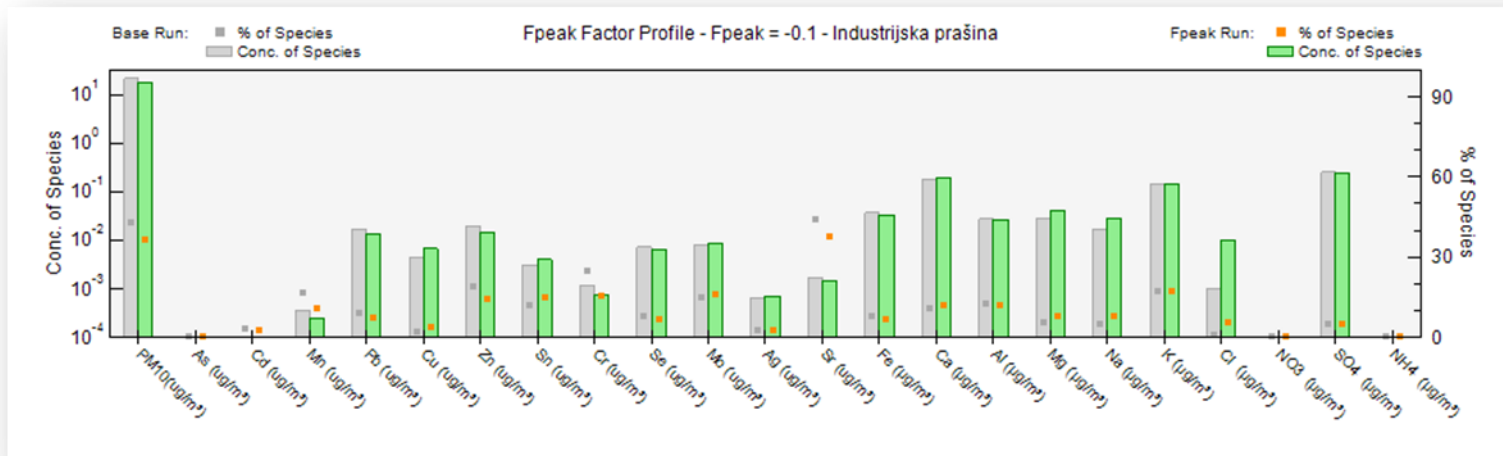
Slika 45 – G prostor između faktora industrijske prašine i faktora prašine sa jalovišta tokom GS za PM₁₀ frakciju

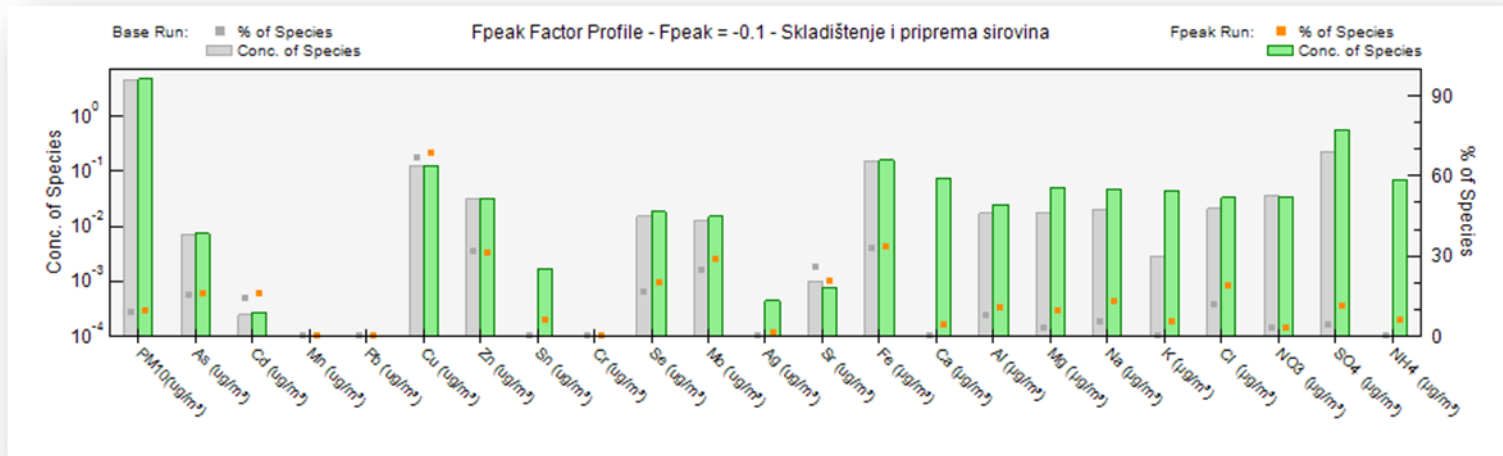
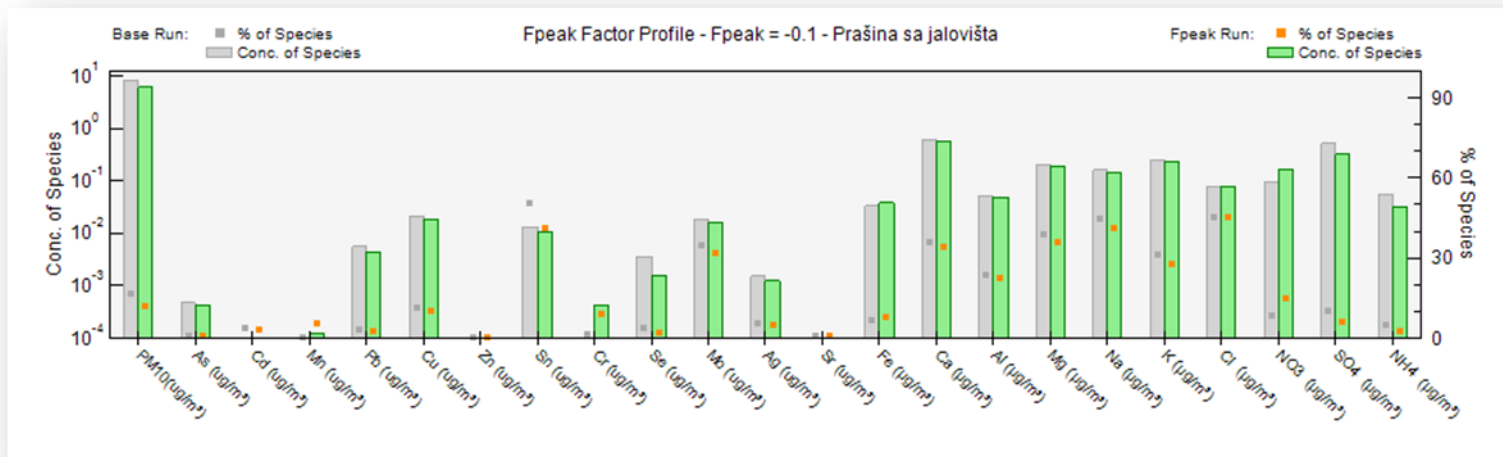
Nakon bootstrap analize pokrenut je F-peak run. Izborom vrednosti F-peak od -0.1 dobijen je stabilan rezultat. Sve vrednosti konvergiraju, nema nemapiranih faktora, nema promena u G prostoru među faktorima. Dobijene Q vrednosti gotovo su identične sa onima iz osnovnog modela, međusobno su jako bliske, Q_{robust} iznosi 1096.7 a Q_{true} 1112.2 (pogledati tabelu 46). Gotovo da nema razlike u profilima faktora dobijenih osnovnim modelom i nakon pokretanja F-peak analize pri izboru F-peak vrednosti od -0.1. Uporedni prikaz profila identifikovanih faktora tokom grejne sezone dat je na slici 46.

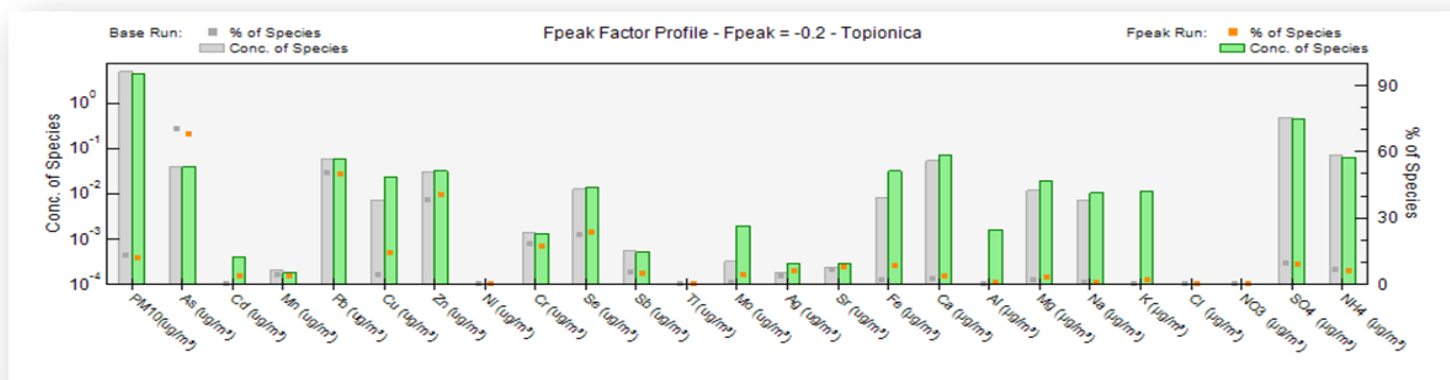
Najstabilniji rezultat za PM_{2.5} frakciju dobijen je izborom vrednosti F-peak od -0.2. Za ovu vrednost F-peak dobijene su vrednosti Q_{robust} 1467.1 i Q_{true} 1581.0.

Kao konačno rešenje za set podataka tokom grejne sezone, za obe frakcije, prikazano je 7 faktora koji su zajedno sa marker vrstama sumarno predstavljani u tabeli 40.









Slika 46 - Uporedni prikaz rezultata osnovnog i F pik (-0.1) modelovanja za 7 identifikovanih faktora tokom GS za PM₁₀ frakciju

Tabela 40 – Identifikacija faktora tokom grejne sezone

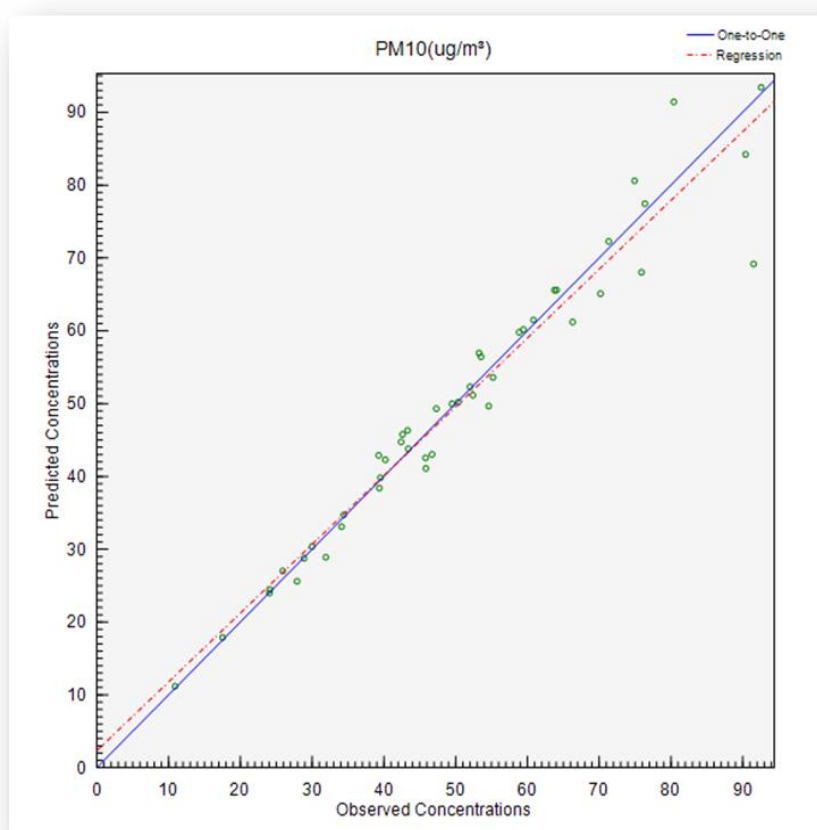
Redni br. faktora	Dominantna vrsta	Naziv faktora
1.	Ag, NO ₃ ⁻ , Sr	Pogon Zlatare
2.	NO ₃ ⁻ , Mn, Cr, Ag, Cl ⁻ , NH ₄ ⁺	Sekundarni nitrati
3.	Sr, Cr, Zn, K, Se, Sn, SO ₄ ²⁻ , Pb, Mn, Cd, Mo, Al, Ca	Industrijske prašine
4.	Cu, Fe, Zn, Se, Mo, Sr, As, Cd, Cl ⁻	Skladištenje i priprema sirovina
5.	Na, Sn, Mg, Cl ⁻ , Mo, Ca, K	Prašina sa jalovišta
6.	Pb, As, Cd, Cr, Zn, Mn	Topionica
7.	SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , Se, Sn, K, Cd, As	Sagorevanje goriva

Kriva zavisnosti dobijena/očekivana vrednost za koncentraciju PM₁₀ čestica tokom GS predstavljena je na slici 47 i data jednačinom (9a), a za PM_{2.5} čestice data jednačinom (9b):

$$y = 0.94 x + 2.34 \quad (9a)$$

$$y = 0.78 x + 6.53 \quad (9b)$$

Koeficijenti determinacije za gotovo sve "jake" vrste veći su od 0.80, za PM₁₀ čestice r^2 iznosi 0.94, a za PM_{2.5} čestice 0.82, što je svakako potvrda da modelom identifikovani faktori efektivno reprodukuju izmerene mase PM₁₀ i PM_{2.5} čestica. Parametri regresione statistike za svaku pojedinačnu vrstu tokom grejne sezone dati su u tabeli 41.



Slika 47 - Grafik zavisnosti modelovane u odnosu na izmerene vrednosti za PM₁₀ čestice tokom GS

Procentni doprinos svakog identifikovanog faktora u ukupnoj masi PM₁₀ čestica prikazan je na slici 48. Identifikovani faktori tokom grejne sezone u PM₁₀

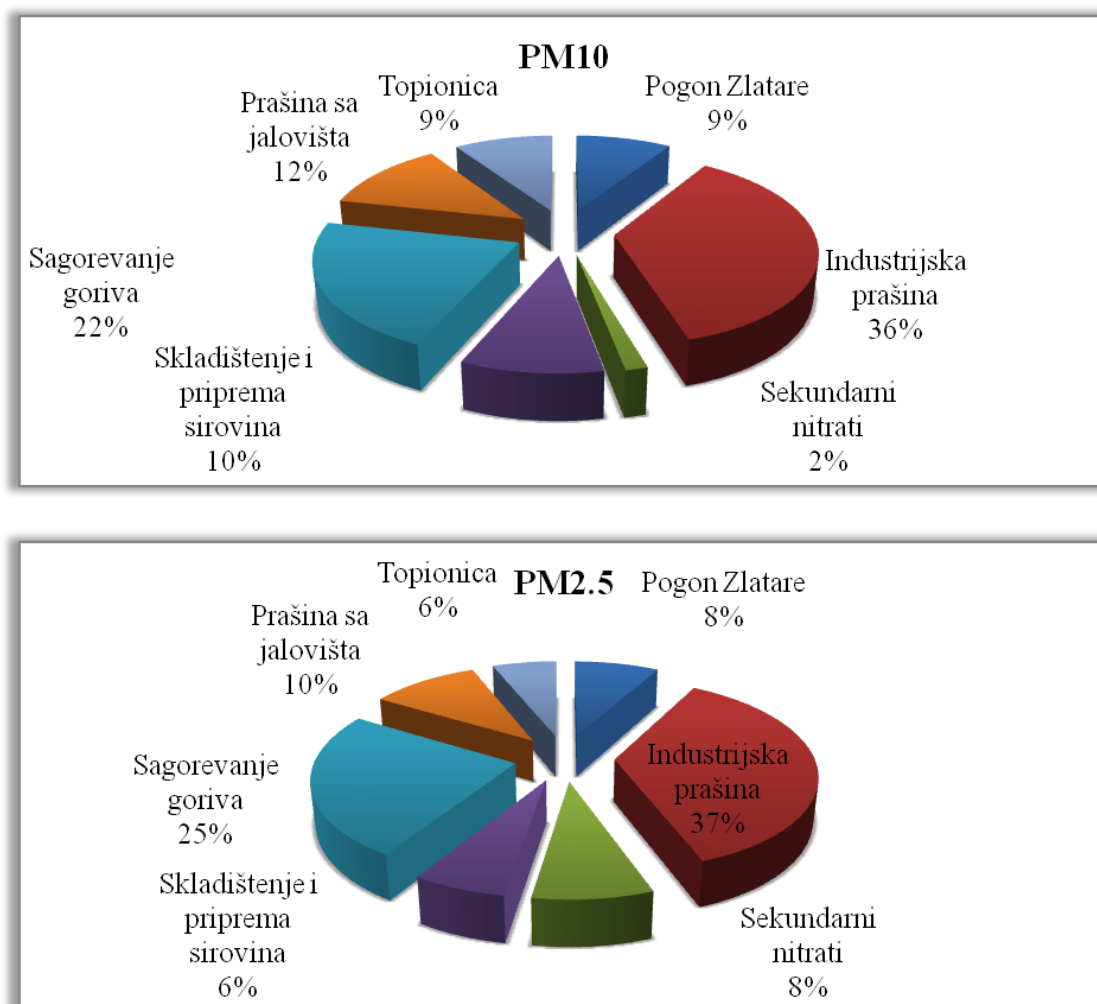
frakciji, poređani prema opadajućem redosledu, su: industrijska prašina (36.5%), sagorevanje goriva (22.0%), prašina sa jalovišta (12.1%), skladištenje i priprema sirovina (9.6%), topionica (9.3%), srebro (9.1%), i na kraju, sekundarni nitrati (1.4%).

Tabela 41 – Regresiona dijagnostika za podatke tokom perioda grejne sezone

Vrsta	Presek sa y-osom	Nagib krive	Stand. greška	R ²
PM ₁₀ /(PM _{2.5})	2.34 (6.53)	0.94 (0.78)	4.56 (6.63)	0.94 (0.82)
As	0.01 (0.01)	0.52 (0.21)	0.03 (0.02)	0.71 (0.44)
Cd	0.00 (0.00)	0.04 (0.08)	0.00 (0.00)	0.10 (0.14)
Mn	0.00 (0.00)	0.23 (0.09)	0.00 (0.00)	0.46 (0.08)
Pb	0.05 (0.01)	0.56 (0.96)	0.11 (0.02)	0.72 (1.00)
Cu	0.00 (-0.00)	0.98 (1.01)	0.01 (0.00)	1.00 (1.00)
Zn	0.00 (0.03)	0.76 (0.62)	0.06 (0.04)	0.55 (0.45)
Ni	0.02 (-)	0.36 (-)	0.01 (-)	0.22 (-)
Cr	0.00 (-)	0.22 (-)	0.00 (-)	0.26 (-)
Se	0.07 (0.04)	0.27 (0.16)	0.04 (0.02)	0.40 (0.31)
Mo	0.04 (0.02)	0.30 (0.40)	0.02 (0.02)	0.26 (0.40)
Ag	0.00 (0.00)	0.93 (0.00)	0.00 (0.02)	0.99 (0.09)
Sr	0.00 (0.00)	0.47 (0.66)	0.00 (0.00)	0.90 (0.71)
Fe	0.03 (0.12)	0.86 (0.34)	0.12 (0.06)	0.80 (0.30)
Ca	0.83 (0.23)	0.47 (0.79)	0.31 (0.33)	0.59 (0.52)
Al	0.18 (0.03)	0.17 (0.63)	0.06 (0.03)	0.12 (0.61)
Mg	0.02 (0.04)	0.94 (0.87)	0.06 (0.10)	0.82 (0.60)
Na	0.02 (0.00)	0.95 (0.99)	0.01 (0.00)	0.99 (1.00)
K	0.12 (-0.01)	0.83 (1.01)	0.08 (0.06)	0.87 (0.96)
Cl	0.12 (0.00)	0.31 (1.00)	0.05 (0.00)	0.32 (1.00)
NO ₃ ⁻	0.20 (-0.00)	0.97 (1.00)	0.29 (0.00)	0.83 (1.00)
SO ₄ ²⁻	0.04 (0.01)	0.99 (1.00)	0.09 (0.03)	1.00 (1.00)
NH ₄ ⁺	0.26 (0.44)	0.78 (0.51)	0.29 (0.38)	0.82 (0.55)

*U zagradi su predstavljene vrednosti za PM_{2.5} frakciju.

Procentni sadržaj identifikovanih faktora u PM_{2.5} frakciji je sledeći: industrijska prašina (36.4%), sagorevanje goriva (24.7%), prašina sa jalovišta (10.3%), sekundarni nitrati (8.1%), pogon Zlatare (8.0%), skladištenje i priprema sirovina (6.3%) i topionica (6.1%).



Slika 48 – Raspodela mase PM₁₀ i PM_{2.5} čestica sakupljenih tokom GS

Dodatno, na slici 49 dat je sumarni prikaz pojedinačnih vrsta u PM₁₀ frakciji u identifikovanim izvorima tokom grejne sezone.

Srebro je vrsta koja je zastupljena u svim identifikovanim faktorima sa malim udelom (oko 2%) osim u jednom faktoru koji sadrži 85.1% srebra. Premda srebro može da potiče usled emisije nastale sagorevanjem uglja (*Lee et al., 1994*) količine koje se pritom izdvajaju su znatno manje od sadržaja srebra u ovom faktoru. Nekoliko autora

(*Hedberg et al., 2005; Romo-Kroger et al., 1994, Kavouras et al., 2001*) pridodali su listi već poznatih marker vrsta (Cu, Zn, As, Mo, Pb, Bi) za topionicu bakra i Ag.

Izvor Ag može se tražiti i u emisionoj prašini koja nastaje sa gomila na kojima se koncentratu bakra čuvaju. U koncentratima bakra koji se tope u topionici prosečni sadržaj Ag iznosi oko 100 g/t (*Jovanović, 2013*). Međutim, verujemo da srebro koje se u ovoj količini izdvojilo (85.1%) potiče iz izvora koji do sada nije naveden, a to je pogon Zlatare. Naime, u pogonu Zlatare (nalazi se u krugu RTB kompleksa) se postupkom elektrolitičke rafinacije dobija anodni mulj koji sadrži zlato, srebro, PGE grupu metala, bakar, selen, telur i druge elemente. Anodni mulj se dalje prerađuje u cilju izvlačenja plemenitih metala. Sam postupak je jako složen i sastoji se iz niza tehnoloških operacija. Jedna od ključnih operacija je izdvajanje srebra i zlata iz odbakrenog i deselenizovanog anodnog mulja u procesu topljenja. Tokom procesa topljenja osim šljake izdvajaju se i gasovi i prašina, koja se uglavnom sastoji iz sledećih komponenata: Ag₂O, Sb₂O₃, PbO, SeO₂, TeO₂, Ag₂SO₄, Ag i dr. Na osnovu svega navedenog jasno je se srebro generiše emisijom iz pogona Zlatare tokom procesa topljenja u postupku prerade anodnog mulja (*Jonović, 1999*).

Nitratni faktor uzima učešće u ukupnoj masi PM₁₀ čestica sa svega 1.4%. Ovaj faktor je označen kao sekundarni nitrati, sadrži najviše nitrata (62.8%), Mn (52.1%) i Cr (23.8%).

Treći faktor, industrijska prašina, predstavlja faktor koji najviše doprinosi (36.5%) masi PM₁₀ čestica tokom grejne sezone. Gotovo sve modelovane vrste, kako one litogenog, tako i one antropogenog porekla, sadržane su u ovom faktoru.

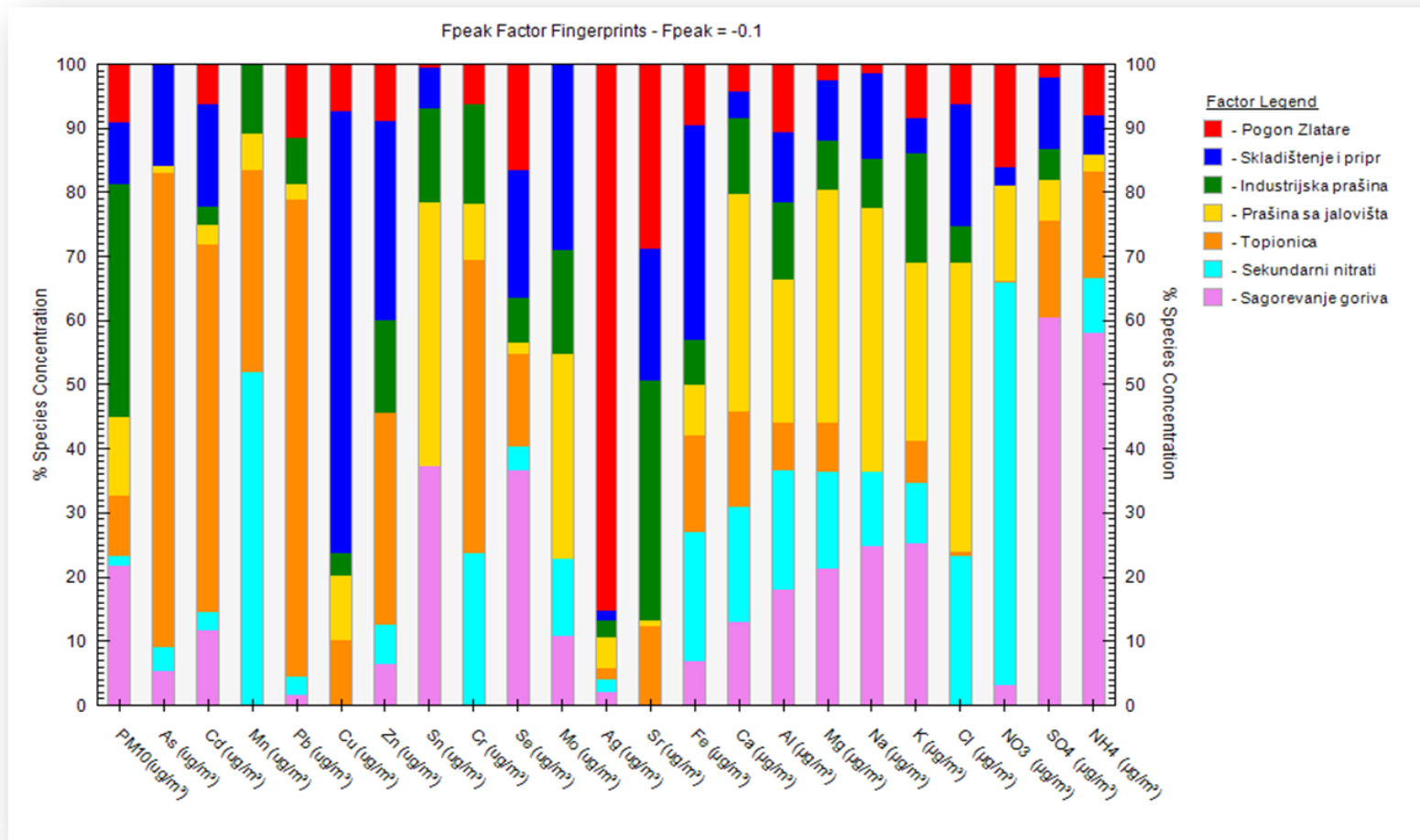
Faktor skladištenja i pripreme sirovina sadrži upravo one dominantne vrste koje su najzastupljenije u koncentratu bakra. Vrednosti odnosa Fe/S (0.86), Cu/S (0.70), Cu/Fe (0.81) i Zn/Cu (0.20) bliske su vrednostima odnosa ovih elemenata u koncentratu bakra. Dodatno, ovaj faktor sadrži pored navedenih dominantnih vrsti i druge manje zastupljene (As, Se, Mo, Cd), iste one koje prate makro komponente u koncentratu bakra.

Sledeći faktor, označen kao prašina sa jalovišta, sa doprinosom od 12.1%, predstavlja prašinu koja se po sastavu, a i po poreklu (videti sliku 8), razlikuje od

fugitivnih prašina izdvojenih tokom različitih faza u procesu proizvodnje bakra. Dominantne vrste u ovom faktoru su tz. mineralni elementi (Na, Ca, Mg, Al, Cl), kao i Sn (41.0%) i Mo (31.8%).

Topionica sa udelom od 9.3% šesti je identifikovani faktor. Dominantne vrste u ovom faktoru su As (74.2%), Pb (74.6%), Cd (57.3%), Cr (45.6%) i Zn (33.0%). Prisutni su još i Cu, Mn, Fe, Sr, SO_4^{2-} i NH_4^+ . Vrednost odnosa S/As tokom grejne sezone iznosi 7.4, nešto je niža u odnosu na vrednosti ovog odnosa koju su izračunali *Kavouras i saradnici (2001)* za emisiju iz topionice u Rancagua (16.5), *Hedberg i saradnici (2005)* za profil topionice u Quillota (14.6), kao i *Jorquera i Barraza (2012)* u Santijagu. Vrednost odnosa je niža jer je detektovani sadržaj arsena u PM_{10} česticama u urbanoj zoni Bora znatno viši od onog koju beleže gore navedeni autori, kao i drugi autori koji su merili sadržaj arsena u respirabilnim česticama, u blizini rudnika bakra i industrijskih postrojenja za proizvodnju bakra (*De la Campa et al., 2008; Jorquera, 2009; Fernandez-Camacho et al., 2010; Chen, 2012; González-Castanedo et al., 2015*).

Poslednji identifikovani faktor tokom grejne sezone je sagorevanje goriva. Udeo ovog faktora u masi PM_{10} čestica je značajan, 22.0%. Pored marker vrsta, SO_4^{2-} i NH_4^+ prisutan je Sn (37.3), Se (36.7%), K (25.3%), Cd (11.7%), vrste koje predstavljaju "otisak prsta" profila ovog faktora.



Slika 49 - Procentni udeo pojedinačnih vrsti u identifikovanim faktorima PM₁₀ frakcije tokom GS

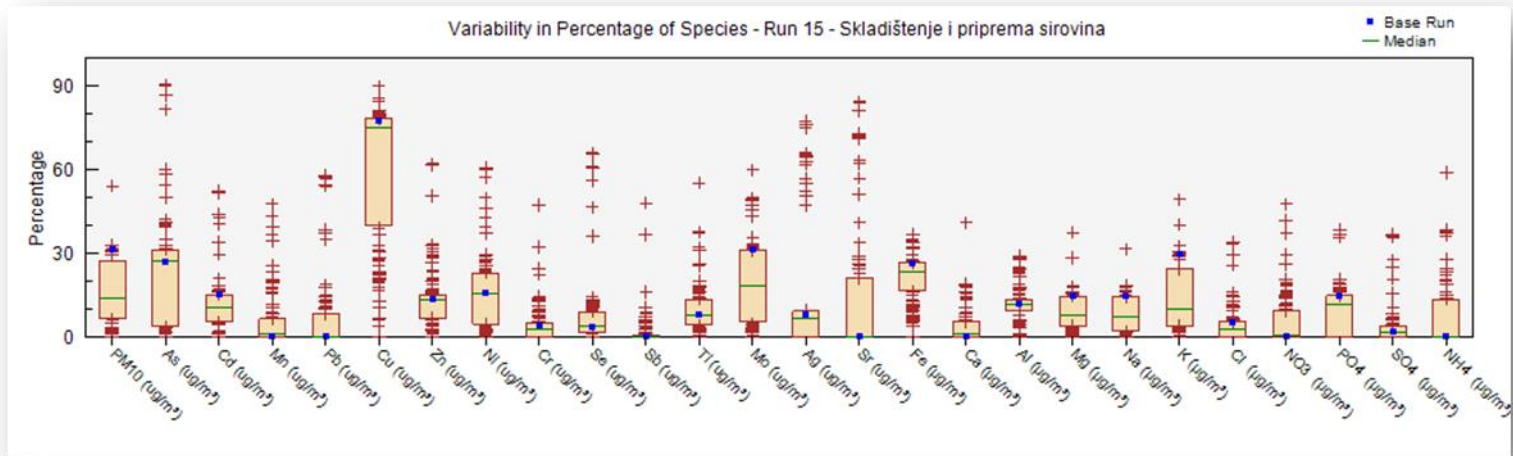
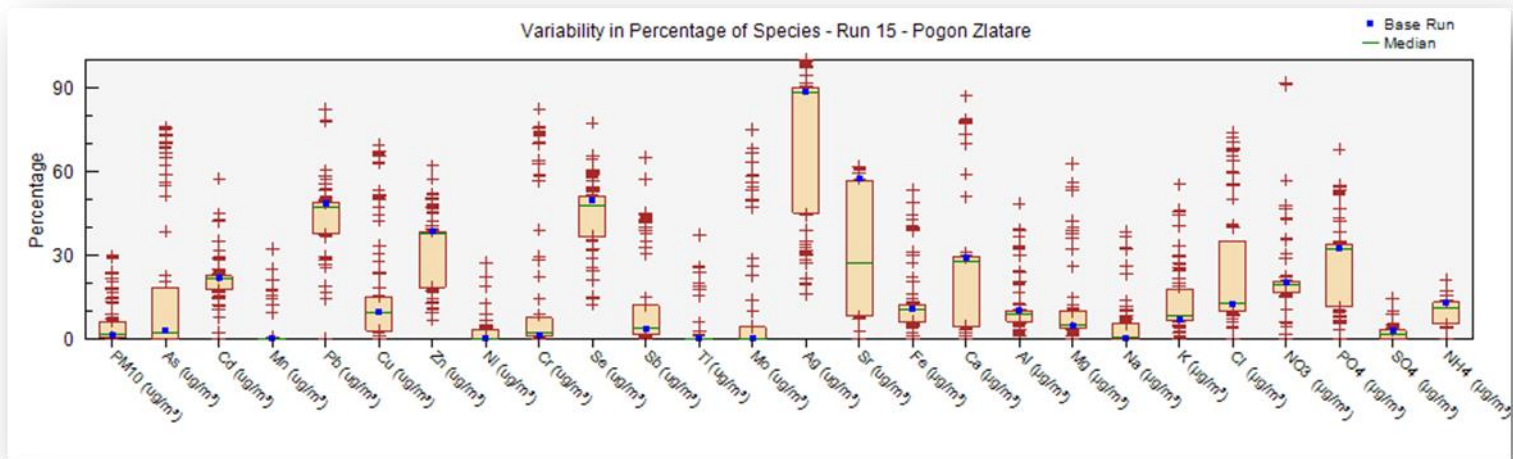
4.12.3 Rezultati dobijeni primenom receptorskog modela tokom perioda kada topionica nije radila

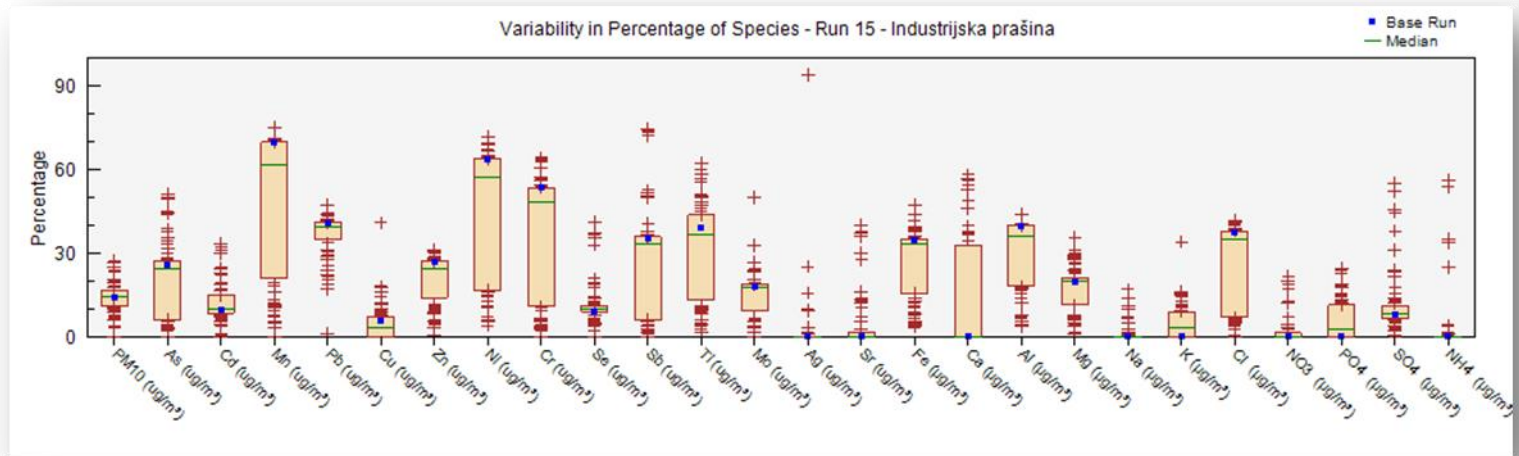
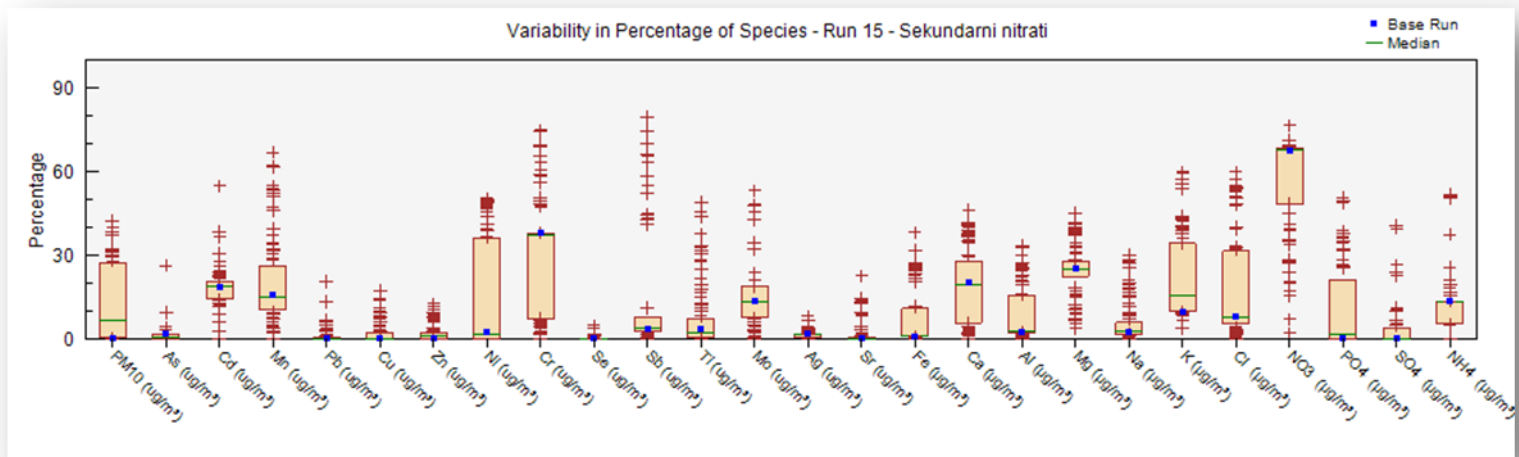
Tokom perioda kada topionica nije radila od ukupno 28 analiziranih vrsti izuzet je Co (95% rezultata ispod detekcionog limita), Sn je isključen zbog vrednosti S/N odnosa (0.1), 7 vrsta (Ni, Se, Sb, Ti, Sr, Cl⁻, PO₄³⁻) su označene kao "slabe" (S/N<2) i model je pokrenut. Nakon primene testa osetljivosti, obeležavanja još 9 vrsti kao "slabe" i višestrukog puštanja modela, pregleda skaliranih ostataka i kriva regresije, kao optimalano rešenje izabrano je 7 faktora. Rezultat osnovnog modelovanja daje Q_{robust} vrednost od 1084.2 i Q_{true} vrednost od 1321.8. Izračunata teorijska Q vrednost za 7 faktora iznosi 1031.

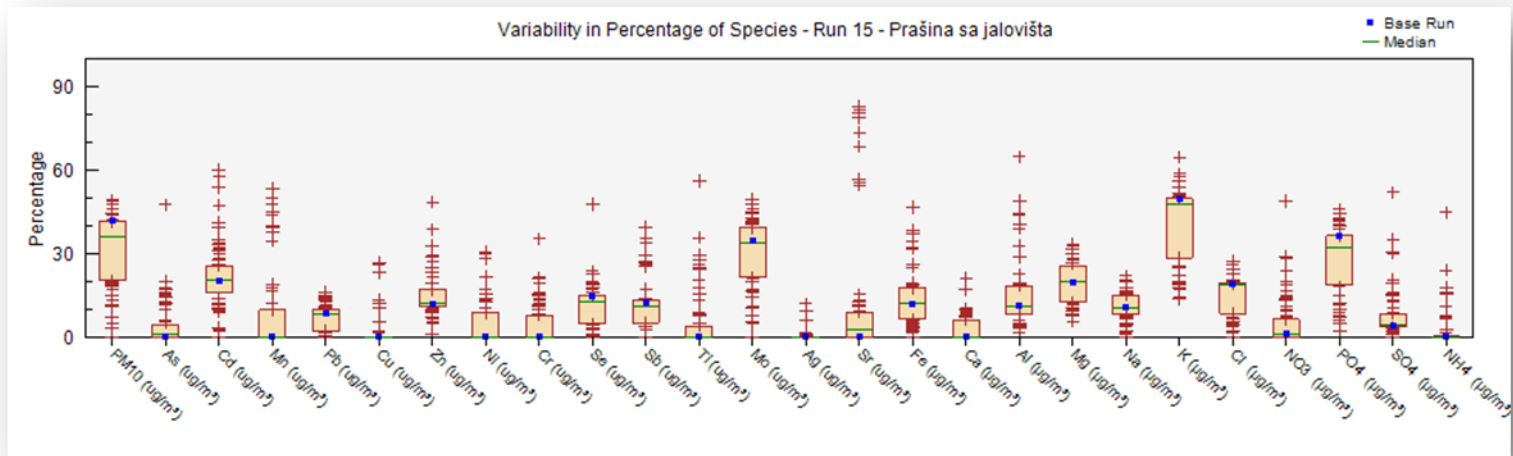
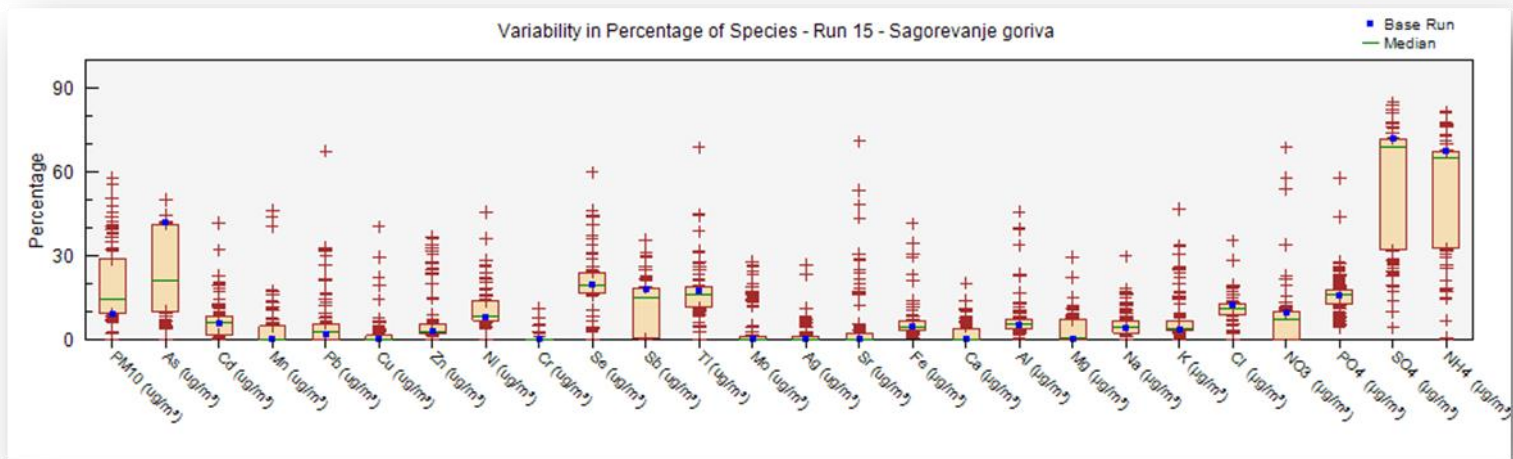
Radi utvrđivanja stabilnosti rezultata dobijenih osnovnim modelovanjem 100 bootstrap run-a je sistematski izvedeno odabirom veličine bloka 20 i izborom vrednosti od 0.6 za najnižu dozvoljenu korelaciju između rezultata bootstrap run-a i "pravog rešenja". Rezultat bootstrap analize je pokazao da su svih 7 faktora dobro mapirani u osnovni run, te se rezultat od 7 identifikovanih faktora može smatrati pravim izborom. Izgled box plot grafika za 7 faktora dat je na slici 50.

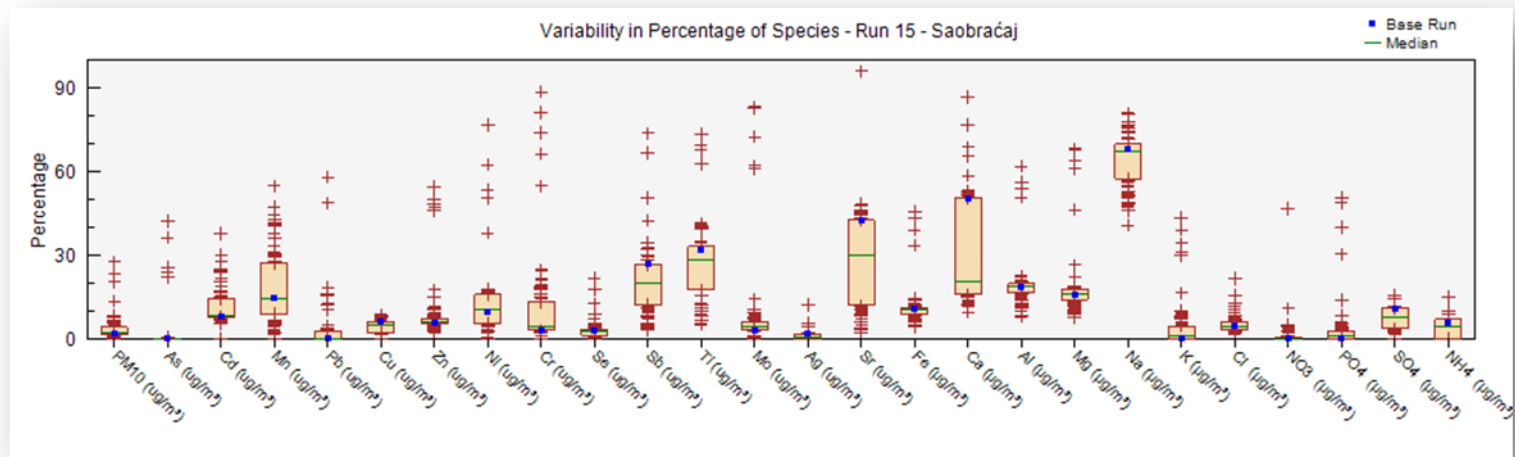
Kao što se sa sl. 50 može uočiti, rasipanje rezultata je veliko gotovo za sve ključne vrste u svim profilima, uključujući i sekundarne nitate i sulfate. Ovaj podatak ima smisla ako se uzme u obzir činjenica da je u pitanju period prekida rada topionice (obuhvata 30 (68.2%) dana negrejne sezone i 13 (30.2%) dana grejne sezone) koji sa sobom povlači neravnomerno trošenje energenata, a samim tim i neravnomerno izdvajanje SO₂ gasa. Takođe, promenljivi meterološki uslovi su glavni uzrok rasipanja svih rezultata, posebno za vrste u faktorima prašine sa jalovišta, industrijske prašine i saobraćaja.

Pokretanjem F-peak analize izbor vrednosti F-peak od -0.4 najviše doprinosi nezavisnosti faktora bez da značajno menja, povećava Q vrednosti. Dobijene Q vrednosti F-peak analizom međusobno su jako bliske, Q_{robust} iznosi 1303.3 a Q_{true} 1327.6 (pogledati tabelu 46). Izgled profila sa 7 identifikovanih faktora vrlo je sličan sa profilima faktora dobijenih nakon pokretanja F-peak analize pri izboru F-peak vrednosti od -0.4 (videti sliku 51).









Slika 50 – Box plot grafici za 7 identifikovanih izvora nakon bootstrap analize tokom TNR perioda za PM₁₀ frakciju

Razlika je samo u doprinosu faktora u ukupnoj masi PM₁₀ čestica tokom perioda kada topionica nije radila.

Pokretanjem F-peak run za set podataka sa PM_{2.5} česticama dobijen je najstabilniji rezultat izborom vrednosti F-peak od -0.29. Dobijene su gotovo identične vrednosti za Q_{robust} (1224.2) i Q_{true} (1225.4).

Nije ustanovljeno postojanje tzv. ivica u G prostoru što govori u prilog tome da su svi faktori međusobno nezavisni. Ilustracije radi, na slici 52 prikazan je G prostor između dva najzastupljenija faktora tokom perioda prestanka rada topionice, industrijske prašine i prašine sa jalovišta.

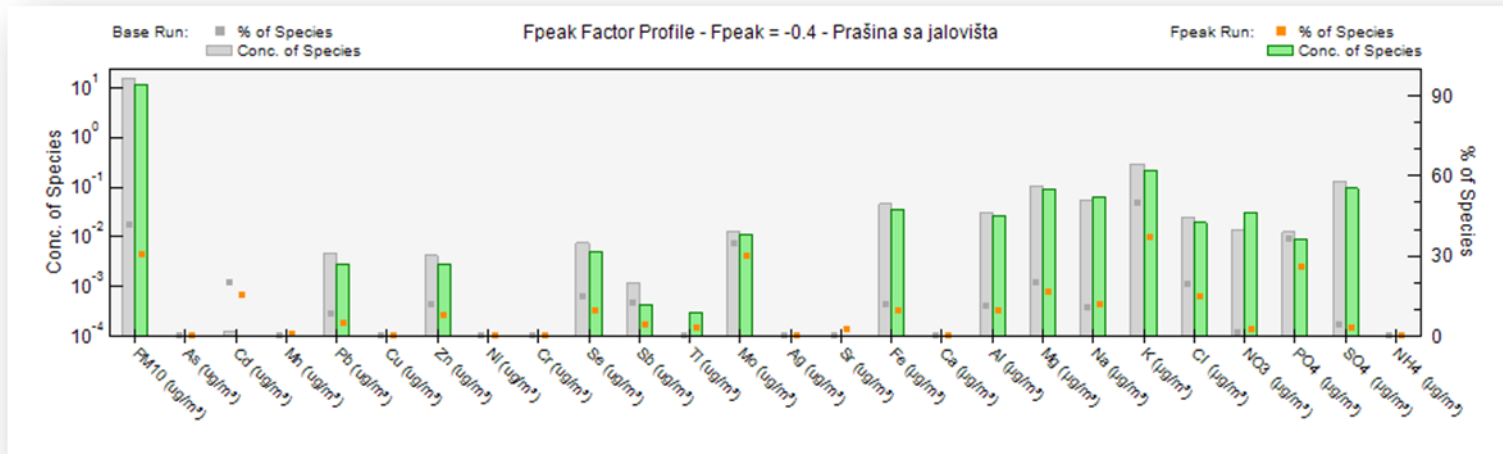
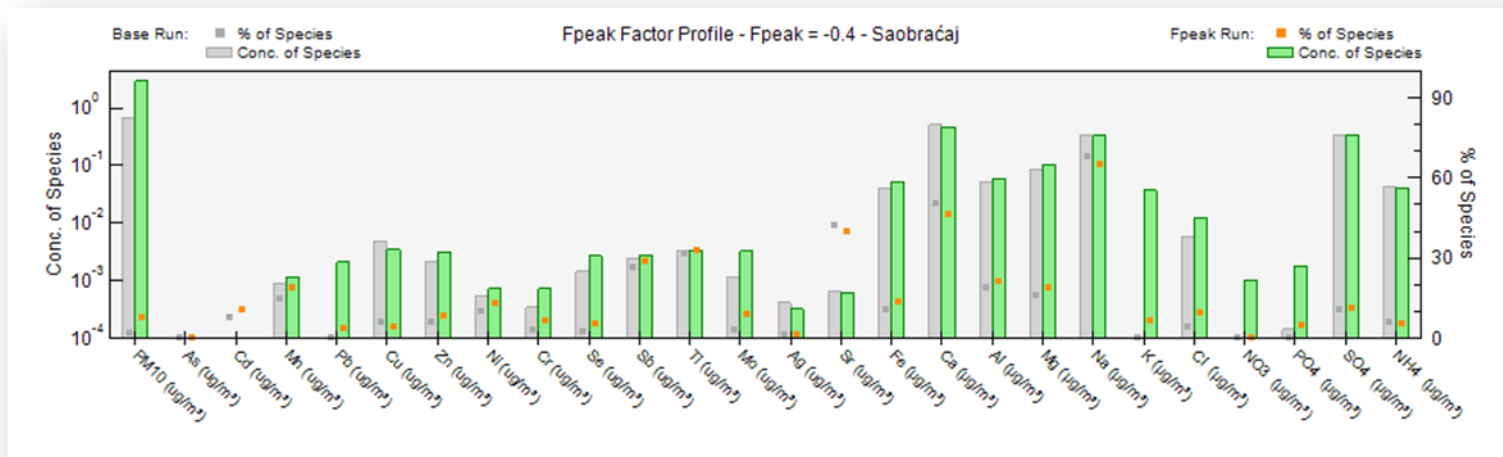
Kao konačno rešenje za set podataka tokom perioda prestanka rada topionice prikazano je 7 faktora koji su zajedno sa dominantnim vrstama zbirno predstavljeni u tabeli 42.

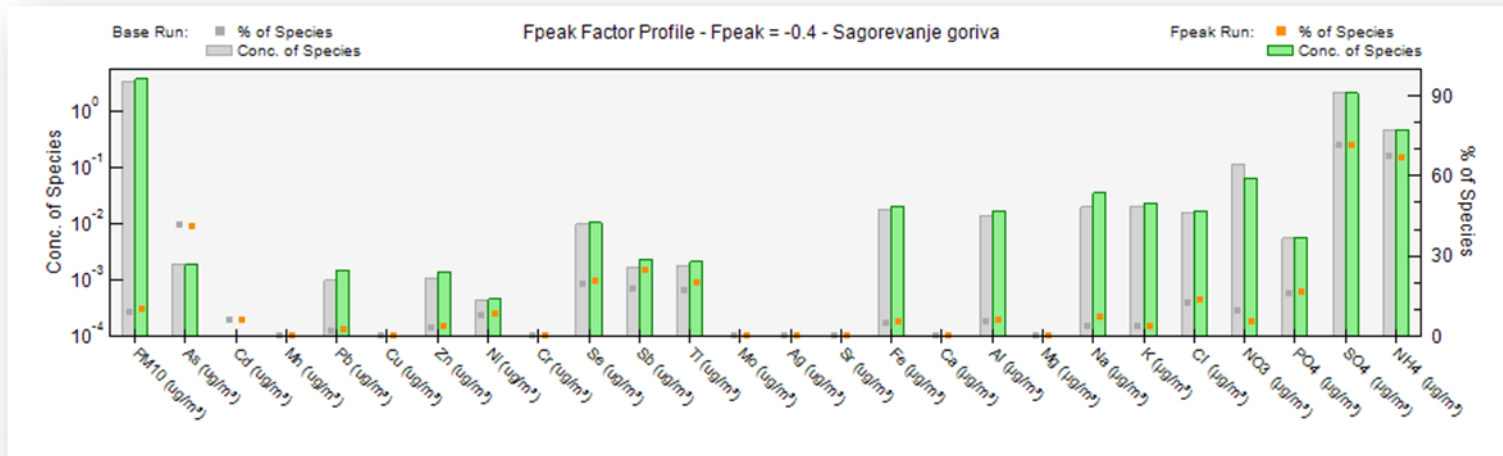
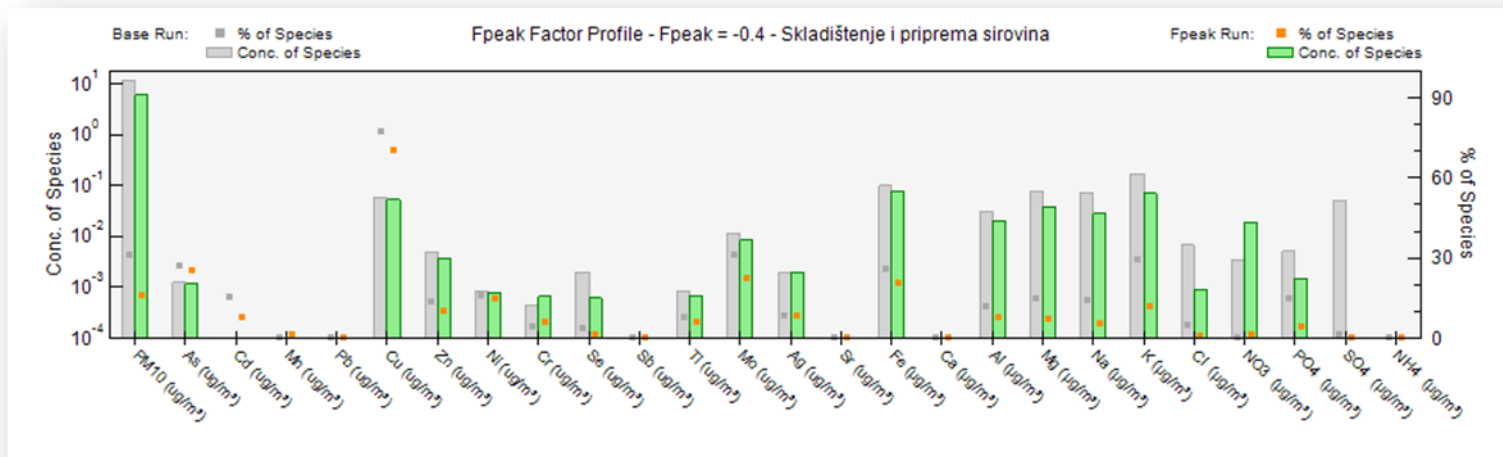
Kriva zavisnosti dobijena/očekivana vrednost za koncentraciju PM₁₀ čestica predstavljena je na slici 53 i data jednačinom (10a), a za koncentraciju PM_{2.5} čestica jednačinom (10b):

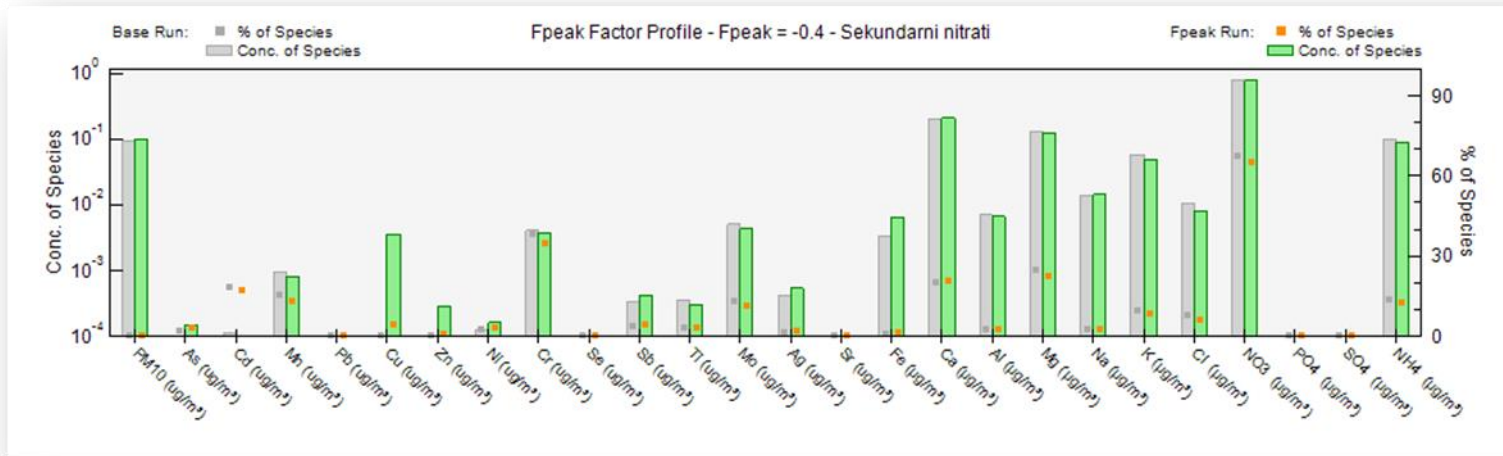
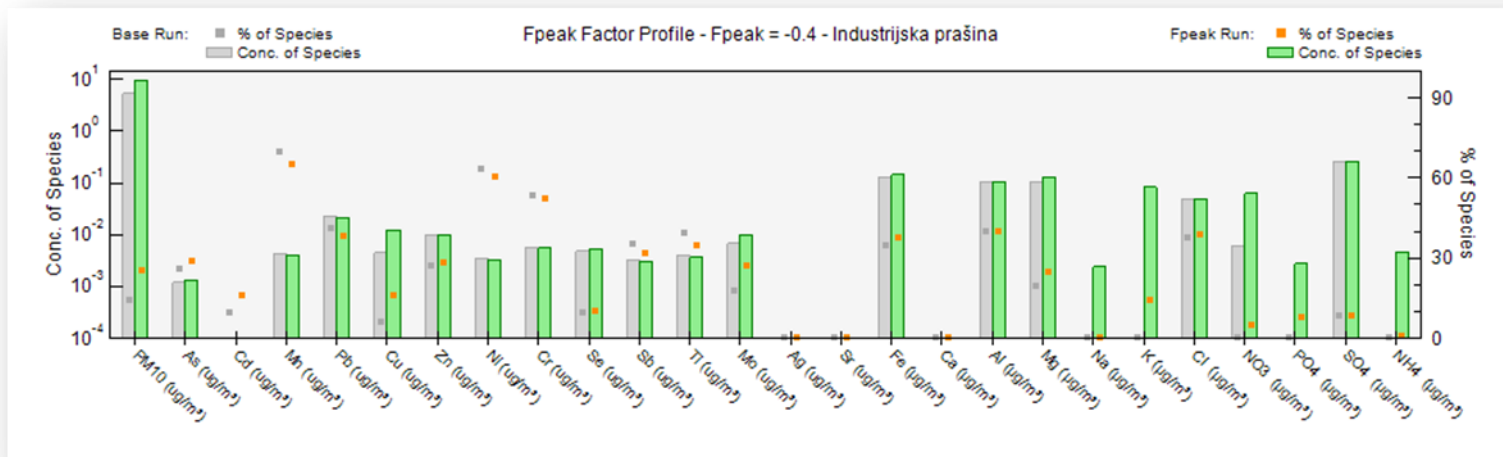
$$y = 0.93 x + 0.56 \quad (10a)$$

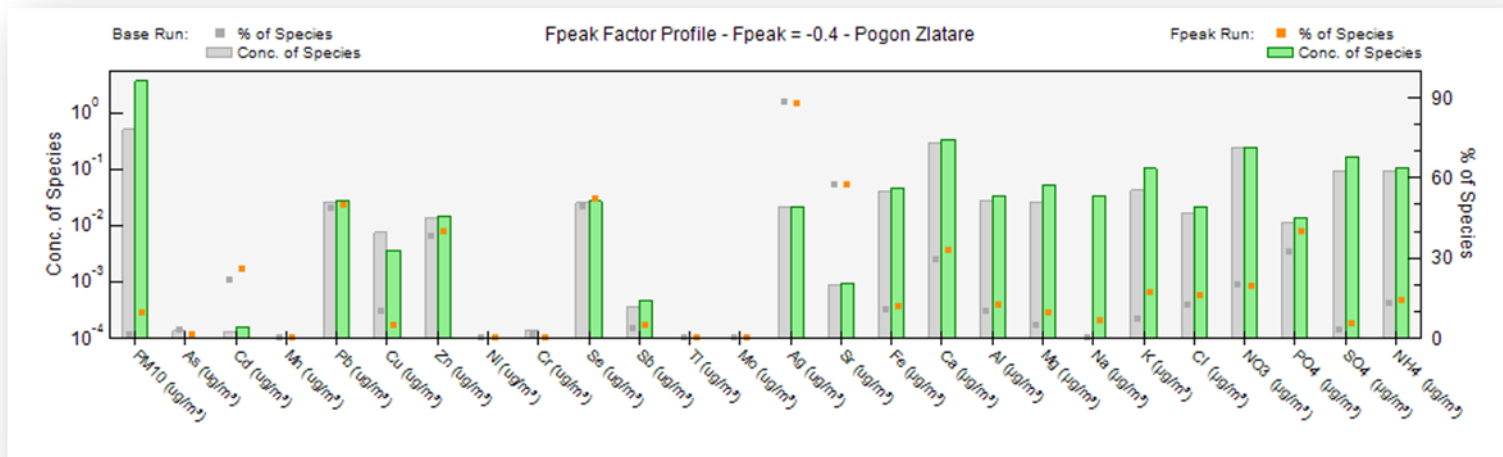
$$y = 0.82 x + 2.14 \quad (10b)$$

Koeficijent determinacije za PM₁₀ i PM_{2.5} čestice za set podataka tokom perioda prestanka rada topionice iznosi 0.79 i 0.85 respektivno. Većina ostalih vrsta ima visoke vrednosti koeficijenta determinacije što znači da su dobro rekonstruisane modelom. Izezetak su vrste Zn, Ni, Sb, Sr, Ca i NO₃⁻ (videti tabelu 43) koje su bez obzira na niske r² vrednosti zadržane jer olakšavaju identifikaciju određenih profila faktora. Niske vrednosti r² za neke od ovih vrsta posledica su nemogućnosti PMF modela da potpuno tačno modeluje vrste koje su prisutna u niskim koncentracijama, a imaju veliku mernu nesigurnost. Parametri regresione statistike za svaku pojedinačnu vrstu tokom perioda kada topionica nije radila dati su u tabeli 43.





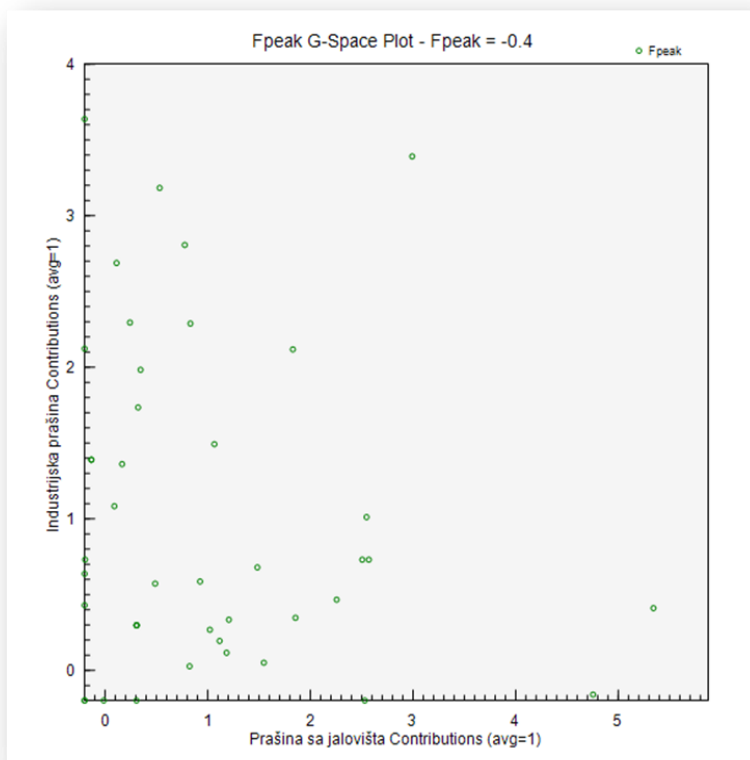




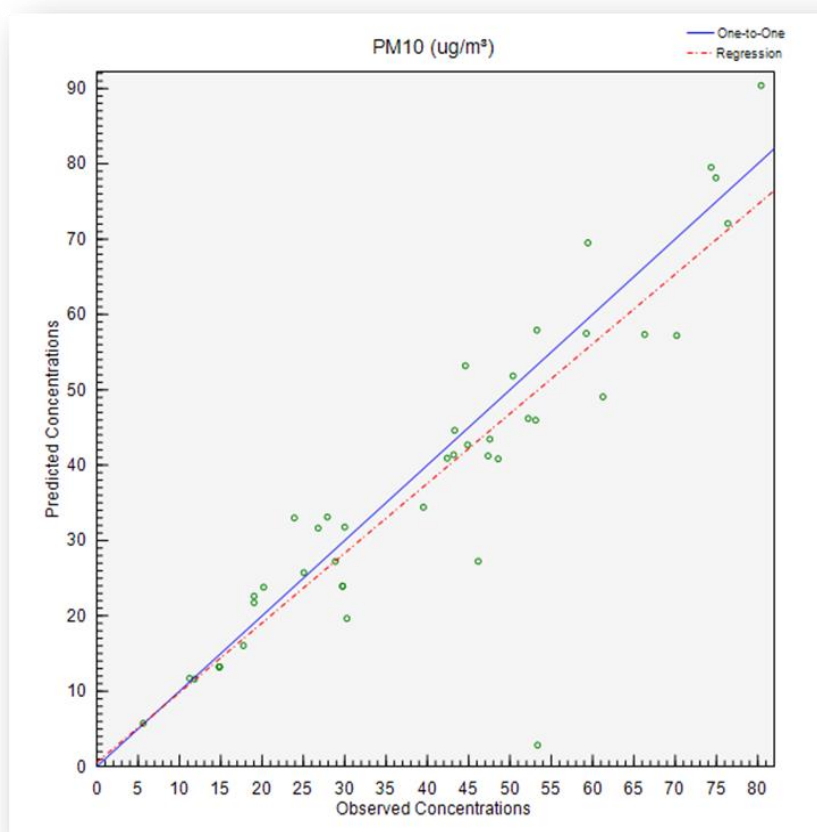
Slika 51 - Uporedni prikaz rezultata osnovnog i F pik (-0.4) modelovanja za 7 identifikovanih faktora tokom TNR perioda za PM₁₀ frakciju

Tabela 42 - Identifikacija faktora tokom perioda kada topionica nije radila

Redni br. faktora	Dominantna vrsta	Naziv faktora
1.	NO ₃ ⁻ , Cr, Cd, Mg, Ca, Mo, NH ₄ ⁺ , Sb	Sekundarni nitrati
2.	SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , Se, PO ₄ ³⁻ , As, Sb	Sagorevanje goriva
3.	Ag, Pb, Sr, Zn, Se, PO ₄ ³⁻ , Cd, K, Cu	Pogon Zlatare
4.	Cu, Ni, As, Zn, Fe, Mo, NO ₃ ⁻	Skladištenje i priprema sirovina
5.	Na, Ti, Sr, Mn, Sb, Mg	Prašina sa jalovišta
6.	Mn, Ca, Al, Fe, Cr, Ni, Sb, Ti, Mo, As, Cl, Cu	Industrijska prašina
7.	K, Mo, PO ₄ ³⁻ , Cd, Pb, Mg, Cl, Se, Ni	Saobraćaj



Slika 52 – G prostor između faktora industrijske prašine i faktora prašine sa jalovišta tokom TNR perioda za PM₁₀ frakciju



Slika 53 - Grafik zavisnosti modelovane u odnosu na izmerene vrednosti za PM₁₀ čestice tokom TNR perioda

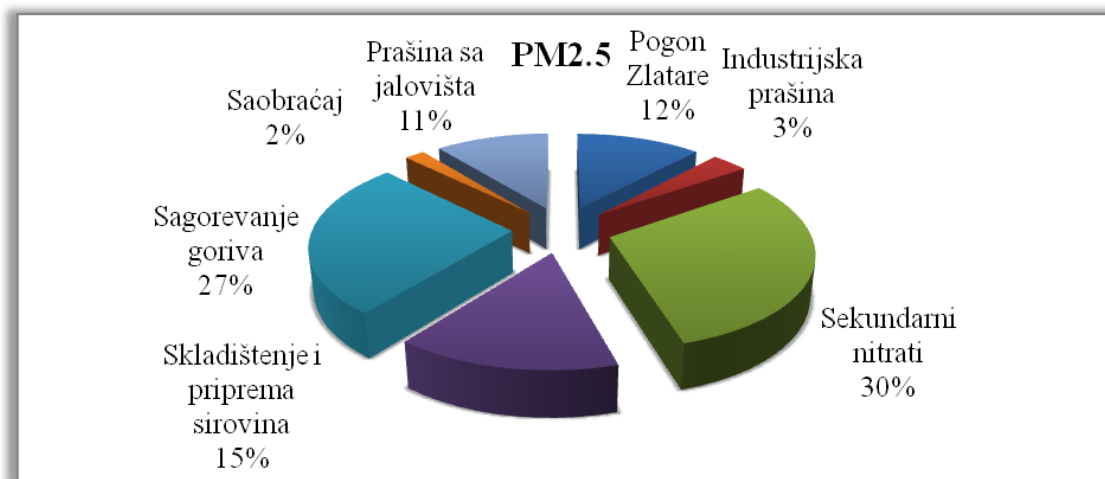
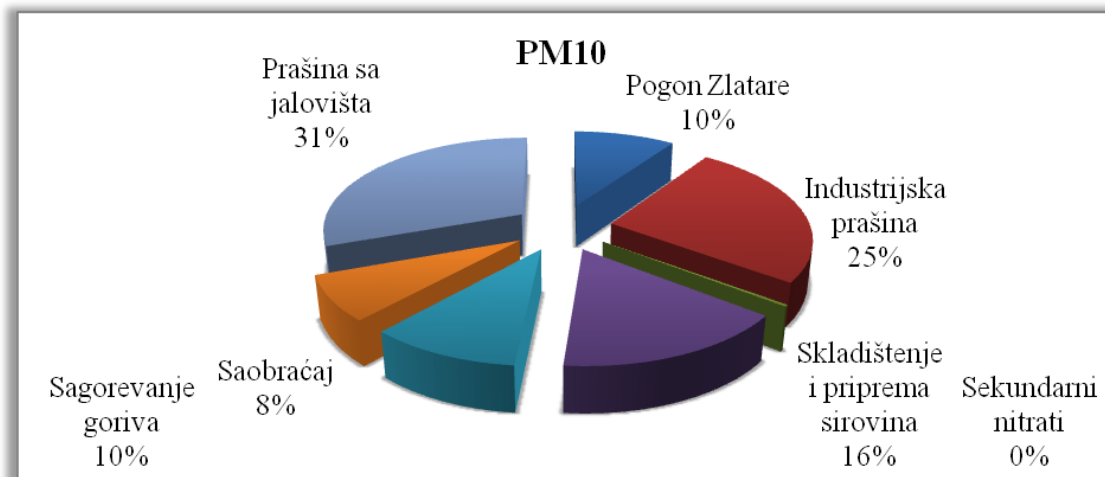
Procentni doprinos svakog identifikovanog faktora u ukupnoj masi PM₁₀ čestica prikazan je na slici 54. Identifikovani faktori tokom perioda kada topionica nije radiala, poređani prema opadajućem redosledu, su: prašina sa jalovišta (30.5%) (11.55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), industrijska prašina (25.6%) (9.67 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), skladištenje i priprema sirovina (16.1%) (6.07 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), sagorevanje goriva (10.2%) (3.88 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), srebro (9.6%) (3.64 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), saobraćaj (7.7%) (2.92 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) i sekundarni nitrati (0.3%) (0.10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Najveći doprinos masi PM_{2.5} čestica tokom TNR daju faktori koji se odnose na procese sagorevanja, sekundarni nitrati (30.1%) i sagorevanje goriva (26.7%). Faktor skladištenje i priprema sirovina učestvuje sa 15.1%, slede faktor pogon Zlatare sa 11.9% i prašina sa jalovišta sa 10.8%. Najmanji doprinos masi PM_{2.5} čestica daju faktori industrijske prašine (3.5%) i saobraćaja (1.9%). Kao i pri PMF analizi seta podataka PM₁₀ čestica tokom TNR perioda faktor topionice nije identifikovan ni u PM_{2.5} frakciji.

Tabela 43 – Regresiona dijagnostika za dobijene podatke tokom TNR perioda

Vrsta	Presek sa y-osom	Nagib krive	Stand. greška	R ²
PM ₁₀ /(PM _{2.5})	0.56 (2.14)	0.93 (0.82)	9.77 (7.24)	0.79 (0.85)
As	0.00 (0.00)	0.38 (0.57)	0.00 (0.00)	0.53 (0.68)
Cd	0.00 (0.00)	0.33 (0.50)	0.00 (0.00)	0.53 (0.56)
Mn	0.00 (0.00)	0.30 (0.20)	0.00 (0.00)	0.49 (0.36)
Pb	-0.01 (-0.00)	0.98 (1.00)	0.01 (0.01)	0.94 (0.97)
Cu	0.00 (0.00)	1.00 (1.00)	0.00 (0.00)	1.00 (1.00)
Zn	0.03 (0.00)	0.14 (0.82)	0.03 (0.01)	0.14 (0.82)
Ni	0.00 (-)	0.29 (-)	0.00 (-)	0.16 (-)
Cr	0.00 (0.00)	0.46 (0.73)	0.01 (0.00)	0.38 (0.78)
Se	0.02 (0.02)	0.68 (0.66)	0.03 (0.02)	0.71 (0.81)
Sb	0.01 (0.01)	-0.03 (0.26)	0.00 (0.00)	0.01 (0.23)
Ti	0.00 (0.00)	0.52 (0.75)	0.00 (0.00)	0.42 (0.60)
Mo	0.03 (0.01)	0.30 (0.79)	0.02 (0.01)	0.21 (0.81)
Ag	0.00 (0.01)	0.95 (0.24)	0.01 (0.01)	0.96 (0.66)
Sr	0.00 (0.00)	0.00 (0.59)	0.00 (0.00)	0.00 (0.50)
Fe	0.11 (0.07)	0.63 (0.54)	0.12 (0.06)	0.59 (0.50)
Ca	0.10 (0.14)	0.92 (0.88)	0.01 (0.20)	0.82 (0.84)
Al	0.00 (0.02)	0.27 (0.86)	0.11 (0.02)	0.22 (0.86)
Mg	0.00 (0.02)	0.96 (0.94)	0.07 (0.03)	0.92 (0.97)
Na	0.01 (0.00)	1.00 (0.99)	0.01 (0.02)	1.00 (0.99)
K	0.07 (0.03)	0.97 (0.86)	0.03 (0.14)	0.99 (0.82)
Cl	0.07 (0.06)	0.48 (0.63)	0.05 (0.09)	0.24 (0.20)
NO ₃ ⁻	0.30 (0.00)	1.27 (1.00)	0.02 (0.01)	0.93 (1.00)
PO ₄ ³⁻	0.01 (0.02)	0.76 (0.29)	0.02 (0.01)	0.77 (0.17)
SO ₄ ²⁻	-0.00 (-0.00)	1.00 (1.00)	0.03 (0.04)	1.00 (1.00)
NH ₄ ⁺	0.20 (0.37)	0.76 (0.38)	0.29 (0.37)	0.73 (0.38)

*U zagradi su predstavljene vrednosti za PM_{2.5} frakciju.



Slika 54 – Raspodela mase PM₁₀ i PM_{2.5} čestica sakupljenih tokom TNR perioda

To je još jedna potvrda da su rezultati receptorskog modelovanja validni. Dodatno, identifikovan faktor industrijske prašine tokom TNR perioda najmanje doprinosi masi PM_{2.5} čestica u odnosu na druge posmatrane periode što je i razumljivo s obzirom na prestanak procesa rada u topionici, a samim tim, i znatno manje izdvajanje fugalnih prašina.

Na slici 55 dat je zbirni prikaz pojedinačnih vrsta u identifikovanim izvorima tokom perioda kada topionica nije radila.

Nitratni faktor sa svega 0.3% učešća u ukupnoj masi PM₁₀ čestica izdvojio se kao samostalni faktor. Poznato je da se oksidi azota NO_x emituju iz svih izvora sagorevanja. Tokom perioda prestanka rada topionice nije bilo sagorevanja energenata u

industrijskim postrojenjima, samim tim logičan je ovako nizak doprinos faktora sekundarni nitrati ukupnoj masi PM₁₀ čestica.

Isto objašnjenje važi i za faktor sagorevanja goriva. Učešće ovog faktora je više u odnosu na sekundarne nitrata i iznosi 10.2%. Sagorevanje uglja u periodu kada topionica nije radila odvijalo se za potrebe daljinskog grejanja u Energani samo tokom onih 13 dana kada je bio period grejne sezone. Važno je napomenuti da se oko 10 puta veća količina SO₂ izdvaja pri sagorevanju energenata u industrijskim postrojenjima u odnosu na Energanu.

Faktor Pogon Zlatare sa učešćem od 9.6% u masi PM₁₀ čestica se takođe izdvojio kao zaseban faktor. Pored srebra kao dominantne vrste (88.2%) profil ovog izvora čine i Se (52.4%), Pb (50.1%), Zn (40.3%), Sr (57.7%), Cd (26.1%) i dr. Do izdvajanja srebra i ostalih vrsta dolazi tokom procesa oksidativnog topljenja pri preradi anodnog mulja u pogonu Zlatare (*Jonović, 1999*).

Sledeći identifikovani faktor je skladištenja i pripreme sirovina. Doprinos ovog faktora u ukupnoj masi PM₁₀ čestica iznosi 16.1%. Vrste koje ga karakterišu su iste one koje su gradivni elementi koncentrata bakra, Cu (70.2%), Fe (20.6%), Zn (10.4%), As (25.1%), Mo (22.5%) i dr. Izračunata vrednost odnosa Cu/Fe za ovaj faktor iznosi 0.68. Dodatno, vrednosti odnosa Zn/Cu i Zn/Fe iznose 0.070 i 0.047 respektivno. Izračunata prosečna vrednost Cu/Fe odnosa za koncentrate bakra iz flotacija Bor, Veliki Krivelj i Majdanpek za vremenski period trajanja kampanje kretala se od 0.60 do 0.82. Vrednost odnosa Zn/Cu za koncentrate bakra iz flotacije Bor, Veliki Krivelj i Majdanpek kretala se u opsegu od 0.019 do 0.24, a odnosa Zn/Fe od 0.012 do 0.15. Shodno tome, izračunate vrednosti navedenih odnosa, 0.68; 0.070 i 0.047 respektivno na osnovu podataka iz kampanje kad topionca ne radi, nalaze se u okviru izračunatih intervala i mogu se smatrati "otiskom prsta" za faktor skladištenja i pripreme sirovina u RTB Bor kompleksu.

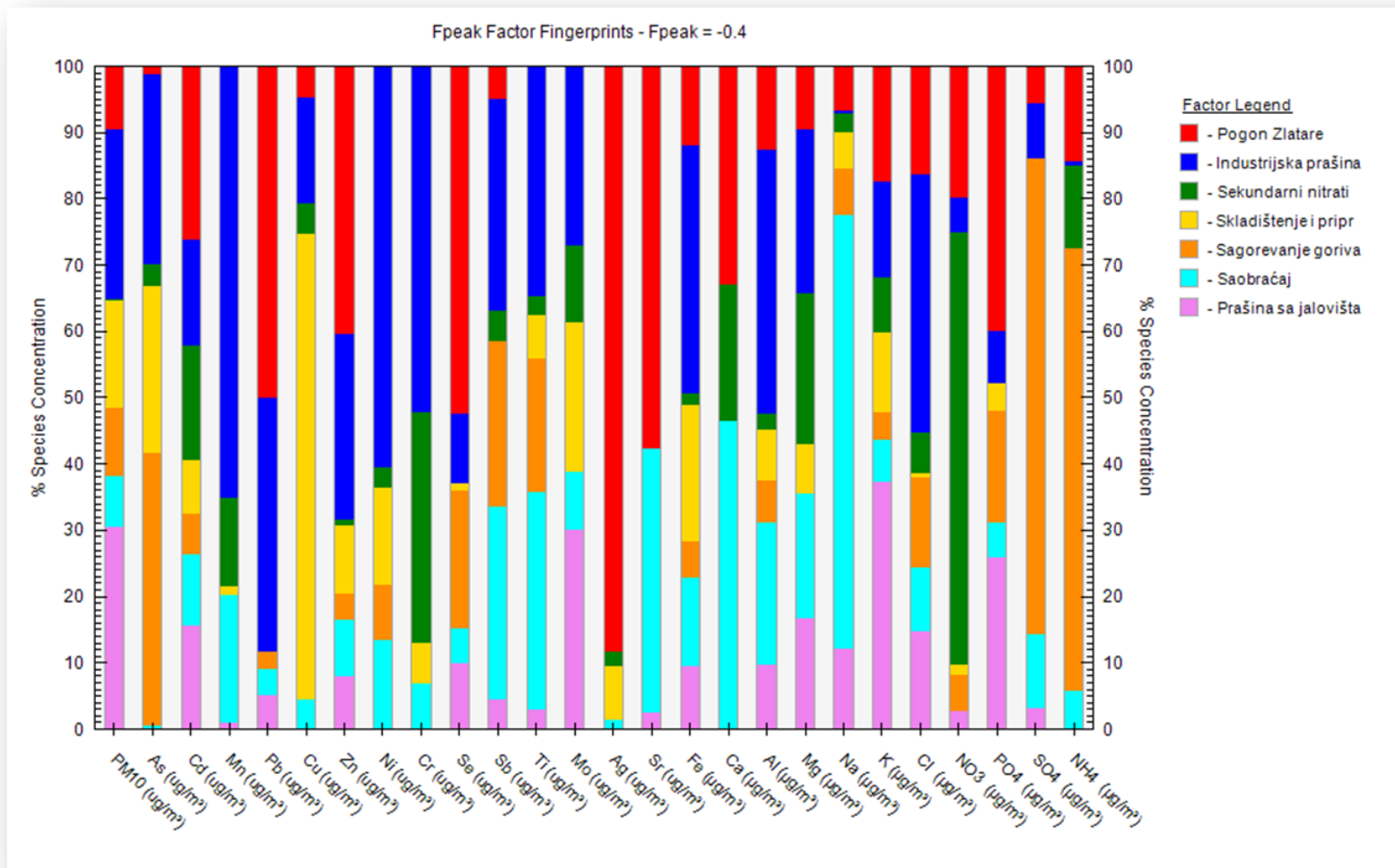
Sledeći faktor, označen kao prašina sa jalovišta, jasno je razdvojen od ostalih prašina koje se stvaraju u samom kompleksu i oko njega. Ovaj faktor najviše doprinosi ukupnoj masi PM₁₀ čestica tokom perioda kada topionica nije radila, 30.5%.

Dominantne vrste čine mineralni elementi prisutni u zemljinoj kori (K, Mg, Al, Fe, Cl), kao i vrste Se, Mo, Zn, Pb i dr.

Doprinos faktora industrijska prašina ukupnoj masi PM₁₀ čestica približan je onom od prašine sa jalovišta i iznosi 25.6%. Za razliku od izgleda profila faktora prašine sa jalovišta u ovom faktoru gotovo da nema vrste koja nije zastupljena, a udeo toksičnih vrsta je znatno viši (As, Cd, Pb, Zn, Cu, Cr, Ni, Sb i dr.) iz razloga što data prašina nastaje tokom različitih faza u postupku proizvodnje bakra.

Poslednji identifikovani faktor tokom perioda prestanka rada topionice, sa udelom od 7.7%, označen je kao saobraćaj. Mnoge vrste su detektovane u ovom profilu: Na (65.4%), Ca (46.4%), Sr (39.8%), Ti (32.8%), Sb (29.0%), Mg (18.9%), Mn (19.2%), Fe (13.5%), Ni (13.4%), kao i Cd, Mo, Zn, Cr, Cu, Se (do 10% svaki).

Kao potvrdu da se radi o emisiji čestica usled saobraćaja izračunati su elementarni odnosi koji se u literaturi često koriste za identifikaciju faktora motornih vozila, saobraćaja, transporta i sl. Jedan od najčešće korišćenih odnosa je Sb/Cu. Kada je u pitanju saobraćaj vrednost ovog odnosa kreće se oko 5 dok je kod metalurških aktivnosti viša, preko 10. U našem slučaju, izračunata vrednost ovog odnosa je niža, 1.6, verovatno zbog višeg sadržaja antimona u ovom faktoru u odnosu na vrednosti koje se detektuju kada Sb potiče samo od ostataka obloga kočnica. Povećani sadržaj antimona verovatno je posledica mešanja faktora saobraćaja sa resuspendovanom industrijskom prašinom koja sadrži Sb (32.0%) (koncentrat Cu sadrži određenu količinu antimona). Drugi, često korišćeni odnos, je Zn/Pb. Kada je u pitanju emisija iz saobraćaja vrednost ovog odnosa kreće se u opsegu od 0.03 do 4.4. Izračunata vrednost Zn/Pb odnosa u konkretnom slučaju iznosi 1.5 što je potvrda da se radi o emisiji koja potiče od izduvnih gasova nastalih u saobraćaju.



Slika 55 - Procentni udeo pojedinačnih vrsti u identifikovanim izvorima PM₁₀ frakcije tokom TNR perioda

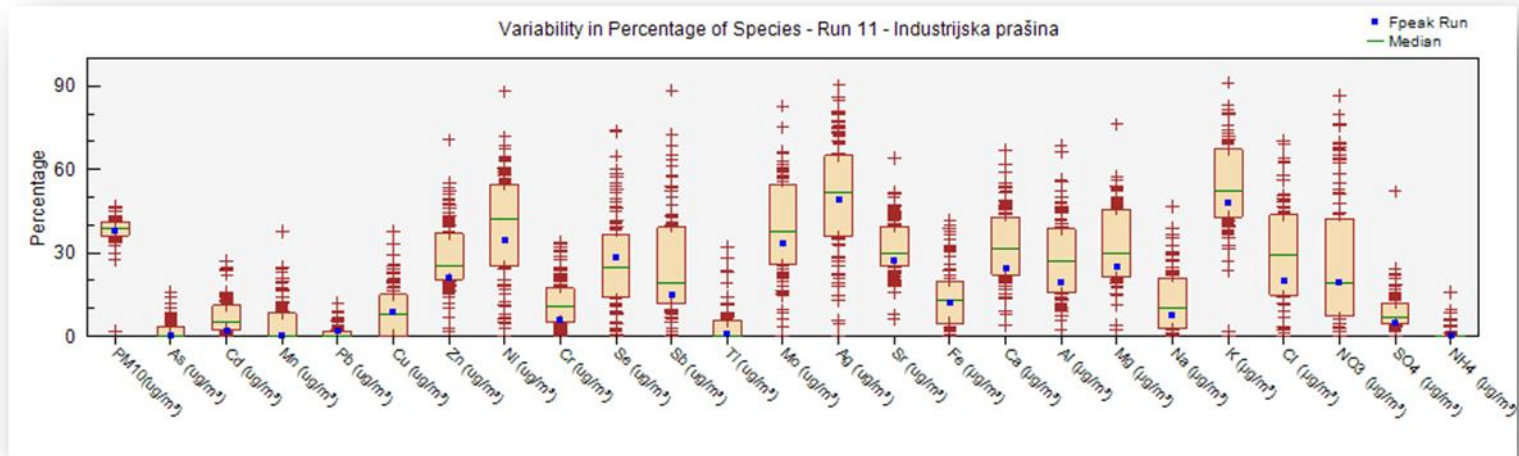
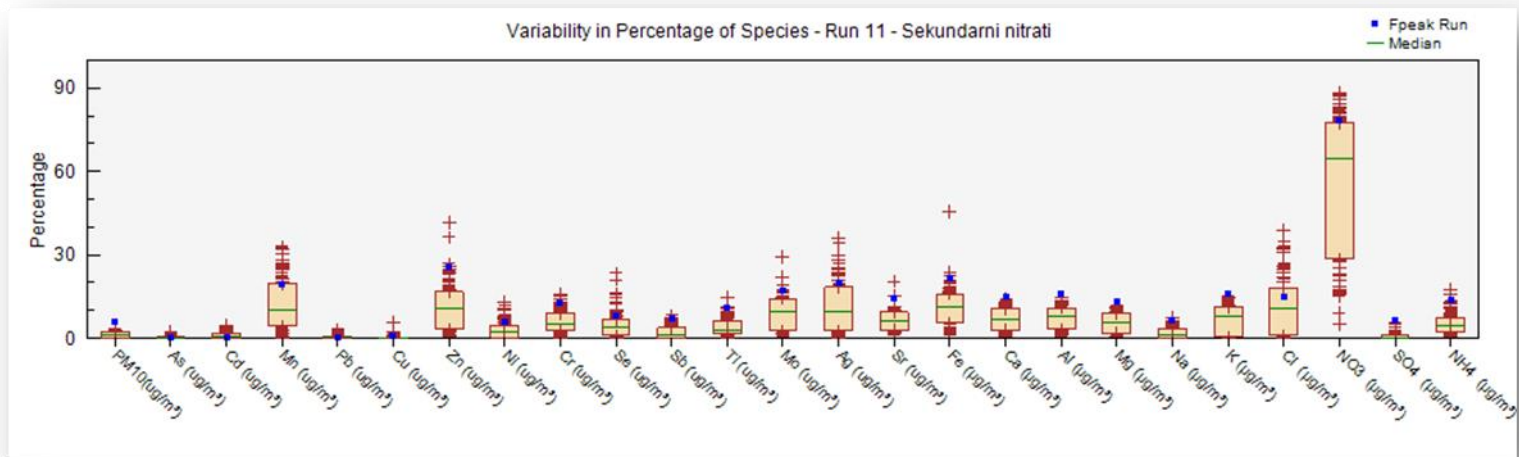
4.14.4 Rezultati dobijeni primenom receptorskog modela tokom perioda kada je topionica radila

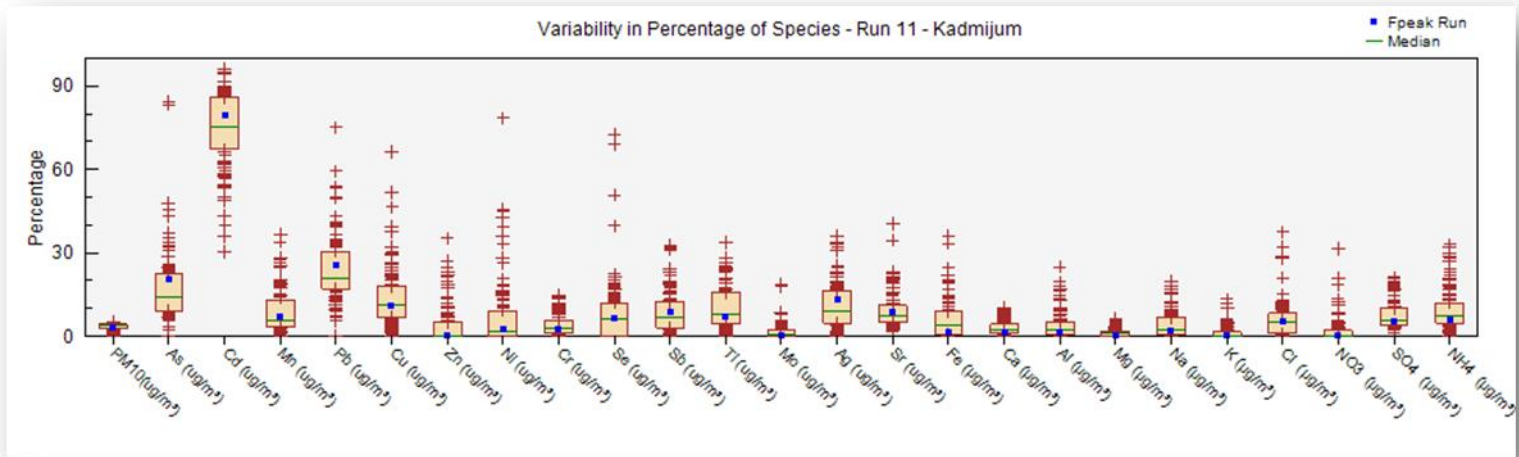
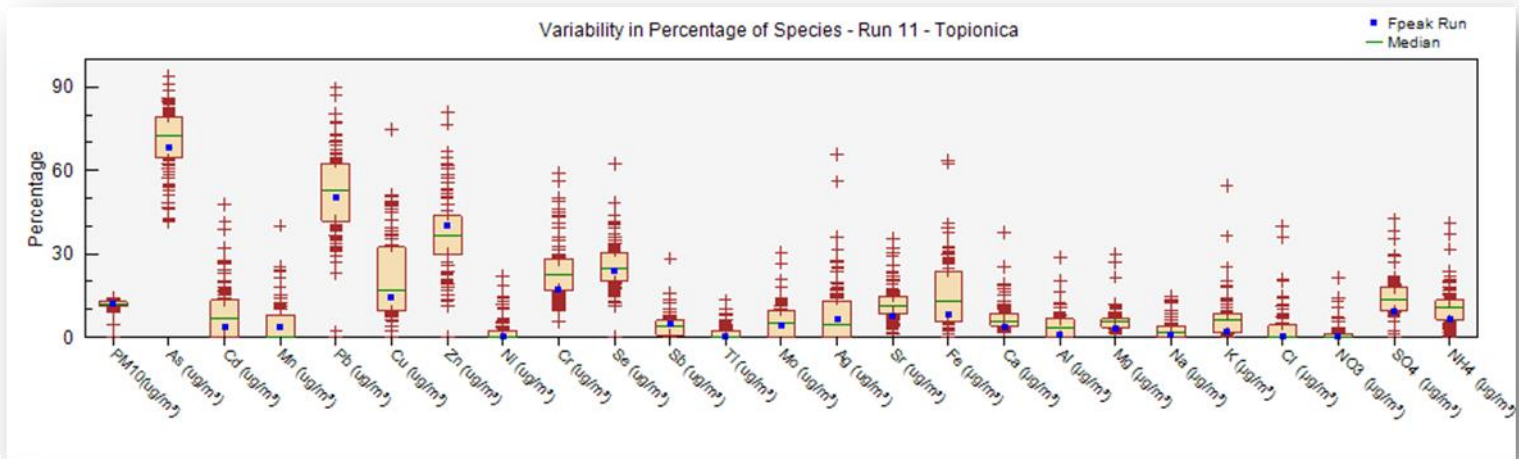
Nakon višestrukog kombinovanja broja faktora (5-10) sa vrstama (26 vrsta) iz seta podataka za vremenski period u kojem je topionica radila bez prekida (46 dana), a sa ciljem pronalaženja najboljeg rešenja u pogledu stabilnosti, performansi i tačnosti, kao preliminarno rešenje izabrano je 7 faktora. Primenom PMF metodologije korak-po-korak neke vrste su isključene (npr. Sn zbog jako niskog S/N odnosa), dok su druge obeležene kao "slabe" usled nesimetričnih rezidualnih ostataka, ostataka van područja ± 3 i izgleda regresionih krivi. Ponavljanje postupka išlo je sve dok nije dobijen stabilan i robustan rezultat. Jedan od kriterijuma koji je korišćen za procenu stabilnosti rezultata nakon svakog koraka je sposobnost modela da reprodukuje eksperimentalne koncentracije, posebno za one vrste koje se smatraju marker vrstama. Izgled profila faktora procenjivan je na osnovu geohemijskih i sezonskih razmatranja potencijalnih izvora na samom mestu uzorkovanja.

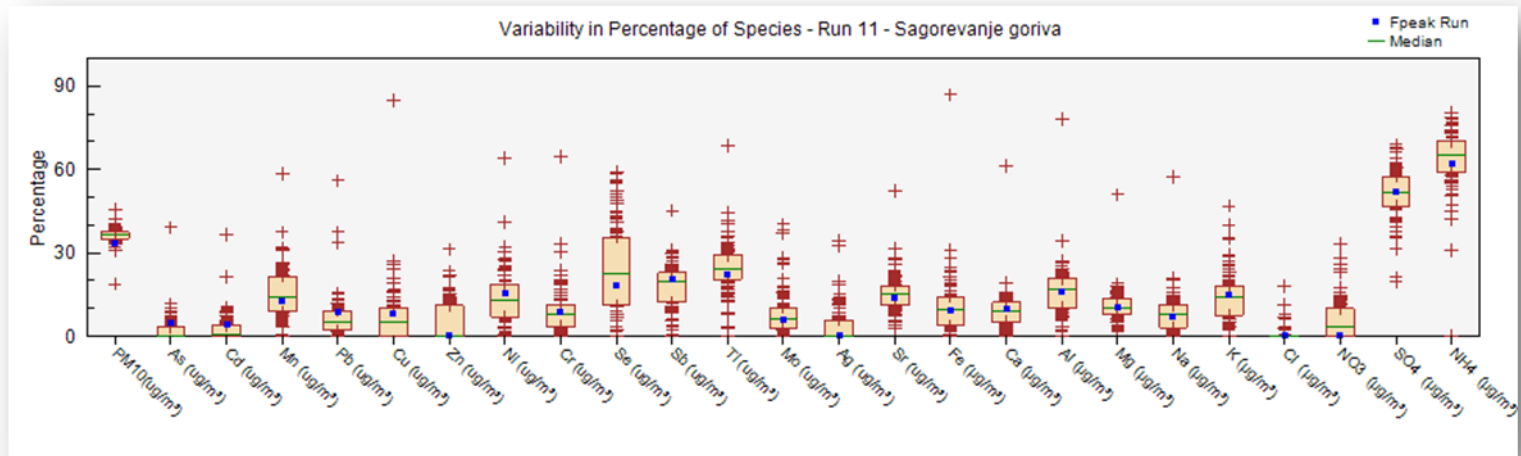
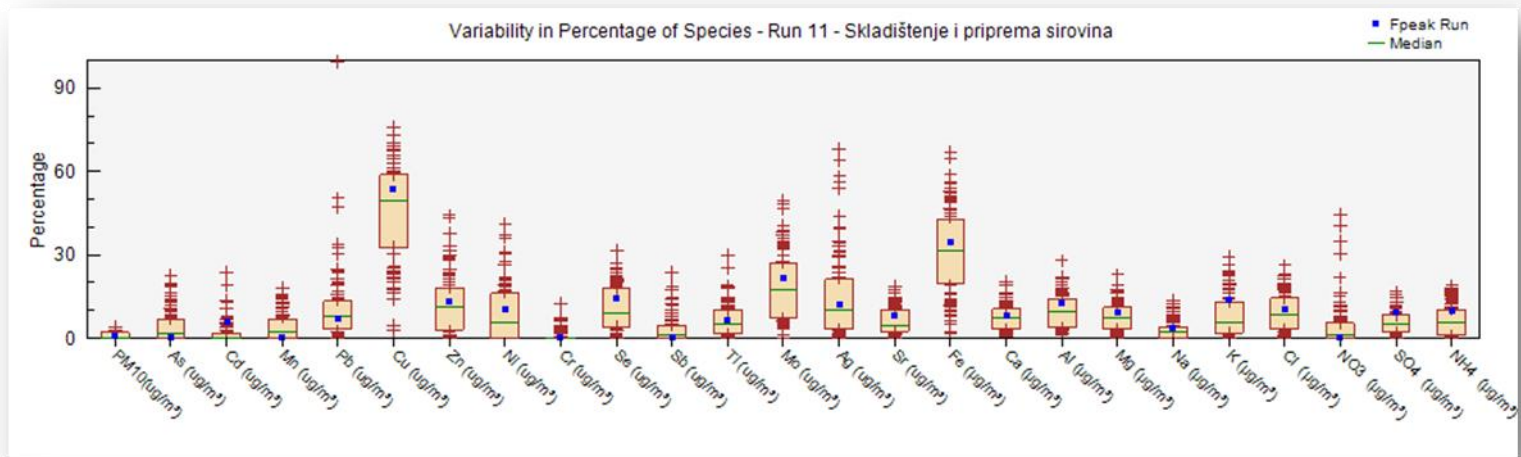
Q_{robust} i Q_{true} vrednosti dobijene osnovnim modelom iznosile su 1453.5 i 1742.5 respektivno. Teorijska Q vrednost za dati set podataka i 7 izabranih faktora iznosi 923.

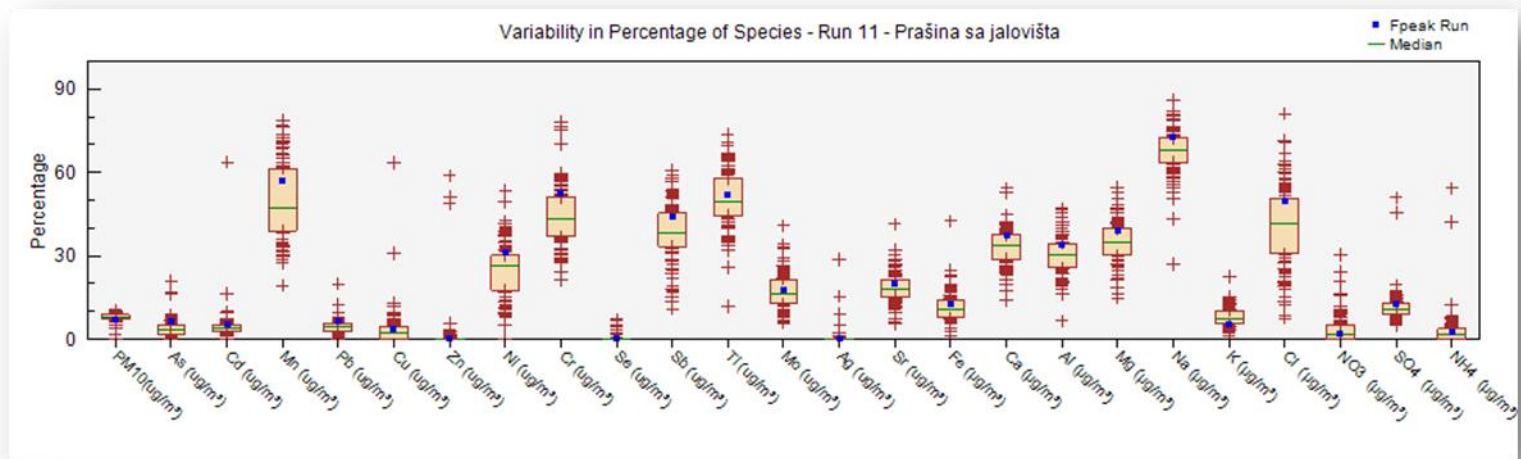
Nakon dobijenih rezultata osnovnim modelovanjem pokrenuta je bootstrap analiza radi utvrđivanja stabilnosti datih rezultata. Rezultati bootstrap analize je pokazao da su svih 7 faktora dobro mapirani u osnovni run, te se rezultat od 7 identifikovanih faktora tokom perioda rada topionice može smatrati ispravnim. Izgled box plot grafika za 7 faktora dat je na slici 56.

Kao potvrda rezultata bootstrap analize pokrenut je F-peak run. Izborom vrednosti F-peak od -0.2 dobijen je najstabilniji rezultat. Sve vrednosti konvergiraju, nema nemapiranih faktora, nema promena u G prostoru među faktorima. Dobijene Q vrednosti gotovo su identične sa onima iz osnovnog modela, Q_{robust} iznosi 1486.3 a Q_{true} 1740.9 (pogledati tabelu 46). Uporedni prikaz profila identifikovanih faktora tokom perioda rada topionice dat je na slici 57. Vrednosti Q_{robust} 1374.7 i Q_{true} 1404.1 dobijene su pri izboru F-peak od -0.5 za PM_{2.5} frakciju.









Slika 56 – Box plot grafici za 7 identifikovanih izvora nakon bootstrap analize tokom TR perioda za PM₁₀ frakciju

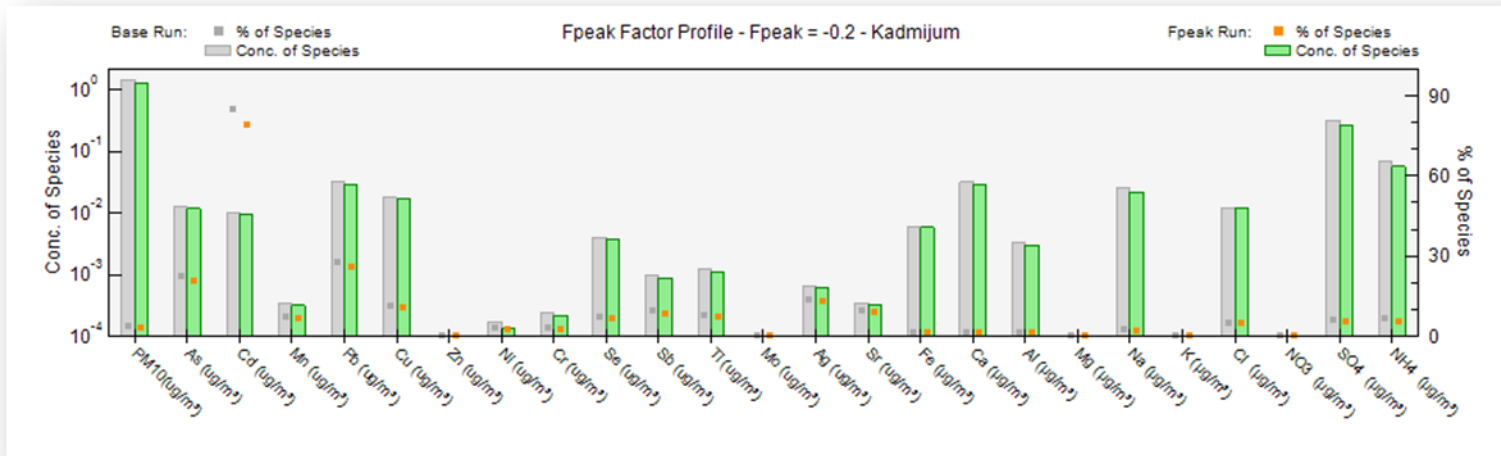
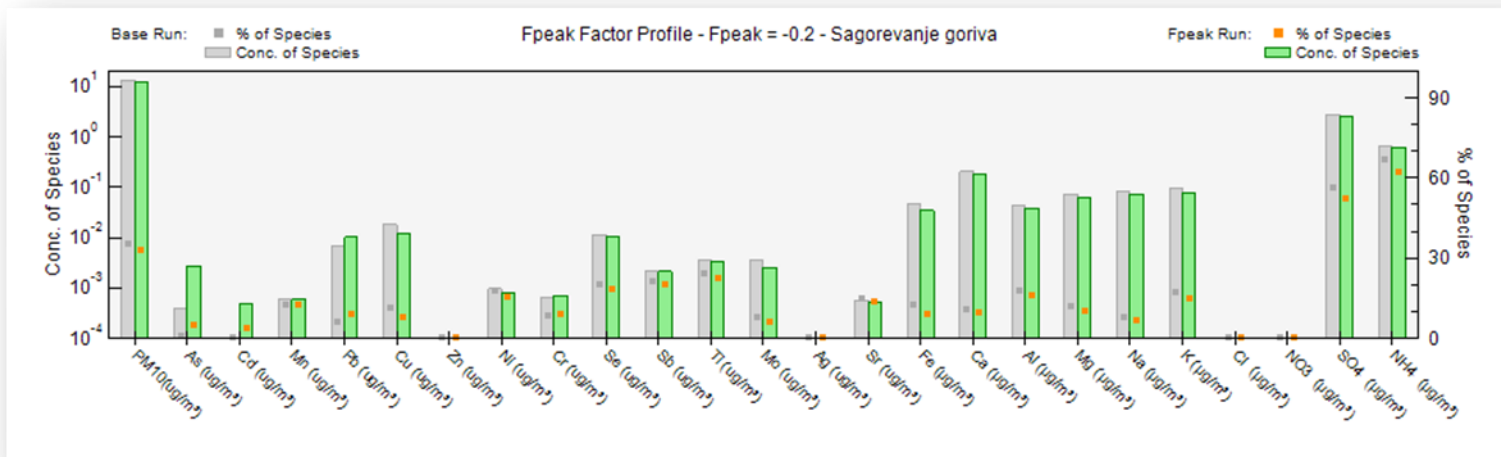
Poređenjem grafika za svih 7 identifikovanih faktora tokom perioda kada je topionica radila sa graphicima iz ostalih perioda posmatranja uočavaju se znatno uži interkvartilni opsezi prisutnih vrsta. Kontinuiran i ustaljen režim rada u topionici svakako doprinosi manjem rasipanju rezultata. Najveće rasipanje rezultata vidi se u profilu faktora industrijske prašine. Ove fugalivne prašine ne potiču iz tačkastog izvora kao što je topionica, podložnije su uticaju meteroloških parametara, te se najveće rasipanje rezultata javlja upravo kod vrsta u ovom faktoru.

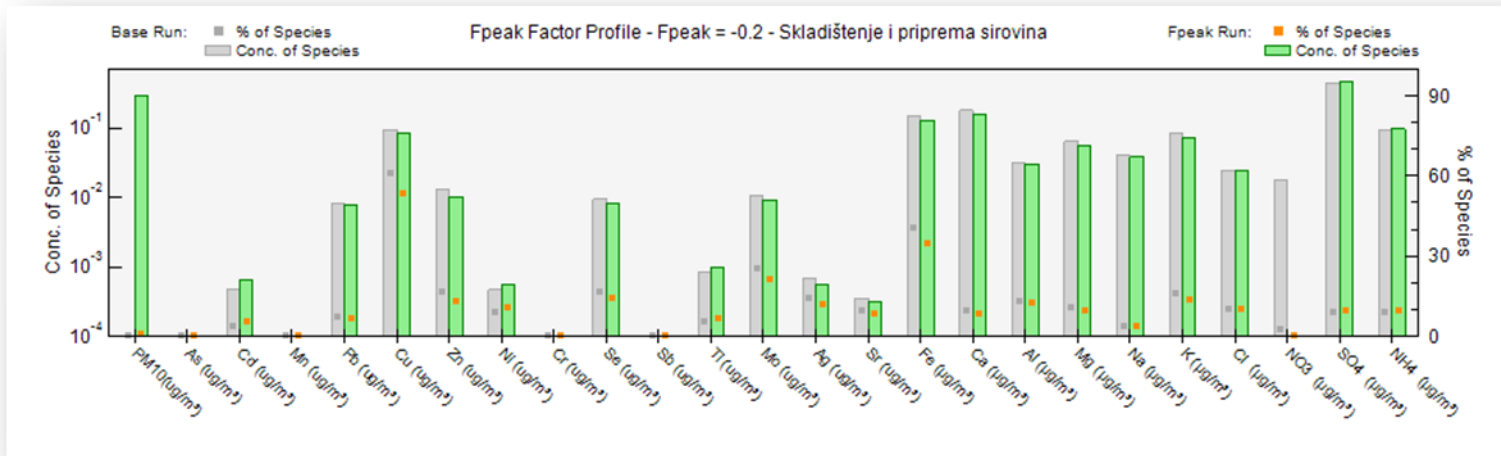
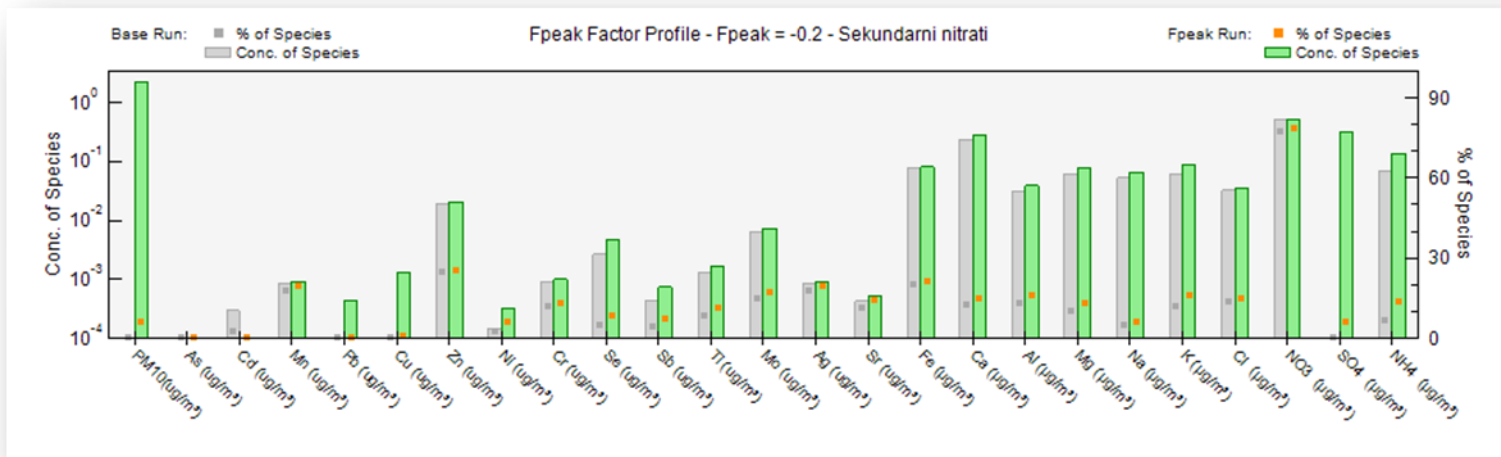
Nije ustanovljeno postojanje tzv. ivica u G prostoru što govori u prilog tome da su svi faktori međusobno nezavisni. Na slici 58 prikazan je G prostor između dva faktora tokom perioda rada topionice, faktora topionice i faktora kadmijuma.

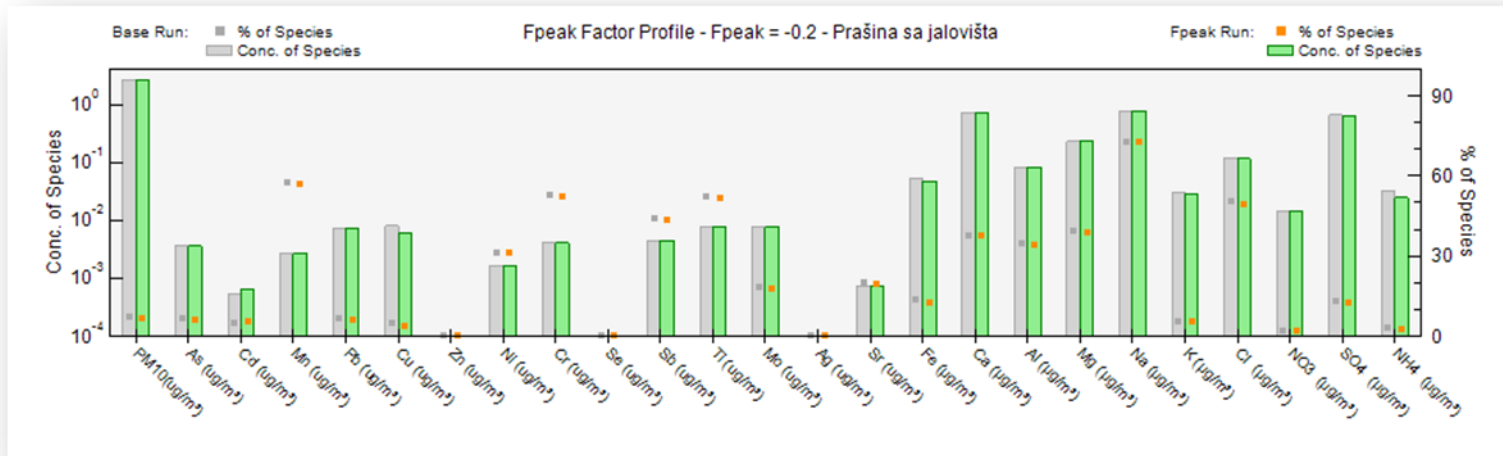
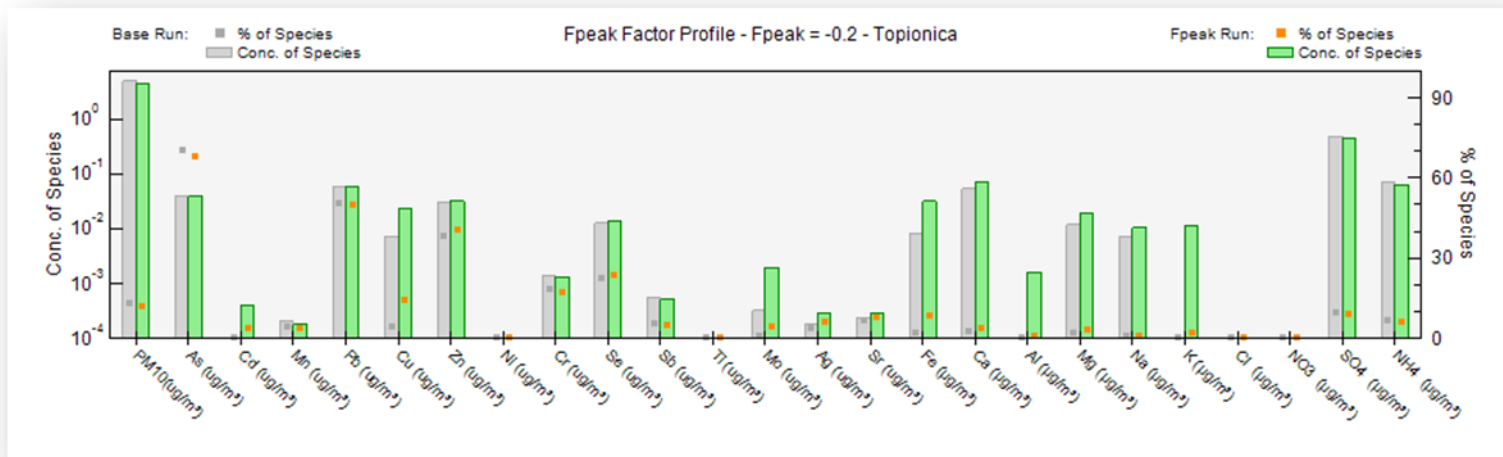
Kao konačno rešenje za set podataka tokom perioda rada topionice prikazano je 7 faktora koji su zajedno sa dominantnim vrstama sumarno predstavljene u tabeli 44.

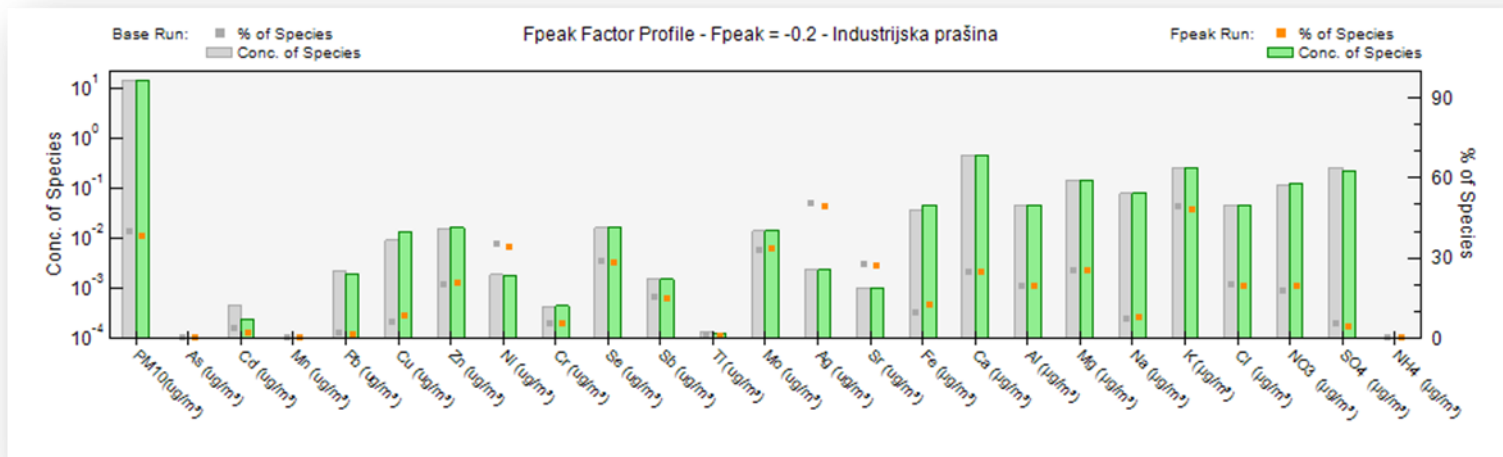
Tabela 44 - Identifikacija faktora tokom perioda kada je topionica radila

Redni br. faktora	Dominantna vrsta	Naziv faktora
1.	Na, Mn, Cr, Ti, Cl ⁻ , Sb, Ni, Mg, Al, Ca	Prašina sa jalovišta
2.	NO ₃ ⁻ , Zn, Fe, Ag, Mn, NH ₄ ⁺	Sekundarni nitrati
3.	Ag, K, Ni, Mo, Se, Sr, Ca, Al, Zn, Cl ⁻	Industrijska prašina
4.	Cd, Pb, As, Cu, Ag, Sb, Se	Kadmijum
5.	NH ₄ ⁺ , SO ₄ ²⁻ , Ti, Sb, Se, Al, K, Ni	Sagorevanje goriva
6.	As, Pb, Zn, Se, Cu, Cr	Topionica
7.	Cu, Fe, Mo, Se, Zn	Skladištenje i priprema sirovina

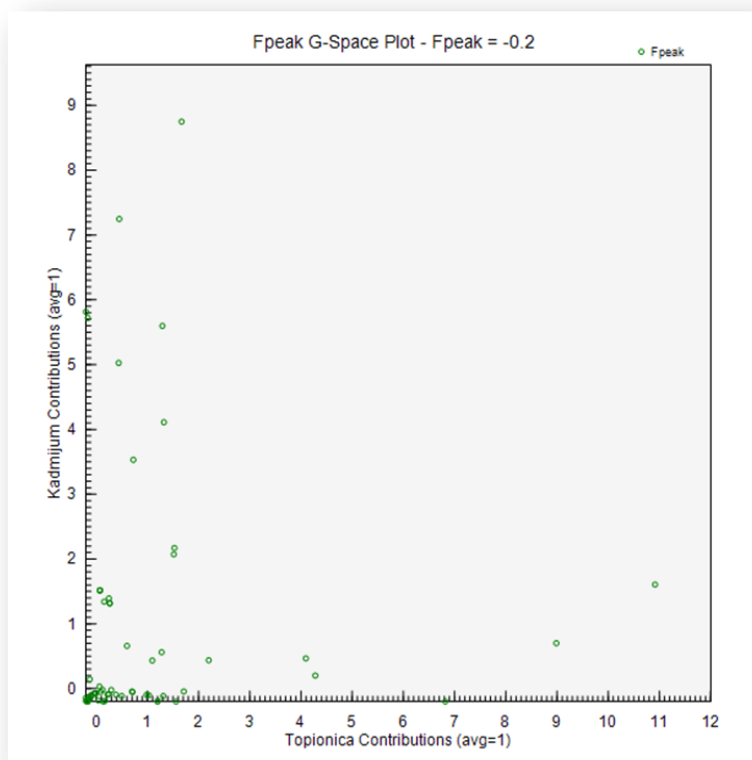








Slika 57 - Usporedni prikaz rezultata osnovnog i F pik (-0.2) modelovanja za 7 identifikovanih faktora tokom TR perioda za PM₁₀ frakciju



Slika 58 – G prostor između faktora topionice i faktora kadmijum tokom TR perioda za PM₁₀ frakciju

Kriva zavisnosti dobijena/očekivana vrednost za koncentraciju PM₁₀ čestica za set podataka tokom perioda rada topionice predstavljena je na slici 59 i data jednačinom (11a), a za PM_{2.5} čestice jednačinom (11b):

$$y = 0.87 x + 2.85 \quad (11a)$$

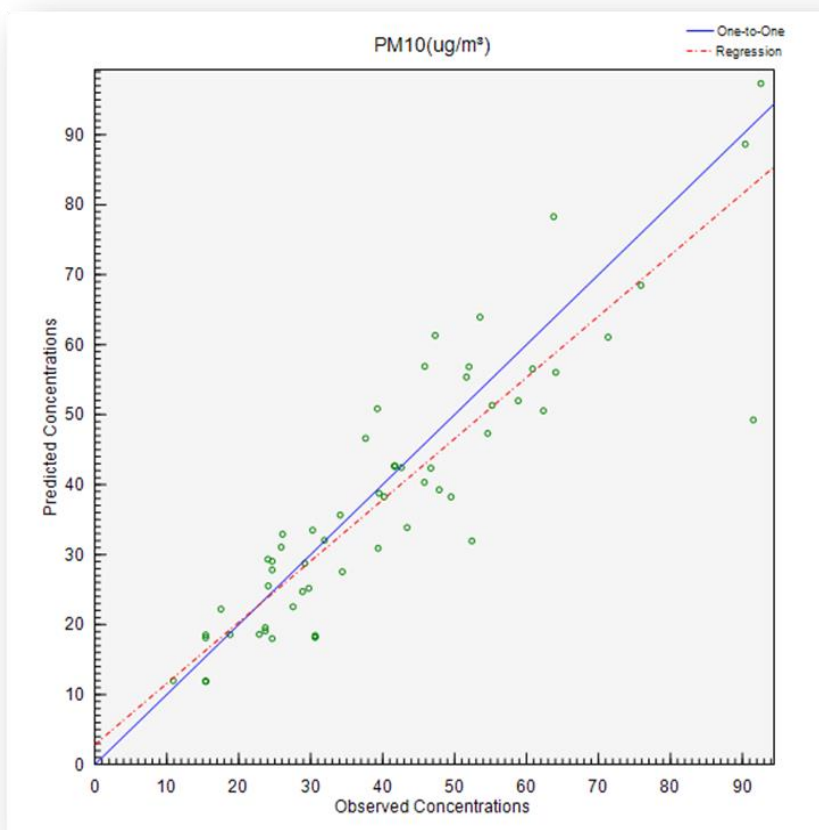
$$y = 0.73 x + 7.13 \quad (11a)$$

pri čemu vrednosti koeficijenta determinacije iznosi 0.80 i 0.64 respektivno. Vrste koje su obeležene kao "jake" imaju visoke vrednosti koeficijenta determinacije što znači da su dobro rekonstruisane modelom. Neke vrste su, npr. Zn i Ni (videti tabelu 45), bez obzira na jako niske vrednosti koeficijenta determinacije, zadržane jer predstavljaju marker vrste određenih izvora zagađenja. Parametri regresione statistike za svaku pojedinačnu vrstu tokom perioda rada topionice dati su u tabeli 45.

Tabela 45 – Regresiona dijagnostika za dobijene podatke tokom TR perioda

Vrsta	Presek sa y-osom	Nagib krive	Stand. greška	R ²
PM ₁₀ /(PM _{2.5})	2.53 (7.13)	0.88 (0.73)	8.52 (9.21)	0.80 (0.64)
As	0.00 (0.01)	0.89 (0.29)	0.02 (0.02)	0.98 (0.51)
Cd	0.00 (0.00)	0.99 (0.89)	0.00 (0.00)	1.00 (0.99)
Mn	0.00 (0.00)	0.48 (0.59)	0.00 (0.00)	0.34 (0.48)
Pb	0.04 (0.00)	0.34 (0.96)	0.09 (0.03)	0.60 (0.99)
Cu	0.00 (-0.00)	0.98 (1.01)	0.01 (0.00)	0.99 (1.00)
Zn	0.06 (0.01)	0.09 (0.52)	0.08 (0.05)	0.04 (0.51)
Ni	0.00 (0.00)	0.19 (0.04)	0.00 (0.00)	0.06 (0.09)
Cr	0.00 (0.00)	0.51 (0.46)	0.00 (0.00)	0.55 (0.50)
Se	0.04 (0.02)	0.23 (0.24)	0.04 (0.02)	0.32 (0.36)
Sb	0.01 (0.00)	0.36 (0.33)	0.01 (0.01)	0.24 (0.30)
Ti	0.00 (0.00)	0.88 (0.97)	0.01 (0.00)	0.76 (0.87)
Mo	0.02 (0.01)	0.40 (0.54)	0.02 (0.01)	0.39 (0.63)
Ag	0.00 (0.00)	0.20 (0.06)	0.00 (0.00)	0.20 (0.13)
Sr	0.00 (0.00)	0.58 (0.66)	0.00 (0.00)	0.63 (0.78)
Fe	0.01 (0.10)	0.76 (0.33)	0.16 (0.07)	0.64 (0.22)
Ca	0.56 (0.20)	0.65 (0.84)	0.56 (0.28)	0.60 (0.89)
Al	0.12 (0.01)	0.41 (0.80)	0.08 (0.06)	0.39 (0.60)
Mg	0.08 (0.11)	0.83 (0.76)	0.10 (0.09)	0.88 (0.90)
Na	-0.01 (0.06)	1.01 (0.86)	0.02 (0.15)	1.00 (0.85)
K	0.10 (0.06)	0.74 (0.80)	0.16 (0.11)	0.71 (0.83)
Cl	0.13 (0.19)	0.58 (0.36)	0.11 (0.25)	0.52 (0.04)
NO ₃ ⁻	0.02 (0.00)	0.99 (1.00)	0.07 (0.00)	0.99 (1.00)
SO ₄ ²⁻	0.03 (0.01)	0.99 (1.00)	0.06 (0.03)	1.00 (1.00)
NH ₄ ⁺	0.11 (0.14)	0.84 (0.80)	0.26 (0.26)	0.88 (0.85)

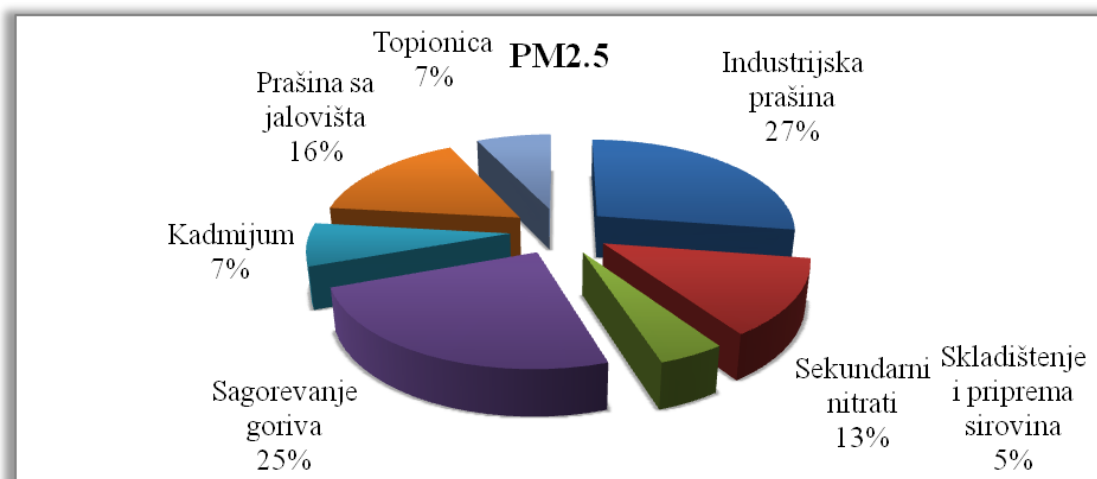
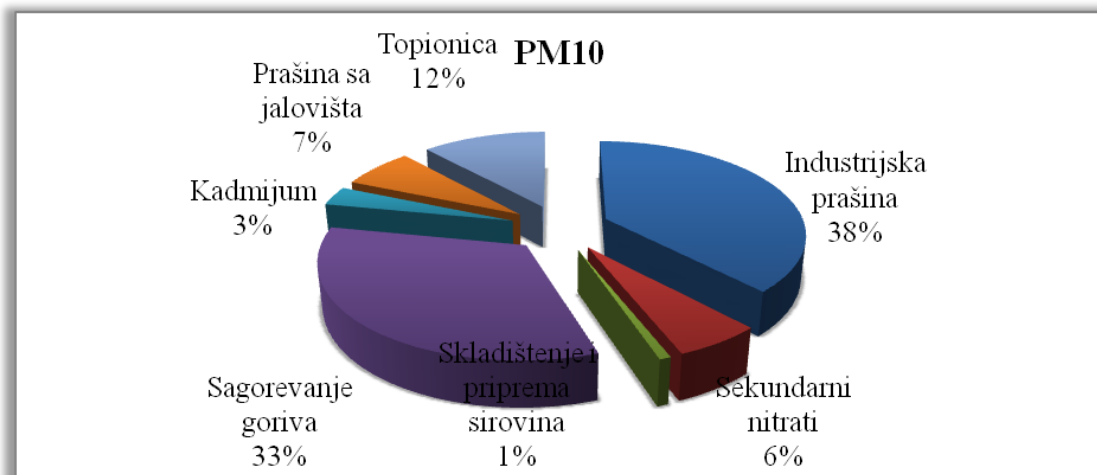
*U zagradi su predstavljene vrednosti za PM_{2.5} frakciju.



Slika 59 - Grafik zavisnosti modelovane u odnosu na izmerene vrednosti za PM₁₀ čestice tokom TR perioda

Procentni doprinos svakog identifikovanog faktora u ukupnoj masi PM₁₀ čestica prikazan je na slici 60a, a za PM_{2.5} frakciju na slici 60b. Sedam identifikovanih faktora za period kada je topionica radila dati su prema opadajućem redosledu: industrijska prašina (38.0%) (14.40 μg/m³), sagorevanje goriva (33.3%) (12.62 μg/m³), topionica (11.8%) (4.48 μg/m³), prašina sa jalovišta (6.9%) (2.60 μg/m³), sekundarni nitrati (6.0%) (2.26 μg/m³), kadmijum (3.3%) (1.24 μg/m³) i skladištenje i priprema sirovina (0.8%) (0.32 μg/m³).

Industrijska prašina (27.4%) i sagorevanje goriva (25.4%) su, kao i u PM₁₀ česticama, faktori sa najvećim udelom u ukupnoj masi PM_{2.5} čestica tokom TR perioda. Slede prašina sa jalovišta (16.1%), sekundarni nitrati (13.1%), kadmijum (7.3%), topionica (7.1%) i skladištenje i priprema sirovina (4.5%).



Slika 60 – Raspodela mase PM₁₀ i PM_{2.5} čestica sakupljenih tokom TR perioda

Dodatno, na slici 61 dat je sumarni prikaz pojedinačnih vrsta u PM₁₀ česticama u identifikovanim izvorima tokom perioda rada topionice.

Profil faktora prašine sa jalovišta, koji uzima učešća u ukupnoj masi PM₁₀ tokom perioda rada topionice u iznosu od 6.9%, kao dominantne vrste sadrži elemente zemljine kore (Na, Ti, Mn, Mg, Ca, Al, Cl), kao i neke toksične metale (Ni, Cr, Sb). Približno 3/4 ukupno izmerenog Na i oko 1/2 ukupno izmerenog Mn, Cr, Ti i Cl, zastupljeno je u ovom faktoru. Dodatno, oko 2/5 izmerenog Cr, Ca, Mg i oko 1/3 izmerenog Ni i Al, takođe ulazi u sastav ovog faktora.

Faktor sekundarni nitrati, sa udelom od 6.0% u ukupnoj masi PM₁₀ tokom perioda rada topionice, kao dominantne vrste sadrži NO₃⁻ (78.5%), Zn (25.7%), Fe (21.7%), Ag (19.7%) i Mn (19.6%).

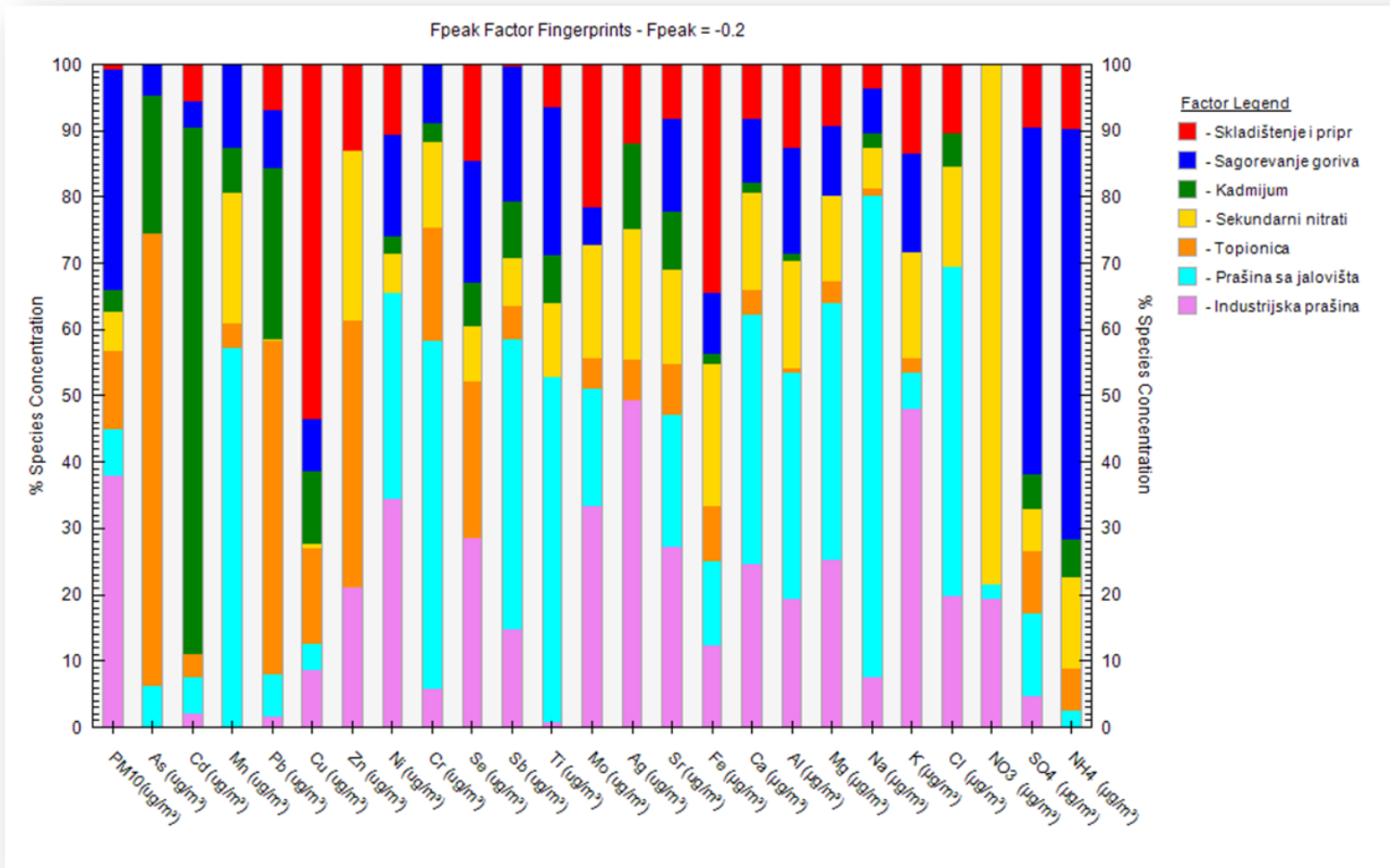
Industrijska prašina je faktor koji najviše doprinosi ukupnoj masi PM₁₀ čestica (38.0%) što je i za očekivati imajući u vidu da je u pitanju period kada je topionica bila u punom radnom režimu. Gotovo da nema vrste koja nije prisutna u ovom faktoru. Preovlađuju Ag (49.3%), K (48.1%), Ni (34.4%), Mo (33.3%) i Se (28.4%).

Četvrti identifikovani faktor tokom perioda rada topionice označen je kao kadmijum jer se 79.4% ukupno izmerenog kadmijuma nalazi u ovom faktoru. Faktor kadmijuma uzima učešće od 3.3% u ukupnoj masi PM₁₀ čestica tokom perioda rada topionice. Faktor se izdvojio kao nezavistan (videti sliku 57).

Pored Cd, prisutne su i sledeće vrste: Pb (25.8%), As (20.6%), Ag (12.9%), Cu (10.8%), Sb (8.6%) i Se (6.5%). Imajući u vidu izgled profila ovog faktora, kao i činjenicu da je ovaj faktor identifikovan samo tokom perioda rada topionice, nameće se zaključak da se radi o dodatnom industrijskom izvoru.

Kao potvrdu da se radi o samostalnom izvoru kadmijuma, koji verovatno predstavlja dodatni industrijski faktor, izračunati su i elementarni odnosi Cd sa drugim metalima, Cd/Pb i Cd/Cu. Izračunate vrednosti odnosa Cd/Pb i Cd/Cu za ovaj faktor iznose 0.31 i 0.55 respektivno. *Font i autori (2015)* su za faktor spaljivanja otpada za odnos Cd/Pb naveli opseg 0.06-0.10, a za odnos Cd/Cu opseg 0.12-0.17. Iz gore navedenih vrednosti zaključujemo da kadmijum u ovom faktoru ne nastaje tokom procesa spaljivanja otpada.

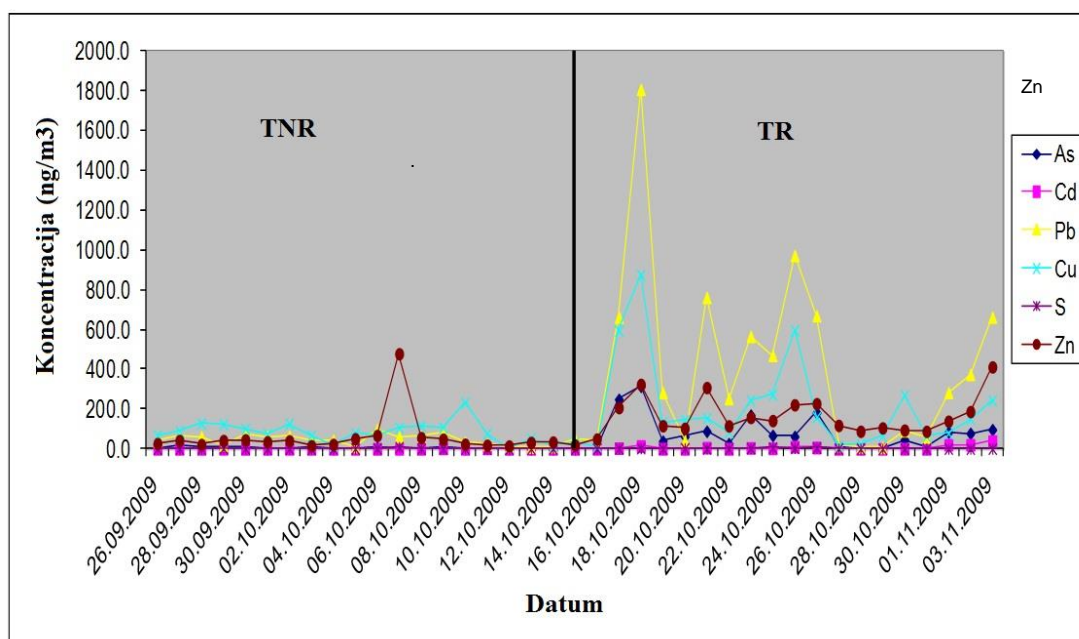
Faktora sagorevanja doprinosi 33.3% u ukupnoj masi PM₁₀ čestica obzirom da se radi o periodu rada topionice pri čemu se koriste ogromne količine uglja za procese sagorevanja koje se odvijaju u industrijskim postrojenjima. Takođe, određen broj dana tokom perioda rada topionice obuhvata period grejne sezone, a samim tim, i dodatnu potrošnju energenata (toplana radi na ugalj). Profil ovog faktora čine tipične marker vrste: NH₄⁺, SO₄²⁻ (52.2%), Sb (20.4%), Se (18.4%), Ni (15.3%) i dr.



Slika 61 - Procentni udeo pojedinačnih vrsti u identifikovanim izvorima PM₁₀ frakcije tokom TR perioda

Topionica sa udelom od 11.8% poslednji je identifikovani faktor tokom perioda neprekidnog rada topionice. Dominantne vrste u ovom faktoru su As (68.4%), Pb (50.2%), Zn (40.4%) i Se (23.8%). Izračunata vrednost odnosa S/As (3.9) tokom neprekidnog rada topionice niža je 4-5 puta u odnosu na izračunate vrednosti ovog odnosa u blizini topionica bakra u svetu (*Kavouras et al., 2001; Hedberg et al., 2005; Jorquera i Barraza, 2012*) Vrednost odnosa je niža jer je detektovani sadržaj arsena u PM₁₀ česticama u urbanoj zoni Bora jedna od najviših zabeleženih vrednosti u u blizini topionica bakra u svetu (*LEAP, 2003; Fang et al., 2012; Sanchez-Rodas et al., 2014*).

Vrste (As, Cu, Pb) koje potiču iz izvora topionice ne pokazuju tipične sezonske varijacije već tzv. "cik-cak" varijacije. Naime, ove vrste međusobno pokazuju jaku pozitivnu korelaciju ($r(\text{Cu}, \text{As})=0.81$; $r(\text{Cu}, \text{Pb})=0.77$; $r(\text{Pb}, \text{As})=0.69$) što je dokaz da potiču iz istog izvora, idu uvek skupa, prate se, kao što se može videti sa slike 62. Do istih saznanja su došli *Sánchez-Rodas i saradnici (2007)*, kao i *Kovačević i saradnici (2010)* promatrajući sezonske varijacije u PM₁₀ česticama sakupljenim 13 km od topionice u Huelvi i oko 1 km od topionice u Boru, respektivno.



Slika 62 – Uporedni prikaz emisije zagađivača tokom TNR i TR perioda

Poslednji identifikovani faktor, skladištenje i priprema sirovina, ujedno je i faktor sa najmanjim učešćem (0.8%) u ukupnoj masi PM₁₀ čestica tokom perioda rada

topionice. Kao dominantne vrste ovog faktora prisutne su one vrste koje čine "otisak prsta" koncentrata bakra.

4.14.5 Uporedni prikaz rezultata PMF analize tokom četiri perioda posmatranja

Uporedni prikaz parametara i dobijenih rezultata PMF analizom dat je u tabeli 46. PMF analiza primenjena na izmerenim PM₁₀ česticama sakupljenim u urbanoj zoni grada Bora, na lokaciji obdaništa koje je udaljeno svega 650 m od industrijskog RTB kompleksa, pokazuje da tokom raznih posmatranih perioda (GS, NG, TR, TNR) postoji određen broj istih izvora sa sličnim hemijskim sastavom, a različitim udelom pojedinačnih vrsta.

Ukupno je tokom perioda trajanja kampanje identifikovano 9 različitih izvora PM₁₀ zagađenja (tabela 47). Sledeći faktori: (1) sagorevanje goriva, (2) industrijska prašina, (3) prašina sa jalovišta, (4) skladištenje i priprema sirovina i (5) sekundarni nitrati, daju doprinos zagađenju, u različitom stepenu, tokom sva četiri perioda posmatranja. Ostali izvori (topionica, saobraćaj, kadmijum i pogon Zlatare) imaju udela u čestičnom zagađenju samo tokom određenog perioda trajanja kampanje.

Rezultati PMF analize pokazali su da industrijska prašina i sagorevanje goriva predstavljaju izvore koji najviše utiču na kvalitet vazduha u urbanoj zoni grada Bora. Izuzetak je period kada topionica nije radila, tokom ovog perioda najveći doprinos čestičnom zagađenju daju prašina sa jalovišta i industrijska prašina.

Najveći doprinos u ukupnoj masi PM₁₀ čestica potiče od izvora industrijske prašine, čak 58.3% tokom NS, 38% tokom perioda TR i 36.5% tokom GS. Pod industrijskom prašinom podrazumeva se emisija gasova iz različitih izvora, od ispuštanja kroz glavne procesne dimnjake, preko velikog broja manjih ventilacionih izvora, sve do fuge emisija koje nastaju tokom samog procesa, tokom skladištenja, rukovanja i transporta materijala (sirovina, međuproizvoda i otpadnog materijala).

Tabela 46 – Sumarni prikaz parametara PMF analize tokom kampanje

PMF parametri	NS	GS	TNR	TR
n	25	24	27 (25)	25
m	58	46	61	46
$Q_{\text{teor.}}$	952	614	1031 (923)	653
f	6 (6)	7 (7)	7 (7)	7 (7)
s/w	19/6 (8/16)	11/12 (10/14)	10/16 (13/12)	9/16 (7/18)
b	0 (1)	1 (0)	1 (0)	1 (0)
Q_r	1404.0 (1185.5)	1096.7 (1467.1)	1303.3 (1224.2)	1486.3 (1374.7)
Q_t	1406.4 (1230.5)	1112.2 (1581.0)	1327.6 (1225.4)	1740.9 (1404.1)
R^2	0.71 (1.00)	0.80 (0.82)	0.79 (0.85)	0.80 (0.64)
F_{pik}	-0.5 (-0.2)	-0.1 (-0.2)	-0.4 (-0.29)	-0.2 (-0.5)

n-broj vrsta, m-broj analiziranih uzoraka, $Q_{\text{teor.}}$ —teorijska Q vrednost, f-broj faktora, s-broj vrsta sa jakim korelacijom, w-broj vrsta sa slabom korelacijom, b-broj vrsta sa lošom korelacijom, Q_r – robustna Q vrednost, Q_t – prava Q vrednost, F_{pik} -vrednost F_{pik} nemapiranih faktora

Zastarela tehnologija proizvodnje bakra (klasičan pirometalurški postupak topljenja u pećima pri čemu se ogromne količine SO₂ gasa izdvajaju – 170000-250000 t na godišnjem nivou), nedovoljan stepen iskorišćenja izdojenog SO₂ gasa za proizvodnju sumporne kiseline (manji od 60%) glavni su razlozi visokog učešća emisije industrijske prašine iz RTB kompleksa (*Dimitrijevic et al., 2009; Nikolić et al., 2009; Ilić et al., 2011*).

Tabela 47 - Sumarni pregled identifikovanih izvora tokom četiri perioda posmatranja

FAKTOR	Procentni udeo pojedinačnih faktora u PM ₁₀ (PM _{2.5})			
	NS	GS	TNR	TR
Sagorevanje goriva	17.8 (31.3)	22.0 (24.7)	10.2 (26.7)	33.3 (24.5)
Industrijska prašina	58.3 (13.6)	36.5 (36.4)	25.6 (3.5)	38.0 (27.4)
Prašina sa jalovišta	3.0 (23.1)	12.2 (10.3)	30.5 (10.8)	6.9 (16.1)
Skladištenje i priprema sirovina	0.7 (12.5)	9.6 (6.3)	16.1 (15.1)	0.8 (4.5)
Sekundarni nitrati	7.8 (13.6)	1.4 (8.1)	0.3 (30.1)	6.0 (13.1)
Topionica	12.3 (6.0)	9.3 (6.1)	-	11.8 (7.1)
Saobraćaj	-	-	7.7 (1.9)	-
Kadmijum	-	-	-	3.3 (7.3)
Pogon Zlatare	-	9.1 (8.0)	9.6 (11.9)	-

Učešće sagorevanja goriva značajno je tokom sva četiri perioda posmatranja i kreće se u intervalu od 10.2% do 38.0%. Najmanji doprinos ovog faktora je tokom perioda kada topionica nije radila što je i očekivano imajući u vidu da nije bilo potrošnje energenata u toku samog procesa topljenja. Razlika u doprinosu izvora sagorevanje goriva između GS i NS iznosi 4.2%. Dodatna količina uglja koristi se tokom GS u termoelektrani za potrebe snabdevanja grada toplotnom energijom. Najviše energenata se troši tokom perioda kontinualnog rada topionice (71.7% dana ovog perioda se preklapa sa danima grejne sezone) te je i razumljivo što je udeo ovog faktora u ukupnoj masi PM₁₀ čestica tada najviši (38.0%).

Mnogi autori izvor sagorevanja goriva (uglja u konkretnom slučaju) na osnovu prisutnih marker vrsta poistovećuju sa izvorom sekundarnih sulfata. Sekundarni sulfati

se formiraju naknadnim fotohemijskim reakcijama izdvojenog SO₂ gasa u atmosferi. Pored sulfata, profil ovog izvora često sadrži znatne količine organskog ugljenika, selena i drugih toksičnih metala kao što su arsen, kadmijum, olovo i dr.

U velikom broju studija, PMF analiza pokazuje da su sekundarni sulfati identifikovani kao jedan od najvećih, a vrlo često, i izvor sa najvećim doprinosom masi PM₁₀ čestica. I u ovom radu, ako poistovetimo faktor sagorevanja goriva sa faktorom sekundarnih sulfata, uočava se da ovaj faktor posle faktora industrijske prašine, najviše doprinose masi PM₁₀ čestica tokom NS, GS i TR perioda.

PMF studija sprovedena u gradu Tocopilla u Čileu na tri različite lokacije, gradu sa izraženim aktivnostima vezanim za proizvodnju bakra, pokazala je da sulfati nastali u procesu sagorevanja doprinose ukupnoj masi PM₁₀ čestica u iznosu od 12-31%, aktivnosti vezane za proizvodnju bakra u iznosu od 6.6-41%, a mešoviti izvor prašine u iznosu od 10-16% (*Jorquera, 2009*).

Prašina sa jalovišta treći je identifikovan faktor tokom sva četiri perioda posmatranja. Prašina sa jalovišta predstavlja zaostao, otpadni material koji je prošao sve faze pripreme, vrlo je usitnjen i uniformnog sastava, i izvor je raznošenja fine prašine koja sadrži toksične metale.

Vrednost doprinosa ovog faktora kreće se u interval od 3.0% do 30.5%. Doprinos je najveći tokom perioda kada topionica nije radila što je i objašnjivo ako se ima u vidu smanjenje udela ostalih dominantnih faktora, pre svega industrijske prašine i sagorevanja goriva. Niži udeo ovog faktora tokom NS može se objasniti uticajem preovladajućih vetrova u tom period, odnošenjem čestica prašine sa jalovišta na suprotnu stranu od lokacije na kojoj je vršeno uzorkovanje.

Skladištenje i priprema mineralnih sirovina sledeći je faktor koji je identifikovan tokom čitavog perioda trajanja kampanje u iznosu od 0.7% do 16.1% od ukupne mase PM₁₀ čestica. Izgled profila ovog izvora gotovo je identičan tokom čitavog perioda posmatranja, sadrži iste vrste, i gotovo u istom odnosu. Dodatno, dominantne vrste u ovom profilu odgovaraju vrstama koje su najzastupljenije u koncentratu bakra što ukazuje da se emisija iz ovog izvora može pripisati emisiji koja potiče od koncentrata bakra. Date vrste, tj. njihovi odnosi mogu se smatrati "otiskom prsta" ovog izvora.

Sekundarni nitrati su poslednji identifikovani izvor koji je zastupljen tokom sva četiri perioda posmatranja. Udeo nitratnog faktora u odnosu na drugu vrstu sekundarno formiranog aerosola, (sulfata) znatno je manji, kreće se u interval od 0.3% do 7.8%.

U studijama u kojima je sprovedeno receptorsko modelovanje u blizini rudnika bakra, kao marker vrste emisije iz topionica navode se sledeće vrste: As, Cu, Pb, Cd, Zn, Bi, Ag i dr. Ukupan udeo topionice kao izvora zagađenja u ovoj studiji iznosi; 12.3% tokom NS, 9.3% tokom GS, i 11.8% tokom perioda kada je topionica radila. Dati faktor nije identifikovan tokom perioda kada topionica nije radila što govori u prilog pouzdanosti rezultata dobijenih primenom PMF receptorskog modelovanja.

Podatak za udeo topionice u ukupnoj masi PM₁₀ čestica uporediv je sa vrednostima koju su dobili drugi autori u blizini topionica bakra u svetu. [Jorquera \(2008\)](#) je ispitujući sastav vazduha u blizini rudnika bakra na severu Čilea, primenom PMF modela, dobio vrednosti za učešće emisije iz topionice od 5% u PM_{2.5} i 7% u PM₁₀ frakciji.

Studija koju su sproveli [Jorquera i Barraza \(2012\)](#) u Santiagu, Čile na istom mernom mestu tokom kampanja sprovedenih 1999. god. i tokom 2004. god., pokazala je da udeo topionice bakra u ukupnoj masi PM_{2.5} čestica iznosi 11.5 ± 1.4 % i 9.7 ± 3.3 % respektivno.

[Lim i saradnici \(2010\)](#) navode doprinos od 6.8% izvora topljenja metala u ukupnoj masi PM₁₀ čestica sakupljenih u industrijskoj regiji u gradu Daejeon u Koreji. I u ovoj studiji, najveći doprinos potiče od sekundarnih aerosola navodeći srednju vrednost od 23% za čitav period posmatranja.

[González-Castanedo \(2014\)](#) i autori su naveli da doprinos emisije iz topionice u ukupnoj masi PM₁₀ čestica sakupljenih u blizini topionice bakra u Huelvi, Španija iznosi svega 5%. Međutim, bez obzira na ovako mali doprinos od izvora topionice, treba imati na umu da je većina toksičnih elemenata od epidemiološkog interesa (As, Cd, Cr, Ni, Pb i dr.) skoncentrisana upravo u ovoj frakciji. Doprinos sekundarnih aerosola u ukupnoj masi PM₁₀ čestica, u istoj studiji, iznosi 19%.

Upoređujući rezultate receptorskog modelovanja tokom perioda rada i prestanka rada topionice uočeno je da je doprinos arsena koji potiče iz emisionih prašina topionice 2.4 puta veći (68.4% ukupno izmerenog arsena) u odnosu na doprinos arsena od industrijske prašine (28.7%) izdvojene tokom perioda kada topionica nije radila.

Merenja koja su sprovedeli *Romo-Kroger i saradnici (1994)* u blizini topionice bakra u Čileu pokazala su smanjenje koncentracije bakra nakon prestanka rada topionice, u PM₁₀ česticama sa 131 ng/m³ na 50 ng/m³, a u PM_{2.5} česticama sa 66 ng/m³ na 22 ng/m³. Time je jasno demonstriran udeo topionice na sadržaj bakra u PM česticama.

Pored navedenih pet faktora razdvojenih PMF analizom tokom sva četiri posmatrana perioda, dodatno je identifikovano još tri i to: saobraćaj tokom TNR, kadmijum tokom TR i srebro tokom GS i TNR.

Pored bakra kao glavnog proizvoda prerade ruda bakra u RTB kompleksu, u zavisnosti od sastava i porekla prerađene rude, kao sporedni proizvodi dobijaju se i drugi visoko čisti materijali: poluge zlata, granule srebra, prah PGE metala (platine, paladijuma, rodijuma), selen, telur, germanijum i dr.

Tokom GS i TNR perioda pogon Zlatare se izdvojio kao samostalni faktor, sa doprinosom u ukupnoj masi PM₁₀ čestica od 9.1% i 9.6% respektivno. Gotovo sva količina izmerenog srebra (85.1% tokom GS i 88.2% tokom TNR) smeštena je u ovom faktoru. Srebro se izdvaja tokom procesa oksidativnog topljenja pri preradi anodnog mulja u pogonu Zlatare. Prerada anodnog mulja je proces koji se radi kampanjski (nakon određenog vremenskog perioda kada se sakupi dovoljna količina anodnog mulja) tako da je dati faktor identifikovan samo tokom perioda kada topionica nije radila i tokom grejne sezone (1/3 dana tokom GS topionica nije radila i to je verovatno vremenski period u kojem je vršena prerada mulja). Prema našim saznanjima, ni jedna PMF analiza do sada koja je sprovedena u blizini rudnika i topionica bakra u svetu nije identifikovala srebro, tj. proces prerade anodnog mulja, kao poseban faktor.

Doprinos zagađenju u urbanoj sredini grada Bora od saobraćaja je neznatan. Doprinos od emisije iz saobraćaja dolazi do izražaja samo tokom perioda kada topionica nije radila (7.7%).

Dodatni industrijski faktor sa učešćem od 3.3%, definisan kao kadmijum na osnovu činjenice da je Cd dominantna vrsta u profilu ovog faktora (79.4% ukupno izmerenog Cd), izdvaja se kao samostalni faktor samo tokom TR perioda.

Na osnovu svega izloženog, uticaj RTB kompleksa na kvalitet vazduha u urbanoj sredini grada Bora više je nego evidentan tokom perioda rada topionice. Sedam izvora je identifikovano, od toga se doprinos ukupnoj masi PM₁₀ čestica od 83.1% odnosi na metalurške aktivnosti u samoj topionici (prženje, topljenje), kao i posledice nastale usled datih aktivnosti (industrijske prašine). Tokom perioda kada topionica nije radila doprinos ukupnoj masi PM₁₀ čestica od emitovanog zagađenja iz samog RTB Bor kompleksa niži je 2.3 puta (35.8%) u odnosu na period kada je topionica radila. Pored toga što nije bilo doprinosa od faktora topionice tokom perioda kada nije radila, znatno manja količina energenata je utrošena (3.3 puta), a kao posledica, i znatno manja količina industrijske prašine je stvorena (1.5 puta), upoređujući sa periodom kada je topionica radila kontinuirano.

4.15 Rezultati procene rizika po ljudsko zdravlje

Bor se dugi niz godina smatra crnom tačkom Srbije, a i šire, zbog nezdravih uslova za život koji su posledica lošeg kvaliteta vazduha. U radu je razmatran rizik po zdravlje stanovništva grada Bora u neposrednoj blizini industrijske zone kao posledicu izlaganja respirabilnim česticama i teškim metalima koje one sa sobom nose.

Proračun je izvršen upotrebom podataka za srednje vrednosti određenih metala u PM_{2.5} česticama vazduha iz spoljašnje sredine dobijene tokom četiri perioda uzorkovanja (GS, NS, TR, TNR). Na osnovu dobijenih rezultata moguće je izračunati tzv. ECR, tj. one vrednosti metala u respirabilnim česticama koje dovode do povećane pojave raka u toku životnog veka računato na one vrednosti koje premašuju graničnu vrednost od 1×10^{-6} .

4.15.1 Indeks kvaliteta vazduha

Indeks kvaliteta vazduha (IKV) izračunat je za sva četiri perioda (NS, GS, TNR, TR) korišćenjem podataka za srednje masene koncentracije PM_{2.5} čestica (*EPA, 2016*). U tabeli 48 date su srednje vrednosti IKV za posmatrani period, kao i ekstremne

vrednosti. Kao što se iz tabele 48 može videti, na osnovu numeričkih vrednosti ove bezdimenzionalne veličine kvaliteta vazduha je ocenjen kao osrednji tokom perioda trajanja kampanje, uz izuzetak tokom perioda grejne sezone, kada se svrstava u kategoriju nezdrav za osetljive grupe.

Tabela 48 - Vrednosti indeksa kvaliteta vazduha tokom posmatranog perioda

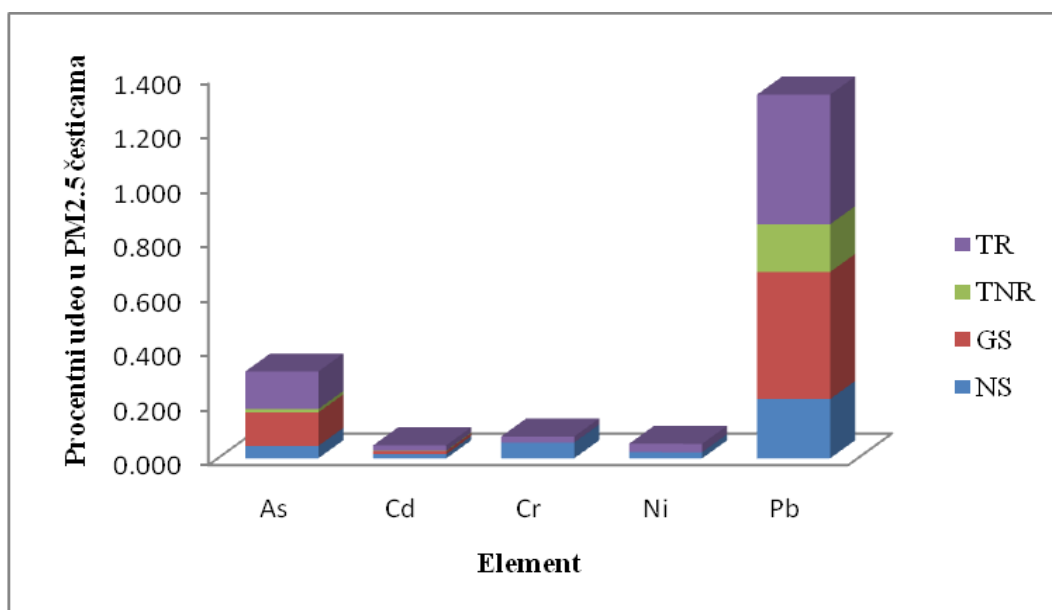
IKV	Kategorija		IKV			
			NS	GS	TNR	TR
0-50	Dobar					
51-100	Osrednji					
101-150	Nezdrav za osetljive grupe	Srednja vrednost	63.9	102.9	74.2	70.7
151-200	Nezdrav					
201-300	Jako nezdrav	min	13.3	34.1	13.3	6.6
301-400	Štetan					
401-500	Štetan	max	158.5	163.5	163.5	163.4

4.15.2 Sadržaj kancerogenih elemenata u respirabilnim česticama frakcije PM_{2.5} tokom posmatranog perioda

Srednje koncentracije As, Cd, Pb, Ni i Cr u PM_{2.5} česticama iz spoljašnje sredine tokom trajanja kampanje korišćene su radi procene rizika po zdravlje građana Bora. Koncentracije ovih pet elemenata prikazane su grafički na slici 63 za GS, NS, TNR i TR period.

Tokom negrejne sezone (NS), koncentracije ovih pet elemenata iznosile su 0.36% masene koncentracije PM_{2.5} čestica što je oko 11 puta više u odnosu na vrednost od 0.032% koju su zabeležili *Greene i Morris (2006)* tokom procene rizika po javno zdravlje usled izloženosti stanovništva Vašingtona metalima u ambijentalnim PM_{2.5} česticama. Od ukupno 0.36% posmatranih elemenata najviše ima Pb - 0.22%, potom Cr - 0.06%, As - 0.05% i po 0.02% Cd i Ni. Tokom grejne sezone (GS), koncentracije Cr i Ni u više od 70% analiziranih PM_{2.5} čestica nisu detektovane, preostala tri kancerogena

(As, Cd i Pb) čine 0.60% masene koncentracije PM_{2.5} čestica. Procentni udeo olova je ponovo najveći 0.47%, sledi As sa 0.12% i Cd sa 0.01%.



Slika 63 – Ukupni procenat As, Cd, Pb, Ni i Cr u PM_{2.5} česticama u spoljašnjoj sredini tokom posmatranog perioda

Slična raspodela uočava se tokom perioda kada topionica nije bila u funkciji (TNR) i tokom njenog rada (TR). Najniže koncentracije ova tri kancerogena zabeležene su tokom remonta topionice, ukupno 0.19% masene koncentracije PM_{2.5} čestica, od toga se gotovo sve odnosi na olovo 0.18%, arsena ima 0.01% i kadmijuma manje od 0.01% (odnosno 0.002%). Najviše koncentracije ovih pet metala, što je i za očekivati, detektovane su tokom rada topionice, i iznose 0.69% masene koncentracije PM_{2.5} čestica. Ponovo je najzastupljenije olovo sa 0.48%, zatim slede arsen sa 0.14%, nikal sa 0.03%, i na kraju kadmijum i hrom sa po 0.01%.

Uopšteno uzevši, detektovane koncentracije kancerogenih metala u PM_{2.5} česticama u vazduhu iz spoljašnje sredine u Boru nalaze se u intervalu od 0.055 µg/m³ (TNR) do 0.26 µg/m³ (GS) što je oko 6-29 puta više u odnosu na najviše zabeležene vrednosti (0.009 µg/m³) u letnjem periodu, i oko 9-43 puta više u odnosu na najviše zabeležene vrednosti tokom zimskog perioda (0.006 µg/m³) u Vašingtonu (*Greene and Morris, 2006*).

Upoređujući koncentracije PM_{2.5} čestica i pratećih kancerogenih metala tokom grejne i negrejne sezone uočava se da je koncentracija metala tokom negrejne sezone upravo onoliko puta manji koliko je i koncentracija PM_{2.5} čestica manja u odnosu na grejnu sezonu. Situacija je drugačija kada se posmatra period rada i prestanka rada topionice. Masena koncentracija PM_{2.5} čestica viša je za trećinu tokom perioda rada topionice dok je koncentracija kancerogenih metala 3.6 puta viša što ukazuje na činjenicu da je upravo topionica glavni emiter ovih kancerogenih metala u atmosferu grada Bora. Posebno je visok udeo arsena u periodu kada topionica radi (0.14%), gotovo 12 puta viši u odnosu na period kada topionica nije radila (0.012%). Približno isti procentni udeo arsena zabeležen je tokom grejne sezone (0.12%). Procentni udeli kadmijuma i nikla u odnosu na ostale kancerogene metala gotovo su isti tokom sva četiri perioda (za nikal dva) posmatranja, i kreću se između 0.002-0.02% za Cd i 0.02-0.03% za nikal. Procentni udeo hroma u odnosu na ostale kancerogene metale iznosi 0.02% tokom perioda rada topionice, i 0.06% tokom negrejne sezone.

Dodatno, ako se uporede odnosi ukupno detektovanih i kancerogenih metala u PM_{2.5} česticama tokom perioda kampanje dobijaju se vrednosti između 2.1-2.7. Izuzetak je period kada topionica nije radila, ovaj odnos je tu znatno veći i iznosi 4.1 iz razloga što je tokom ovog perioda procentni udeo ukupno detektovanih metala najniži (0.98%).

4.15.3 Rizik astmatičnog napada koji zahteva hitnu intervenciju usled izloženosti respirabilnim česticama frakcija PM₁₀ i PM_{2.5}

Na osnovu ranijih pedijatrijskih ispitivanja (*Norris et al., 1999; Tolbert et al., 2000*) astmatičnih napada koji zahtevaju hitnu intervenciju *Levy i saradnici (2002)* su ustanovili jedinicu rizika za izloženost respirabilnim česticama koja za PM_{2.5} iznosi 0.01, tj. 1% po jediničnom povećanju (pri povećanju masene koncentracije respirabilnih čestica za jedinicu mase) (mereno u µg/m³), i 0.007, tj. 0.7% za PM₁₀ frakciju.

Primenjujući proračun *Levy-ja i saradnika (2002)* na našu kampanju, izvršili smo procenu rizika nastanka astmatičnih napada koji zahtevaju hitnu intervenciju usled izloženosti različitim vrednostima masenih koncentracija respirabilnih čestica. Imajući na umu, da je jedinica rizika izvedena na osnovu podataka gde je ispitivana grupa bila

populacija mlađa od 18 godina, za ciljnu grupu izabrali smo istu populaciju. Sumarni prikaz individualnih rizika (Ri) dat je u tabeli 49.

S tim u vezi, za konzervativni proračun izloženosti korišćene su vrednosti iz *US EPA Exposure factor handbook, 1997* za telesnu težinu od 33.7 kg (prosečna telesna težina od rođenja do 18 godina), kao i inhalacionu stopu od 1.2 m³/h (umerene fizičke aktivnosti tokom kratkog perioda izloženosti). Umesto dnevnih izmerenih vrednosti respirabilnih čestica korišćene su srednje vrednosti istih tokom četiri perioda (GS, NS, TR, TNR) merenja. Izvršena je procena broja individua (osoba) ≤ 18 godina u gradu Boru kod kojih će verovatno doći do hroničnog napada astme koji zahteva hitnu intervenciju tokom perioda trajanja kampanje.

Tabela 49 - Rezultati individualnih rizika (Ri) i broj osoba pod rizikom od astmatičnog napada koji zahteva hitnu intervenciju za populaciju (≤ 18 godina) Borskog regiona

	NS		GS		TNR		TR	
	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}
C x 10 ⁻³ (µg/m ³)	33.2	23.3	50.5	42.4	40.3	28.9	41.3	33.7
Ri (%)	0.0232	0.0233	0.0354	0.0424	0.0282	0.0289	0.0289	0.0337
Br. osoba pod rizikom	2	2	4	4	3	3	3	3

Dodatno, radi proračuna broja individua izloženih gore navedenom riziku korišćeni su podaci iz poslednjeg popisa stanovništva Srbije (Republički zavod za statistiku - popis iz 2011. god.) za Borski region (ukupno 48615 gradskog stanovništva, od toga 9884 stanovnika ≤ 18 godina).

4.15.3 Rizik od nastanka raka pluća tokom životnog veka usled izloženosti kancerogenim supstancama prema EPA klasifikaciji

U ovom radu izračunati su individualni rizici za pojavu raka pluća tokom životnog veka (ECR) usled izloženosti populacije Bora vrstama koje su prema EPA

klasifikaciji označene kao kancerogene materije (tri poznate i dva verovatne) (*U.S. EPA, 2005*). Prilikom izračunavanja individualnih rizika za pojavu raka pluća tokom životnog veka korišćen je pristup *Greene-a i Morris-a (2006)*. U proračunu su za sadržaj vrsta u vazduhu korišćene srednje koncentracije za posmatrani period.

Individualni rizici za pojavu raka pluća izračunati su za svaki element posebno radi procene potencijalnog rizika za nastanak raka pluća usled izloženosti određenom metalu (As, Ni, Cd, Pb, Cr) putem udisanja zagađenog vazduha. Pri određivanju potencijalnog kancerogenog efekta koncentracija zagađujuće materije tokom izloženosti uzima se kao prosek tokom čitavog perioda života (70 god.), bez obzira na to koliko je izloženost trajala. Najveća opasnost građanima Bora preti od dva zagađivača iz vazduha, od arsena i hroma. Podatak za arsen je očekivan imajući u vidu činjenicu da je sadržaj arsena u urbano-industrijskoj zoni grada godinama permanentno visok, i jedna od najviših zabeleženih vrednosti arsena u blizini rudnika bakra (*Sanchez-Rodas, 2012; Fang et al., 2012*).

Vrednosti izračunatih individualnih rizika za razvoj raka pluća usled izloženosti gore navedenim zagađivačima iz vazduha dat je u tabeli 50 i prikazan grafički na slici 64.

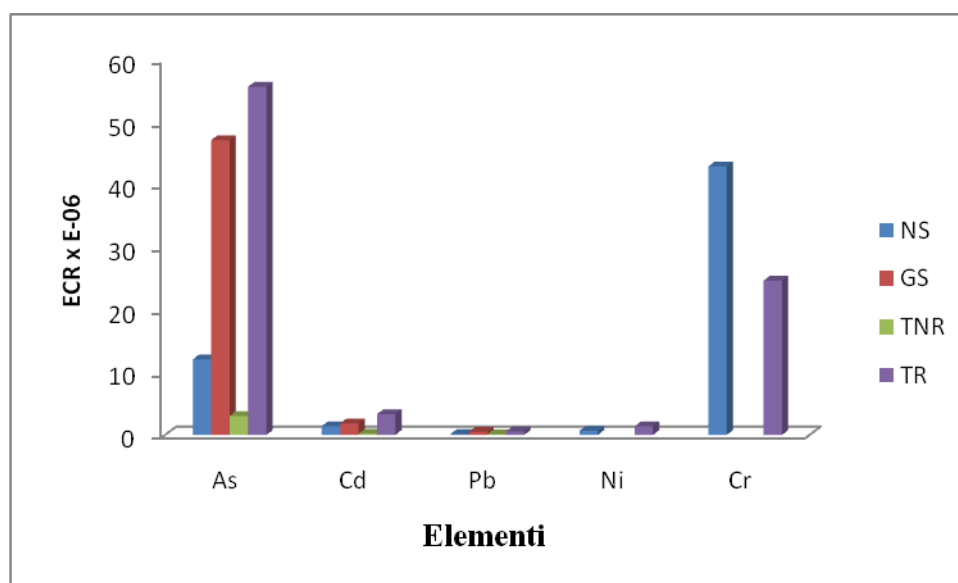
Tabela 50 - Vrednosti individualnog rizika za pojavu raka pluća usled izloženosti kancerogenim metalim izračunate za scenarija NS, GS, TNR i TR tokom životnog veka

Metal	ECR x 10 ⁻⁶			
	NS	GS	TNR	TR
As	12.10	47.19	3.04	55.73
Cd	1.40	1.83	0.18	3.32
Pb	0.16	0.50	0.12	0.54
Ni	0.66	-	-	1.39
Cr	42.97	-	-	24.70

Najviše vrednosti individualnog rizika za razvoj raka pluća tokom perioda kada je topionica radila dobijene su za As i Cr, i iznose 55.73×10^{-6} i 24.70×10^{-6} respektivno. Izračunata vrednost individualnog rizika za pojavu raka pluća usled udisanja arsena veća je 18.3 puta tokom perioda kada je topionica radila u odnosu na period kada nije

radila. Identičan rezultat je dobijen prilikom proračuna ECR vrednosti za Cd upoređujući TNR sa TR periodom. Podaci odražavaju jasnu razliku između perioda rada i prekida tada topionice.

Prema USA EPA svaki rizik za razvoj raka pluća niži od 1×10^{-6} može se zanemariti. Kao što se iz tabele 50 može videti jedino su izračunate ECR vrednosti za Pb bile niže od 1×10^{-6} tokom čitavog posmatranog perioda što znači da ne postoji rizik nastanka raka pluća tokom životnog veka usled izloženosti olovu iz vazduha.



Slika 64 - Uporedni prikaz vrednosti individualnih rizika za nastanak raka pluća usled izloženosti kancerogenim metalima izračunate za scenarija NS, GS, TNR i TR tokom životnog veka

Kada je nikal u pitanju, izračunata vrednost rizika od nastanka raka pluća tokom izloženosti populacije detektovanim vrednostima značajna je samo tokom perioda rada topionice, i iznosi 1.39×10^{-6} .

5. ZAKLJUČAK

Predmet istraživanja u ovoj disertaciji bile su respirabilne čestice, prečnika manjeg od 2.5 μm i 10 μm , koje su uzorkovane pomoću pumpi za uzorkovanje male zapremine sa selektovanim glavama za PM_{10} i $\text{PM}_{2.5}$ čestice, sa mernog mesta obdaništa "Boško Buha" koje se nalazi u urbano-industrijskoj zoni grada Bora, na manje od 1 km jugozapadno od najvećeg kompleksa za proizvodnju bakra u našoj zemlji, Rudarsko-topioničarskog basena Bor.

Vršeno je istovremeno uzorkovanje PM_{10} i $\text{PM}_{2.5}$ čestica iz spoljašnje sredine i unutrašnjeg prostora. Kampanja je sprovedena u periodu od 25.09.2009. godine do 29.07.2010. god. pri čemu je sakupljeno ukupno po 104 validnih uzoraka za obe frakcije, kako spolja, tako i unutra. Uzorci izloženih filtera su podeljeni prema danima kada je vršeno uzorkovanje, formirana su četiri seta podataka za period negrejne sezone (NS), grejne sezone (GS), period kada topionica nije radila (TNR) i period rada topionice (TR).

U radu je određena masena koncentracija PM čestica gravimetrijskom analizom, utvrđen je njihov hemijski sastav upotrebom tehnike atomske emisije spektrometrije sa induktivno kuplovanom plazmom, kao i sastav zastupljenih jonskih vrsta jonskom hromatografijom. Takođe je utvrđen i broj dana kada su vrednosti za PM čestice bile iznad dozvoljenih vrednosti prema važećim preporukama i propisima. Ispitane su sezonske promene koncentracija i hemijskog sastava PM čestica, utvrđeno je u kojoj meri zagađenje iz spoljašnje sredine utiče na koncentraciju i sastav zagađenja u unutrašnjem prostoru preko U/S (unutra/spolja) odnosa. Pored sezonskih varijacija (odnos negrejna-grejna sezona) ispitane su i razlike u masenim koncentracijama i hemijskom sastavu za set podataka dobijen tokom perioda kada topionica nije radila u odnosu na period kada je radila.

Za svaki posmatrani period (NS, GS, TNR, TR) izračunat je tz. faktor obogađenja radi utvrđivanja porekla određenih vrsta prisutnih u PM česticama. Na osnovu podataka o elementarnom sastavu izračunati su i karakteristični elementarni odnosi radi utvrđivanja izvora iz kojih date vrste vode poreklo.

Na osnovu rezultata elementarne analize primenom statističkog modela EPA PMF 5.0 definisani su faktori koji predstavljaju izvore emisije zagađujućih materija u urbanoj zoni grada Bora, kao i njihov doprinos formiranju PM₁₀ i PM_{2.5} čestica tokom sva četiri perioda posmatranja.

Na osnovu podataka za masenu koncentraciju PM_{2.5} čestica izračunat je indeks kvaliteta vazduha i na osnovu dobijenih vrednosti izvršena kategorizacija vazduha.

U radu je ispitan i uticaj meteoroloških parametara (temperature, vazdušnog pritiska, relativne vlažnosti vazduha, pravca i brzine vetra) na masenu koncentraciju PM čestica.

Prikazane su po sezonama srednje vrednosti masenih koncentracija SO₂ gasa, broj dana sa prekoračenjima dozvoljenih 24 časovnih vrednosti, kao i uticaj meteoroloških faktora na koncentraciju ovog gasovitog zagađivača tokom kampanja merenja, za šta su korišćeni podaci sa automatske merne stanice koja pripada Državnoj mreži za praćenje kvaliteta vazduha a nalazi se u neposrednoj blizini u gradskom parku.

Rezultati dobijeni u ovoj studiji, a koji se odnose na masenu koncentraciju PM čestica, i koncentraciju arsena, kadmijuma, hroma, nikla i olova, iskorišćeni su za procenu rizika od astmatičnog napada populacije mlađe od 18 godina. Takođe je urađen proračun rizika od nastanka raka pluća tokom životnog veka za scenarije izloženosti detektovanim vrednostima ukoliko bi: topionica radila neprekidno, topionica ne bi radila nikada, trajala negrejna sezona stalno ili trajala grejna sezona stalno.

Analizom rezultata dobijenih u ovom radu utvrđeno je sledeće:

- ✓ Dobijene srednje vrednosti masenih koncentracija PM₁₀ i PM_{2.5} čestica sakupljenih iz spoljašnje sredine iznose 33.6 µg/m³ i 23.3 µg/m³ tokom negrejne sezone, i 53.5 µg/m³ i 39.9 µg/m³ tokom grejne sezone. Razlika između aritmetičkih sredina tokom ove dve sezone statistički je značajna na 95% nivou poverenja za obe frakcije što govori u prilog činjenici da se u termoelektrani tokom procesa sagorevanja uglja radi obezbeđenja energije za zagrevanje stambenih jedinica putem centralnog grejanja oslobađa najveća količina respirabilnih čestica.

- ✓ Dobijene srednje vrednosti masenih koncentracija PM_{10} i $PM_{2.5}$ čestica sakupljenih iz spoljašnje sredine tokom perioda prestanka rada topionice iznose $39.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i $24.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respektivno, a tokom perioda rada topionice $44.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i $32.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Razlika između aritmetičkih sredina tokom ove dve sezone nije statistički značajna ni za jednu frakciju na 95% nivou poverenja na osnovu čega zaključujemo da topionica nije značajan emiter PM čestica u urbanoj sredini grada Bora.
- ✓ Najviše srednje masene koncentracije za obe frakcije zabeležene su tokom grejne sezone što ukazuje da je proces sagorevanja uglja dominantan izvor PM čestica u urbanoj sredini Bora. Efekat je izrađeniji kod $PM_{2.5}$ frakcije.
- ✓ Isti trend pokazuju i PM_{10} i $PM_{2.5}$ čestica iz unutrašnjeg prostora. Naime, razlika između PM čestica (za obe frakcije) statistički je značajna na 95% nivou poverenja upoređujući negrejnu i grejnu sezonu, a nije statistički značajna na 95% nivou poverenja kada se uporede period kada topionica nije radila sa periodom rada topionice.
- ✓ Dnevni limit za PM_{10} od $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ frakciju prekoračen je 15.6% tokom negrejne sezone, 47.8% tokom grejne sezone, 32.6% tokom perioda prestanka rada topionice i 27.9% tokom perioda rada topionice.
- ✓ Procenat prekoračenja preporučene dnevne vrednosti koju je propisala SZO za $PM_{2.5}$ frakciju od $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ viši je u odnosu na vrednosti dobijene za PM_{10} frakciju. Prekoračen je 31.0% tokom negrejne sezone, čak 87.0% tokom grejne sezone, 41.9% tokom perioda prestanka rada topionice i 65.6% tokom perioda rada topionice.
- ✓ Procenat $PM_{2.5}$ u PM_{10} u spoljašnjoj sredini nalazi se u opsegu od 63.4% tokom perioda kada topionica nije radila do 72.4% tokom grejne sezone. Slična raspodela $PM_{2.5}$ u PM_{10} zabeležena je i unutar obdaništa, udeo je u opsegu od 69.5% tokom perioda kada topionica nije radila do 75.3% tokom grejne sezone. Sagorevanje uglja tokom grejne sezone glavni je emiter $PM_{2.5}$ čestica te je i odnos $PM_{2.5}/PM_{10}$ najviši tokom ove sezone.
- ✓ Vrednost odnosa unutra/spolja za PM_{10} frakciju kretao se između 1.03 tokom grejne sezone i perioda rada topionice i 1.16 tokom negrejne sezone. Vrednosti ovog odnosa za $PM_{2.5}$ frakciju kreću se u opsegu od 1.03 tokom grejne sezone

do 1.36 tokom perioda kada topionica nije radila. Vrednosti ovog odnosa veće od 1 ukazuje na postojanje unutrašnjih izvora zagađenja.

- ✓ Na osnovu izračunatih vrednosti faktora obogaćenja za period trajanja kampanje utvrđeno je da Fe, Mg, Mn, Sr i Ti ($FO < 10$) vode litogeno poreklo, dok Ag, As, Cd, Cu, Mo, Pb, S, Sb, Se i Zn ($FO > 100$) vode antropogeno poreklo. Najviše vrednosti FO pokazuje Se. Više vrednosti FO zabeležene su tokom grejne sezone i perioda kada je topionica radila. Dodatno, vrednosti za $PM_{2.5}$ frakciju više su u odnosu na vrednosti za PM_{10} frakciju što je očekivano s obzirom na to da se vrste koje potiču iz antropogenih izvora vezuju za frakciju manjeg prečnika.
- ✓ Temperatura od svih meteoroloških parametra najviše utiče na sadržaj PM čestica, uticaj je evidentan tokom čitavog perioda posmatranja i izraženiji je kod $PM_{2.5}$ čestica. Temperatura negativno korelira sa masenom koncentracijom PM čestica. Uticaj meteoroloških parametara je najizraženiji tokom perioda kada topionica nije radila. Jedino je tokom ovog perioda zabeležena slaba pozitivna korelacija između masene koncentracije i vazdušnog pritiska. Nema korelacije između PM čestica i relativne vlažnosti vazduha. Brzina vetra pokazuje negativnu korelaciju sa koncentracijom PM čestica tokom perioda kada topionica nije radila.
- ✓ Vrednosti Pearsonovih koeficijenata korelacije pokazuju da ne postoji korelacija, ili je jako slaba, između PM čestica i SO_2 gasa što ukazuje da potiču iz različitih izvora. Procenat prekoračenja propisane dnevne vrednosti SO_2 gasa bio je 3 puta viši tokom perioda rada topionice (68.9%) u odnosu na period kada nije radila što ukazuje da je topionica glavni emiter SO_2 gasa.
- ✓ Primenom PMF receptorskog modela na setove podataka za PM_{10} čestice identifikovano je ukupno devet različitih izvora zagađenja. Rezultati PMF analize pokazali su da industrijska prašina i sagorevanje goriva (uglja) predstavljaju izvore koji najviše utiču na kvalitet vazduha u urbanoj zoni grada Bora. Izuzetak je period kada topionica nije radila, tokom ovog perioda najveći doprinos zagađenju daju prašine sa jalovišta. Tokom čitavog perioda trajanja kampanje (izuzev perioda kada topionica nije radila tokom kojeg nije

identifikovan) udeo topionice u masenoj koncentraciji PM₁₀ bio je gotovo isti, iznosio je između 9.3% i 12.3%.

- ✓ Isti izvori zagađenja identifikovani su i primenom receptorskog modela EPA PMF 5.0 na set podataka za PM_{2.5} čestice. Najveći doprinos u ukupnoj masi PM_{2.5} čestica daju izvori koji nastaju kao posledica procesa sagorevanja, sagorevanje goriva i sekundarni nitrati, kao i industrijska prašina.
- ✓ Rezultati procene rizika od astmatičnog napada, kod populacije mlađe od 18 godina koji zahteva hitnu intervenciju usled izloženosti masenim koncentracijama PM čestica, pokazali su da se broj osoba koje su pod rizikom kreće između 2.3 (podatak za negrejnju sezonu) i 4.2 (podatak za grejnu sezonu).
- ✓ Najviše vrednosti individualnog rizika za nastanak raka pluća dobijene su za As i Cr za scenario da topionica stalno radi, i iznose 55.73×10^{-6} i 24.70×10^{-6} respektivno. Izračunata vrednost individualnog rizika za pojavu raka pluća usled udisanja arsena veća je 18.3 puta za scenario da topionica stalno radi u odnosu na scenario da topionica ne radi. Identičan rezultat je dobijen prilikom proračuna ECR vrednosti za Cd upoređujući scenario za TNR sa TR scenarijom. Podaci odražavaju jasnu razliku između scenarija rada topionice i slučaja da topionica ne radi. Izračunate vrednosti rizika za nastanak raka pluća jedino se mogu zanemariti u slučaju olova jer su niže od 1×10^{-6} za sva scenarija. Što se nikla tiče, ne postoji rizik od nastanka raka pluća tokom životnog veka ukoliko je populacija izložena scenariju tokom negrejne sezone, ali postoji za scenario neprekidnog rada topionice (rizik iznosi 1.39×10^{-6}).

U ovom radu je po prvi put izvršena identifikacija izvora zagađenja primenom receptorskog modelovanja u neposrednoj blizini metalurškog kompleksa za proizvodnju i preradu bakra u Boru. Pored toga, u ovoj studiji su po prvi put izračunati individualni rizici za nastanak raka pluća tokom životnog veka usled izloženosti ljudstva povišenim koncentracijama kancerogenih vrsta (As, Cd, Cr, Ni i Pb) koje se emituju tokom različitih rudarskih i metalurških aktivnosti u urbanoj zoni grada Bora.

Rezultati su jako zabrinjavajući, pokazali su da je povećan rizik od nastanka raka pluća tokom životnog veka usled izloženosti detektovanim vrednostima za As, Cd, Ni i Cr. Ovakvi rezultati ukazuju da je potrebna rigoroznija strategija za kontrolu

emisije. Takođe, dalji naponi se moraju uložiti za smanjenje čestičnog zagađenja i metala koje one sa sobom nose.

U međuvremenu, tokom izrade ovog rada, u Boru je izgrađena nova, savremena topionica. Dalji rad mogao bi biti usmeren ka proceni kvaliteta vazduha, kao i proceni rizika po zdravlje nakon izgradnje nove topionice.

LITERATURA

1. Adgate J., Ramachandran G., Pratt G., Waller L., Sexton K. (2002) Spatial and temporal variability in outdoor, indoor, and personal PM_{2.5} exposure, *Atmos. Environ.* 36 (20), 3255-3265.
2. Agency for toxic substances and disease registry (ATSDR) (2000) Toxicological Profile for Arsenic, Atlanta GA, USA, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp2.html>
3. Anderson J.O., Thundiyil J.G., Stolbach A. (2012) Clearing the air: a review of the effects of particulate matter air pollution on human health, *Journal of medical toxicology: official journal of the American College of Medical Toxicology*, 8 (2), 166–175.
4. Andersen Z.J., Wahlin P., Raaschou-Nielsen O., Scheike T., Loft S. (2007) Ambient particle source apportionment and daily hospital admissions among children and elderly in Copenhagen, *J. Expo. Sci. Env. Epid.* 17, 625–636.
5. Arditoglou A., Samara C. (2005) Levels of total suspended particulate matter and major trace elements in Kosovo: a source identification and apportionment study, *Chemosphere* 59, 669–678.
6. Arhami M., Minguillón M.C., Polidori A., Schauer J.J., Delfino R.J., Sioutas C. (2009) Organic compound characterization and source apportionment of indoor and outdoor quasi-ultrafine PM in retirement homes of the Los Angeles Basin, *Indoor Air* 20 (1), 17-30.
7. Artaxo P., Oyola P., Martinez R. (1999) Aerosol composition and source apportionment in Santiago de Chile. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms.* 150 (1-4), 409-416.
8. Berg T., Royset O., Steinnes E. (1994, 1989–1990) Trace elements in atmospheric precipitation at Norwegian background stations measured by ICP-MS. *Atmospheric Environment*, 28 (21), 3519–3536.
9. Bessö A., Nyberg F., Pershagen G. (2003) Air pollution and lung cancer mortality in the vicinity of a nonferrous metal smelter. *Int. J. Cancer* 107, 448-452.

10. Binks K., Doll R., Gillies M., Holroyd C., Jones S.R., McGeoghegan D., Scott L., Wakeford R., Walker P. (2005) Mortality experience of male workers at a UK tin smelter. *Occup Med (Lond)* 55 (3), 215–226.
11. Biegalski, S.R., Hopke, P.K. (2004) Total potential source contribution function analysis of trace elements determined in aerosol samples collected near Lake Huron. *Environmental Science and Technology* 38, 4276–4284.
12. Bikshe J.Jr, Steinberga I., Kleperis J., Bikshe J. (2014) Application of SEM-EDX and Principal component analysis for PM₁₀ characterization and source apportionment. A street canyon case study, 53-63.
13. Bilos, C., Colombo, J.C., Skorupka, C.N., Rodriguez Presa, M.J. (2001) Sources, distribution and variability of airborne trace metals in La Plata City area, Argentina. *Environ. Pollut.* 111 (1), 149–158.
14. Brook, R.D. et al. (2010) Particulate matter air pollution and cardiovascular disease: An update to the scientific statement from the American Heart Association. *Circulation*, 121 (21), 2331–2378.
15. Brown C.C., Chu K.C. (1983) Implications of the multistage theory of carcinogenesis applied to occupational arsenic exposure. *J Natl Cancer Inst* 70 (3), 455–463.
16. Brown and Hafner (2010) *Multivariate receptor modeling workbook*, 2005.
17. Brown S.G, Lee T., Roberts P.T., Collett Jr.J.L. (2016) Wintertime Residential Biomass Burning in Las Vegas, Nevada, Marker Components and Apportionment Methods, *Atmosphere* 7 (58), 1-16.
18. California Air Resources Board (CARB) (1990) Technical support document: proposed identification of inorganic arsenic as a toxic air contaminant. Part B – health assessment.
19. Carvach O., Trzepla-Nabaglo K., Ashbaugh L., Flocchini R., Melin P., Celis J. (2004) Elemental composition of spring time aerosol in Chillán, Chile, *Atmospheric Environment* 38, 5349–5352.
20. Celis, J., Flocchini, R., Carvacho, O., Morales, J., Zaror, C., Inzunza, J., Pineda, M. (2006) Analysis of aerosol particles and coarse particulate matter concentrations in Chillán, Chile, 2001–2003, *Air & Waste Manage. Assoc* 56, 152–158.

21. Celis, J., Morales, H., Zaror C., Inzunza C. (2004) A study of the particulate matter PM₁₀ composition in the atmosphere of Chillan, Chile, *Chemosphere* 54, 541-550.
22. CEN 1998: Air quality. Determination of PM₁₀ fraction of suspended particulate matter. Reference method and field test particulate to demonstrate reference equivalence of measurement methods Brussels (EN 12341, 1998).
23. CEN/TC 264 N 799: Ambient air quality - standard method for the measurement of Pb, Cd, As and Ni in PM₁₀ fraction of suspended particulate matter, 2006.
24. Chan A. (2002) Indoor–outdoor relationships of particulate matter and nitrogen oxides under different outdoor meteorological conditions, *Atmospheric Environment* 36, 1543-1551.
25. Chaloulakou A., Mavroidis I., Duci A. (2003) Indoor and outdoor carbon monoxide concentration relationships at different microenvironments in the Athens area, *Chemosphere*. 52, 1007-1019.
26. Chappell W.R., Abernathy C.O., Calderon R., Thomas D. (2003) Eds. Arsenic exposure and health effects v. Proceedings of the fifth international conference on arsenic exposure and health effects, July 14–18, 2002. Fifth international conference on arsenic exposure and health effects 2003. San Diego, California.
27. Chen, B., Stein A.F., Castell N., de la Rosa, J.D., Sanchez de la Campa A.M., Gonzalez-Castanedo Y., Draxler R.R. (2012) Modeling and surface observations of arsenic dispersion from a large Cu-smelter in southwestern Europe. *Atmos. Environ.* 49, 114–122.
28. Chen Y., Chen Z. Xu, S. (2013) Contamination characteristics and possible sources of PM₁₀ and PM_{2.5} in different functional areas of Shanghai, China. *Atmospheric Environment* 68, 221–229.
29. Cheng Z.L., Lam K.S., Chan L.Y., Wang T., Cheng K.K. (2000) Chemical characteristics of aerosols at coastal station in Hong Kong. I. Seasonal variation of major ions, halogens and mineral dusts between 1995 and 1996. *Atmospheric Environment* 34, 2771–2783.
30. Chester R., Nimmo M., Preston M.R. (1999) The trace metal chemistry of 1 atmospheric dry deposition samples collected at Cap Ferrat: a coastal site in the Western Mediterranean. *Marine Chemistry* 68, 15–30.

31. Chow J.C. (1985) A composite modeling approach to assess air pollution source/receptor relationships, Doctor of Science Dissertation, Harvard University, Cambridge, MA.
32. Chow J.C., Watson J.G. Guideline on Speciated Particulate Monitoring, 1998.
33. Chow J.C., Watson J.G., Crow D., et al. (2002) Review of PM_{2.5} and PM₁₀ apportionment for fossil fuel combustion and other sources by chemical mass balance receptor model. *Energy Fuel*, 16: 222-260.
34. Chucinta W., Hopke P.K., Paatero P. (2000) Investigation of sources of atmospheric aerosol at urban and suburban residential areas in Thailand by positive matrix factorization. *Atmos Environ.* 34, 3319–3329.
35. Ciarroca M., Tomei F., Caciari T., Cetica C., Andrè J.C., Fiaschetti M., Schifano M.P., Scala B., Scimitto L., Tome G.i, Sancini A. (2012) Exposure to arsenic in urban and rural areas and effects on thyroid hormones, *Inhal. Toxicol.*, 24, 589–598.
36. Dall’Osto M., Querol X., Amato F., Karanasiou A., Lucarelli F., Nava S., Calzolari G., Chiari M. (2013) Hourly elemental concentrations in PM_{2.5} aerosols sampled simultaneously at urban background and road site during SAPUSS – diurnal variations and PMF receptor modelling, *Atmos. Chem. Phys.* 13, 4375–4392.
37. Dawson B. Trapp R.G. Basic Clinical Biostatistics 4th (Fourth) edition, 2004
38. Day D.E., Malm W.C., Kreidenweis S.M. (1997) Seasonal variations in aerosol composition and acidity at Shenandoah and Great Smoky mountain national parks. *Journal of the Air and Waste Management Association* 47, 411–418.
39. Diapouli E., Chaloulakou A., Spyrellis N. (2008) Indoor and outdoor PM concentrations at a residential environment, in the Athens area, *Global NEST Journal*, 10: 201-208.
40. Dimitrijević M., Kostov A., Tasić V., Milošević N. (2009) Influence of pyrometallurgical copper production on the environment, *Journal of Hazardous Materials* 164, 892-899.
41. Directive 2008/50/EC on ambient air quality and cleaner air for Europe (CAFÉ) EU, 11/06/2008. 2008/50/EC Council directive on ambient air quality and cleaner air for Europe. *Official Journal L* 152, 0001-0044.

42. Department for environment, food and rural affairs (DEFRA) and Environment Agency (2002) Contaminants in Soil: Collation of Toxicological Data and Intake Values for Humans. Arsenic (R&D Publication TOX 1), Bristol, UK, Environment Agency.
http://www.environmentagency.gov.uk/commondata/105385/tox1_arsenic_675423.pdf
43. Dockery D.W., Pope C.A. (1994) Acute respiratory effects of particulate air pollution, *Annual Review of Public Health* 15, 107-132.
44. Donaldson K., Stone V., Clouter A., Renwick L., MacNee W. (2001) Ultrafine particle, *Occup Environ Med.* 58, 211–216
45. Dutch Expert Committee on Occupational Safety (DECOS) (2012) Arsenic and inorganic arsenic compounds: health-based calculated occupational cancer risk values. Health Council of The Netherlands.
46. Eatough D.J., Christensen J.J., Eatough N.L., Hill M.W., Major T.D., Mangelson, N.F., Post, M.E., Ryder, J.F., Hansen, L.D., Meisenheimer R.G., *et al.* Sulfur chemistry in a copper smelter plume, *Atmos. Environ.* 16, 1001–1015.
47. Ediagbonya T.F, Tobin A.E.(2013) Air Pollution and Respiratory Morbidity in an urban Area of Nigeria, *Greener Journal of Environmental Management and Public Safety*, 2 (1), 010-015.
48. Enterline P.E., Day R., Marsh G.M., (1995) Cancers related to exposure to arsenic at a copper smelter. *Occup. Environ. Med.* 52, 28–32.
49. EPA - Technical assistance for the reporting of daily air quality – air quality index, EPA 454/B-16-002, 2016.
50. ERDC - Contributions of fuel combustion to pollution by airborne particles in urban and non-urban environments. Commonwealth of Australia Energy Research and Development Corporation; 1995.
51. Erraguntla N.K., Sielken Jr.R.L., Valdez-Florez C., Grant R.L. (2012) An updated inhalation unit risk factor for arsenic and inorganic arsenic compounds based on a combined analysis of epidemiology studies. *Regul Toxicol Pharmacol* 64 (2), 329–341.
52. European Commission (2000) European Commission Working Group on Arsenic, Cadmium and Nickel Compounds, Ambient air pollution by As, Cd and Ni compounds. Position Paper, October 2000.

http://europa.eu.int/comm/environment/air/pdf/pp_as_cd_ni.pdf

53. European Scientific Committee on toxicity, ecotoxicity and environment (CSTEE) (2001) Opinion on: Position Paper on: Ambient Air Pollution by Arsenic Compounds – Final Version, October 2000. Opinion expressed at the 24th CSTEE plenary meeting, Brussels, 12 June 2001.
http://europa.eu.int/comm/health/ph_risk/committees/sct/docshhtml/sct_out106_en.htm
54. European standard, Ambient air quality standard gravimetric measurements methods for determination of PM_{2.5} mass fraction of suspended particulate matter EN 14907, Brussels, 2005.
55. Fang G.C., Chang C.Y., Huang, Y.L. (2012) Atmospheric arsenic (As) Concentrations in different countries during 2000-2011, *Environmental forensics*, 13 (1), 27-31.
56. Fernandez-Camacho R., de la Rosa J., de la Campa A.M.S., Gonzalez-Castanedo Y., Alastuey A., Querol X., Rodriguez S. (2010) Geochemical characterization of Cu-smelter emission plumes with impact in an urban area of SW Spain, *Atmos. Res.* 96, 590–601. Ferguson, J.F.; Gavis, J. A review of the arsenic cycle in natural waters, *Water Res.* 1972 (6), 1259–1274.
57. Fernández-Camacho R., Rodríguez S., de la Rosa J., Sánchez de la Campa A.M., Alastuey A., Querol X., González-Castanedo Y., Garcia-Orellana I., Nava S. (2012) Ultrafine particle and fine trace metal (As, Cd, Cu, Pb and Zn) pollution episodes induced by industrial emissions in Huelva, SW Spain, *Atmos. Environ.*, 61, 507–517.
58. Fine P.M., Cass G.R., Simoneit B.R.T. (2001) Chemical characterization of fine particle emissions from fireplace combustion of woods grown in the Northeastern United States, *Environ. Sci. Technol.* 35, 2665–2675.
59. Foltescu V.L., Selin Lindgren E., Isakson J., Oblad M., Tiede R., Sommar J., Pacyna J.M., Toerseth K. (1996) Airborne concentrations and deposition fluxes of major and trace species at marine stations in southern Scandinavia. *Atmospheric Environment* 30, 3857–3872.
60. Font A., de Hoogh K., Leal-Sanchez M., Ashworth D.C., Brown R. J.C., Hansell A.L., W. G. (2015) Using metal ratios to detect emissions from municipal waste

- incinerators in ambient air pollution data, *Atmospheric Environment* 113, 177-186
61. Freijer J.I., Bloemen J.Th. (2000) Modeling relationships between indoor and outdoor air quality, *Journal of the Air and Waste Management Association*. 50, 292-300.
 62. Fujiwara F., Rebagliati R.J., Marrero J., Gómez D., Smichowski P. (2011) Antimony as a traffic-related element in size-fractionated road dust samples collected in Buenos Aires, *Microchemical Journal* 97, 62–67.
 63. Furusjo, E., Sternbeck, J., Cousins, A.P. (2007) PM₁₀ source characterization at urban and highway roadside locations, *Sci. Total Environ.* 387, 206–219.
 64. Gao, Y., Nelson E., Field M., Ding Q., Li H, Sherrell R., Gigliotti C., Van Ry D., Glenn T., Eisenreich S. (2002) Characterization of atmospheric trace elements on PM_{2.5} particulate matter over the New York–New Jersey harbor estuary, *Atmos. Environ.* 36, 1077–1086.
 65. Garcia-Aleix J.R., Delgado-Saborit J.M., Verdu-Martin G., Amigo-Descarrega J.M., Esteve-Cano V. (2014) Trends in arsenic levels in PM₁₀ and PM_{2.5} aerosol fractions in an industrialized area. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 695–703.
 66. Gavett S.H., Haykal-Coates N., Copeland L.B., Heinrich J., Gilmour M.I. (2003) Metal composition of ambient PM_{2.5}, influences severity of allergic airways disease in mice, *Environ. Health Perspect.*, 111 1471–1477.
 67. Gianini M.F.D., Fischer A., Gehrig R., Ulrich A., Wichser A., Piot C., Besombes J.L., Hueglin C. (2012) Comparative source apportionment of PM₁₀ in Switzerland for 2008/2009 and 1998/1999 by Positive Matrix Factorization, *Atmos. Environ.* 54, 149–158.
 68. Gidhagen L., Kahelin H., Schmidt-Thomé P., Johansson C. (2002) Anthropogenic and natural levels of arsenic in PM₁₀ in central and Northern Chile. *Atmospheric Environment*. 36 (23), 3803-3817.
 69. Giri D., Murthy V.K., Adhikary P.R. (2008) The influence of meteorological conditions on PM₁₀ concentrations in Kathmandu Valley, *International Journal of Environmental Research* 2 (1), 49–60.
 70. Godoy M.L.D.P., Godoy J.M., Artaxo P. (2005) Aerosol source apportionment around a large coal fired power plant – Thermoelectric Complex Jorge Lacerda, Santa Catarina, Brazil, *Atmos. Environ.* 39, 5307–5324.

71. Goldberg M.S., Burnett R.T., Bailar J.C. III, Brook J., Bonvalot Y., Tamblyn R., Singh R., Valois M.F. (2001) The association between daily mortality and ambient air particle pollution in Montreal, Quebec: 1. Nonaccidental mortality, *Environ.* 86, 12–25.
72. González-Castanedo Y., Sanchez-Rodas D., Sánchez de la Campa A.M., Pandolfi M., Alastuey A., Cachorro V.E., Querol X., de la Rosa J.D. (2015) Arsenic species in atmospheric particulate matter as tracer of the air quality of Doñana Natural Park (SW Spain), *Chemosphere* 119 1296–1303.
73. González-Castanedo Y., Moreno T., Fernández-Camacho R., Sánchez de la Campa A. M., Alastuey A., Querol X., de la Rosa J. (2014) Size distribution and chemical composition of particulate matter stack emissions in and around a copper smelter, *Atmospheric Environment*, 98, 271–282.
74. Goyer R.A, Clarkson T.W. (1991) Toxic effects of metals. In Casarett, L.J., Klaassen, C.D. and Doull, J. Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons. McGraw-Hill Professional, 1275.
75. Greene N. A., Morris V. R. (2006) Assessment of public health risks Associated with atmospheric exposure to PM_{2.5} in Washington, DC, USA, *Int. J. Environ. Res. Public Health* 3 (1), 86-97.
76. Guastadisegni C., Kelly F.J., Cassee F.R., Gerlofs-Nijland M.E., Janssen N.A., Pozzi R., Brunekreef B., Sandstrom T., Mudway I.S. (2010) Determinants of the proinflammatory action of ambient particulate matter in immortalized murine macrophages, *Environ. Health Perspect.* 118, 1728– 1734.
77. Hayes R.B. (1997) The carcinogenicity of metals in humans. *Cancer Causes & Control* 8, 371-385.
78. Hedberg E., Gidhagen L., Johansson C. (2005) Source contributions to PM₁₀ and arsenic concentrations in Central Chile using positive matrix factorization, *Atmospheric Environment* 39 (3), 549-561.
79. Heitland P. Spectro ICP report Nr. ICP-32, Analytical performance of the new spectro ciros^{CCD} icp spectrometer with radial plasma viewing, 2001.
80. Herich H., Gianini M.F.D., Piot C., Mocni, G., Jaffrezo J.L., Besombes J.L., Prévôt A. S. H., Hueglin C. (2014) Overview of the impact of wood burning emissions on carbonaceous aerosols and PM in large parts of the Alpine region, *Atmos. Environ.* 89, 64–75.

81. Herut B., Nimmo M., Medway A., Chester R., Krom M.D. (2001) Dry deposition inputs of trace metals at the Mediterranean coast of Israel (SE Mediterranean): sources and fluxes. *Atmospheric Environment* 35, 803–813.
82. Hien P.D., Binhn T., Troung Y. et al. (2001) Comparative receptor modeling study of TSP, PM₂ and PM₂₋₁₀ in Ho Chi Minh city, *Atmospheric Environment* 35, 2669-2678.
83. Higgins I.T.T., Welch K.B., Oh M.S., Burchfiel C. (1982) Mortality of Anaconda smelter workers in relation to arsenic and other exposures. University of Michigan, School of Public Health. Report to Anaconda Co. 232.
84. Hinkle D.E., Wiersma W., Jurs S.G. *Applied Statistics for the Behavioral Sciences*. 5th ed. Boston: Houghton Mifflin, 2003.
85. Hopke P.K. (2000) A Guide to Positive Matrix Factorization prepared by Clarkson University, Clarkson University-Department of Chemistry.
86. Hopke P.K., Cohen D.D., Begum B.A., Biswas S.K., Ni B., Pandite G.G., Santosof M., Chungg Y.S., Davyh P., Markwitz A., Waheedi S., Siddiquei N., Santosj F.L., Pabroaj P.C.B., Seneviratnek M.C.S., Wimolwattanapunl W., Bunprapobl S., Vuongm T.B., Hienn P.D. and Markowicz A. (2008) Urban air quality in the Asian region, *Sci. Total Environ.* 404, 103–112.
87. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/>
88. <http://www.cfpub.epa.gov/ncea/iris/compare.cfm>
89. <http://www.dionex.com>
90. <http://www.leckel.de>
91. <http://www.monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php>
92. Huang H., Lee S.C., Cao J.J., Zou C.W., Chen X.G., Fan S.J. (2007) Characteristics of indoor/outdoor PM_{2.5} and elemental components in generic urban, roadside and industrial plant areas of Guangzhou city, China, *Journal of Environmental Science* 19, 35-43.
93. Huang X., Olmez I., Aras NK. (1994) Emissions of trace elements from motor vehicles: potential marker elements and source composition profile. *Atmos. Environ.* 28, 1385–1391.
94. Hussein T., Hameri K., Heikkinen M.S.A., Kulmala M. (2005) Indoor and outdoor particle size characterization at a family house in Espoo – Finland, *Atmospheric Environment* 39, 3697-3709.

95. IARC (2009) IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Complete list of agents evaluated and their classification. IARC Monograph 100C-6 2012.
96. Ilić I., Bogdanović D., Živković D., Milošević N., Todorović B. (2011) Optimization of heavy metals total emission, case study: Bor, Atmospheric Research 101, 450-459.
97. Ilten N., Selici A.T. (2008) Investigating the impacts of some meteorological parameters on air pollution in Balikesir, Turkey, Environ. Monit. Assess. 140, 267-277.
98. Institute of environment and health (IEH) (2003) Review of incineration and other combustion techniques: IEH health effects review. MRC Institute for Environment and Health.
99. Institut za javno zdravlje Srbije "Dr Milan Jovanović - Batut", Incidencija i mortalitet od raka u centralnoj Srbiji 2010, Registar za rak u centralnoj Srbiji, Izveštaj br. 2, Beograd, 2012.
100. ISO/IEC Guide 98-1, Guide to the uncertainty in measurements (GUM:1995), ISO, 2008.
101. Jancsek-Turóczy B., Hoffer A., Nyírő-Kósa I., Gelencsér A. (2013) Sampling and characterization of resuspended and respirable road dust, Journal of Aerosol Science 65, 69–76.
102. Joackim Nölte – ICP emission spectrometry – a practical guide, Wiley-vch, 2003.
103. Jayamurugan R., Kumaravel B., Palanivelraja S., Chockalingam M.P. (2013) Influence of temperature, relative humidity and seasonal variability on ambient air quality in a coastal urban area, International Journal of Atmospheric Sciences 2013, 1-7.
104. Johnson B.D., Myers J.E. Preliminary validation of modelled environmental PM₁₀ Arsenic Trioxide (As₂O₃) dust fallout from a copper smelter in Namibia. In Proceedings of the 4th International Congress on Arsenic in the Environment, Cairns, Australia, 22–27 July 2012, pp. 431–432.
105. Jomova K., Jenisova Z., Feszterova M., Baros S., Liska J., Hudecova D., Rhodes C.J., Valko M. (2011) Arsenic: toxicity, oxidative stress and human disease, Journal of Applied Toxicology 31 (2), 95–190.

106. Jorquera H. (2009) Source apportionment of PM₁₀ and PM_{2.5} at Tocopilla, Chile (22°05' S, 70°12' W), *Environ. Monit. Assess.* 153, 235-251.
107. Jorquera H. (2008) Source apportionment of PM₁₀ and PM_{2.5} near a large mining zone in Northern Chile, American Geophysical Union, Fall Meeting 2008
108. Jorquera H., Barraza F. (2012) Source apportionment of ambient PM_{2.5} in Santiago, Chile: 1999 and 2004 results, *Science of the Total Environment* 435-436, 418-429.
109. Jovanović Dragiša (2001) Prospekcija i analiza eko stanja grada Bora i okoline sa posebnim osvrtom na aerozagađenje, magistarska teza, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu.
110. Jovašević-Stojanović M., Bartonova A., Topalović D., Lazović I., Pokrić B., Ristovski Z. (2015) On the use of small and cheaper sensors and devices for indicative citizen-based monitoring of respirable particulate matter, *Environmental pollution*, 206 696-704.
111. Kara M., Hopke P.K., Dumanoglu Y., Altıok H., Elbir T., Odabasi M., Bayram A. (2015) Characterization of PM using multiple site data in heavily industrialized region of Turkey, *Aerosol and Air Quality Research* 15, 11-27.
112. Kavouras I.G., Koutrakis P., Cereceda-Balic F., Oyola P. (2001) Source apportionment of PM₁₀ and PM_{2.5} in five Chilean cities using factor analysis, *Journal of the Air & Waste Management Association*. 51 (3), 451-464.
113. Kehwald N., Zangrando R., Gabrielli P., Jaffrezo J., Boutron C., Barbante C., Gambaro A. (2012) Levoglucosan as a specific marker of fire events in Greenland snow, *Tellus B*, 64, 18196.
114. Kerminen V., Virkkula M.A., Hillamo R., Wexler, A.S., Kulmala M. (2000) Secondary organics and atmospheric cloud condensation nuclei production, *J. Geophys. Res.* 105, 9255– 9264.
115. Khan M.F., Hirano K., Masunaga S. (2010) Quantifying the sources of hazardous elements of suspended particulate matter aerosol collected in Yokohama, Japan. *Atmos. Environ.* 44, 2646–2657.
116. Klemm R.J., Mason R.M., Heilig C.M., Neas L.M., Dockery D.W. (2000) Is daily mortality associated specifically with fine particles? Data reconstruction and replication of analyses, *J Air Waste Manage. Assoc.* 50, 1215–1222.

117. Koponen I.K., Asmi A., Keronen P., Puhto K., Kulmala M. (2001) Indoor air measurement campaign in Helsinki, Finland 1999 – The effect of outdoor air pollution on indoor air, *Atmospheric Environment* 35, 1465-1477.
118. Korte N.E., Fernando Q. (1991) A review of arsenic (III) in groundwater, *Crit. Rev. Environ. Control* 21, 1–39.
119. Kovacevic R., Jovasevic-Stojanovic M., Tasic V., Milosevic N., Petrovic N., Stankovic S., Matic-Besarabic S. (2010) Preliminary analysis of levels of arsenic and other metallic elements in PM₁₀ sampled near copper smelter Bor, (Serbia). *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly* 16, 269–279.
120. Kulshrestha A., Satsangi P.G., Masih J., Taneja A. (2009) Metal concentration of PM_{2.5} and PM₁₀ particles and seasonal variations in urban and rural environment of Agra, India, *Sci. Total. Environ.* 407 (24), 6196-204.
121. Lee D.S., Garland J.A. Fox A.A. (1994) Atmospheric concentrations of trace elements in urban area of the United Kingdom, *Atmospheric Environment* 28, 2691-2713.
122. Lee-Feldstein A. (1983) Arsenic and respiratory cancer in man: Follow-up of an occupational study. In: Lederer, W.H., Fensterheim, R.J. (Eds.), *Arsenic: industrial, biomedical, and environmental perspectives: proceedings of the Arsenic Symposium, Gaithersburg, Maryland*. Van Nostrand Reinhold, New York, 245– 265.
123. Lee J.H., Yoshida Y., Turpin B.J., Hopke P.K., Poirot P.J., Liou P.J., Oxley J.C. (2002) Identification of sources contributing to mid-atlantic regional aerosol. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 52, 1186–1205.
124. Lenschow P., Abraham H.J., Kutzner K., Lutz M., Preuß J.D., Reichenbacher W. (2001) Some ideas about the sources of PM₁₀, *Atmospheric Environment* 35 (1), 123–133.
125. Lewis A.S., Reid K.R., Pollock M.C., Campleman S.L. (2012) Speciated arsenic in air: Measurement methodology and risk assessment considerations. *J Air Waste Manage Assoc* 62, 2-17.
126. Levy J.I., Greco S.L., Spengler J.D. (2002) The importance of population susceptibility for air pollution risk assessment: A case study of power plants near Washington, DC, *Environmental Health Perspectives* 110, 1253–1260.

127. Li H., Guo B, Han M., Tian M., Zhang J. (2015) Particulate Matters Pollution Characteristic and the Correlation between PM (PM_{2.5}, PM₁₀) and Meteorological Factors during the Summer in Shijiazhuang, *Journal of Environmental Protection* 6, 457-463.
128. Lim J.M., Lee J.H., Moon J.H., Chung Y.S., Kim K.H. (2010) Source apportionment of PM₁₀ at a small industrial area using positive matrix factorization, *Atmospheric Research* 95, 88-100.
129. Lin, C.C., Chen, S.J., Huang, K.L., Hwang, W.I., Chang-Chien, G.P., and Lin, W.Y. (2005) Characteristics of metals in nano/ultrafine/fine/coarse particles collected beside a heavily trafficked road, *Environ. Sci. Technol.* 39, 8113-8122.
130. Lokalni ekološki plan Opštine Bor, LEAP, 2003.
131. Lokman L.H., Süren P., Alagha O., Karaca F. Tuncel G. (2008) Effect of Meteorological parameters on fine and coarse particulate matter mass concentration in a coal-mining area in Zonguldak, Turkey, *Journal of the Air Waste Management Association*, 58 (4), 543-552.
132. Lundström N.G., Englyst V., Gerhardsson L., Jin T., Nordberg G. (2006) Lung cancer development in primary smelter workers: a nested case-referent study, *J Occup Environ Med.* 48 (4), 376-380.
133. Lubin J.H., Pottern L.M., Stone B.J., Fraumeni Jr. J.F. (2000) Respiratory cancer on a cohort of copper smelter workers: results from more than 50 years of follow up, *Am. J. Epidemiol.*, 151, 554–565.
134. Lubin J.H., Moore L.E., Fraumeni Jr. J.F., Cantor K.P. (2008) Cantor Respiratory cancer and inhaled inorganic arsenic in copper smelters workers: a linear relationship with cumulative exposure that increases with concentration, *Environ. Health Perspec.* 116, 1661–1665.
135. Maenhaut W., Francois F., Cafmeyer J., Okunade O. (1996) Size-fractionated aerosol composition at Gent, Belgium. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 109–110, 476–481.
136. Majewski G., Kleniewska M., Brandyk A. (2011) Seasonal variation of particulate matter mass concentration and content of metals, *Polish J. of Environ. Stud.* 20 (2), 417-427.

137. Makra L., Borbely Kiss I., Koltay E., Chen Y. (2002) Enrichment of desert soil elements in Takla Makan dust aerosol. *Nuclear instruments and methods B* 189, 214-220.
138. Mandal B.K., Suzuki K.T. (2002) Arsenic round the world: a review, *Talanta*, 58, 201–235
139. Masters 1998, p 137
140. Masters, 1998, p 140
141. Marinković Joksims V. (1992) Prilog teorijskom i eksperimentalnom proučavanju ponašanja arsenovih jedinjenja u procesu prženja koncentrata bakra, magistarska teza, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu.
142. Marković D. (2002) Hemijski pregled, *O aerosolima* 43 (4), 78-82
143. Martin R., Dowling K., Pearce D., Sillitoe J., Florentine S. (2014) Health effects associated with inhalation of airborne arsenic arising from mining operations, *Geosciences* 3, 128-175.
144. Matschullat, J. (2000) Arsenic in the geosphere—A review. *Sci. Total Environ.* 249, 297–312.
145. Morawska L., He C., Hitchins J., Gilbert D., Parappukkaran S. (2001) The relationship between indoor and outdoor airborne particles in the residential environment, *Atmospheric Environment* 35, 3463-3473.
146. Motallebi N., Tran H., Croes B.E., Larsen L.C. Day-of-week patterns of particulate matter and its chemical components at selected sites in California, *J. Air Waste Manage. Assoc.* 53, 876–888.
147. Moya M., Ansari A.S., Pandis S.N. (2001) Partitioning of nitrate and ammonium between the gas and particulate phases during the 1997 IMADA-AVER study in Mexico City, *Atmos. Environ.*, 35 (10), 1791–1804.
148. Mozurkewich M. (1993) The dissociation-constant of ammonium-nitrate and its dependence on temperature, relative-humidity and particle-size. *Atmos. Environ. Part A Gen. Topics* 27 (2), 261–270.
149. Morales J., Romo C. (2008) Determinación de concentraciones de elementos livianos en aerosoles por emisión X inducida por deuterons, *Nucleotécnica* (1983) 3, 45-53.

150. Morata D., Polvé M., Valdés A., Belmar M., Dinator M., Silva M., Leiva M., Aigouy T., Morales J. (2008) Characterization of aerosol from Santiago, Chile, an integrated PIXE–SEM–EDX study, *Environ Geol.* 56, 81–95.
151. Moreno F., Gramsh E., Oyola P. (2010) Modification in the soil and traffic-related sources of particle matter between 1998 and 2007 in Santiago de Chile, *Journal of the Air and Waste Management association* 60, 1410-1421.
152. Moreno T., Oldroyd A., McDonald I., Gibbons W. (2007) Preferential fractionation of trace metals-metalloids into PM₁₀ resuspended from contaminated gold mine tailings at Rodalquilar, Spain. *Water Air Soil Pollut.* 179, 93–105.
153. Morishita M., Keeler G.J., Wagner J.G., Harkema J.R. (2006) Source identification of ambient PM_{2.5} during summer inhalation exposure studies in Detroit, MI. *Atmos. Environ.* 40, 3823–3834.
154. Najdenov I.M. (2013) Upravljanje procesima topljenja i rafinacije bakra u funkciji unapređenja energetske efikasnosti i ekonomske opravdanosti, doktorska disertacija TMF Univerzitet u Beogradu.
155. Na K., Cocker D.R. III (2009) Characterization and source identification of trace elements in PM_{2.5} from Mira Loma, Southern California, *Atmos. Res.* 93, 793–800.
156. Natusch D.F., Wallace J.R., *Science* 183 (1977) 202–204.
157. Nazaroff W.W. (2004) Indoor particle dynamics, *Indoor Air.* 14 (7), 175-183.
158. Nazaroff W.W., Alvarez-Cohen L. (2001) *Environmental Engineering Science*, ISBN: 978-0-471-14494-6.
159. Newhook R., Hirtle H., Byrne K., Meek E. M. (2003) Releases from copper smelters and refineries and zinc plants in Canada: human health exposure and risk characterization, *The Science of the Total Environment* 301, 23-41.
160. Nielsen T. (1988) The decay of benzo[a]pyrene and cyclopenteno[cd]pyrene in the atmosphere, *Atmospheric Environment* 22, 2249–2254.
161. Nikolić Dj., Milošević N., Mihajlović I., Živković Ž., Tasić V., Kovačević R., Petrović N. (2010) Multi-criteria analysis of air pollution with SO₂ and PM₁₀ in urban area around the copper smelter in Bor, Serbia, *Water Air Soil Pollut.* 206, 369-383.

162. Norris G., Young Pong S.N., Koenig J.Q., Larson T.V., Sheppard L., Stout J.W. (1999) An association between fine particles and asthma emergency department visits for children in Seattle, *Environmental Health Perspectives* 107, 489-493.
163. Oanh N.T.K. et al. (2006) Particulate air pollution in six Asian cities: Spatial and temporal distributions, and associated sources. *Atmos. Environ.* 40, 3367–3380.
164. Ortiz J., Préndez M. (1981) Pollution atmospherique, Le choix des elements utilisables ans la normalization des concentrations, *Pollution atmospherique*, 91, 231- 234.
165. Owen M.K., Ensor D.S., Sparks L.E. (1992) Airborne particles sizes and sources found in indoor air, *Atmospheric Environment* 26A, 2149-2162.
166. Ozkaynak H., Xue J., Spengler J., Wallace L., Pellizzari E., Jenkins P. (1996) Personal exposure to airborne particles and metals. Results from the Particle TEAM study in Riverside, California, *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* 6, 57-78.
167. Paatero P. (1999) The multi linear engine—a table-driven least squares program for solving multi linear problems, including the n-way parallel factor analysis model. *Journal of Computational and Graphical Statistics* 8 (4), 854–888.
168. Paatero P, Tapper U. (1994) Positive Matrix Factorization: a nonnegative factor model with optimal utilization of error estimates of data values, *Environmetrics*. 5, 111–126.
169. Paatero, P., Eberly, S., Brown, S. G., and Norris, G. A. (2014) Methods for estimating uncertainty in factor analytic solutions, *Atmos. Meas. Tech.* 7, 781-797.
170. Pakkanen T.A. (1996) Study of formation of coarse particle nitrate aerosol. *Atmos. Environ* 30, 2475-2482.
171. Pekey B., Bozkurt Z. B., Pekey H., Dogan G., Zarasiz A., Efe N., Tuncel G. (2010) Indoor/outdoor concentrations and elemental composition of PM₁₀/PM_{2.5} in urban/industrial areas of Kocaely City, Turkey, *Indoor Air* 20, 112-125.
172. Pey J., Querol X., Alastuey A., Rodriguez, S., Putaud J., VanDingenen R. (2009) Source apportionment of urban fine and ultra-fine particle number oncentration in a Western Mediterranean city, *Atmospheric Environment* 43, 4407- 4415.

173. Pinto S.S. McGill, C.M. (1953) Arsenic trioxide exposure in industry. *Industrial Medicine and Surgery* 22 (7), 281-287.
174. Polidori A., Cheung K. L., Arhami M., Delfino R. J., Schauer J. J., Sioutas C. (2009) Relationships between size-fractionated indoor and outdoor trace elements at four retirement communities in southern California, *Atmos. Chem. Phys.* 9, 4521–4536.
175. Polissar A.V., Hopke P.K., Poirot R.L. (2001) Atmospheric aerosol over Vermont: Chemical composition and sources, *Environ. Sci. Technol.* 35 (23), 4604-4621.
176. Polissar L., Lowry-Coble K., Kalman D.A., Hughes J.P., van Belle G., Covert D.S., Burbacher T.M., Bolgiano D., Mottet N.K. (1990) Pathways of human exposure to arsenic in a community surrounding a copper smelter. *Environ. Res.* 53, 29–47.
177. Prafi P., Zucchiati A., Lucarelli F., Mando P.A. (2000) Source apportionment near a steel plant in Genoa (Italy) by continuous aerosol sampling and PIXE analysis. *Atmospheric Environment* 34, 3149–3157.
178. Préndez M. (1993) Características de los contaminantes atmosféricos en: Contaminación atmosférica de Santiago, estado actual y soluciones.
179. Putaud J.P., Raes F., Van Dingenen R., Brüggemann E., Facchini M.C., Decesari S., Fuzzi S., Gehrig R., Hüglin C., Laj P., Lorbeer G., Maenhaut W., Mihalopoulos N., Müller K., Querol X., Rodriguez S., Schneider J., Spindler G., Ten Brink H., Tørseth K., Wiedensohler A. (2004) A European aerosol phenomenology - 2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmospheric Environment* 38, 2579-2595.
180. Putaud J.P., Van Dingenen R., Alastuey A., Bauer H., Birmili W., Cyrus J., Flentje H., Fuzzi S., Gehrig R., Hansson C. H., Harrison M. R., Hitenberger R., Hüglin C., Jones M. A., Kasper-Giebl A., Kiss G., Kousa A., Kuhlbusch A. J. T., Löshau G., Maenhaut W., Molnar A., Moreno T., Pekkanen J., Perrino C., Pitz M., Puxbaum H., Querol X., Rodriguez S., Salma I., Schwarz J., Smolik J., Schneider J., Spindler G., Ten Brink H., Tursic J., Viana M., Wiedensohler A., Raes F. (2010) A European aerosol phenomenology - 3: Physical and chemical

- characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe, *Atmospheric Environment* 44, 1308-1320.
181. Puxbaum H, Caseiro A, Sánchez-Ochoa A, Kasper-Giebl , Claeys M, Gelencsér A, Legrand M, Preunkert S, Pio C. (2007) Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background, *J. Geophys. Res.*, 112, D23S05.
 182. Rahn K.A. (1971) Sources of trace elements in aerosols - an approach to clean air. Ph.D. thesis, University of Michigan, Ann. Arbor.
 183. Rahn K.A. (1976) The chemical composition of the atmospheric aerosol. Technical report, Graduate School Oceanogr, Univ. Rhode Island.
 184. Reff A., Eberly S.I., Bhave P.V. (2007) Receptor modeling of ambient particulate matter data using positive matrix factorization, Review of existing methods, *J. Air Waste Manage.* 57, 146–154.
 185. Reichhardt T. (1995) Weighting the health risks of airborne particulates, *Environmental Sciences and Technology* 29, 360A-364A.
 186. Ren G.Y., Zhang L., Bian T., et al. (2015) Urbanization effect on change of daily temperature at Shijiazhuang weather station. *Chinese Journal Geophysics* 58 (2), 398-410.
 187. Republika Srbija, Ministarstvo životne sredine, rudarstva i prostornog planiranja, Godišnji izveštaj o stanju kvaliteta vazduha u Republici Srbiji 2010. godine, Beograd, 2011.
 188. Riley W.J., McKone T.E., Lai A.C.K, Nazaroff W.W. (2002) Indoor particulate matter of outdoor origin, importance of size-dependent removal mechanisms, *Environmental Science & Technology* 36, 200-207.
 189. Rodríguez S., Querol X., Alastuey A., Viana M., Alarcón M., Mantilla E., Ruiz C. (2004) Comparative PM₁₀–PM_{2.5} source contribution study at rural, urban and industrial sites during PM episodes in Eastern Spain, *Sci. Total Environ.* 328, 95–113.
 190. Romo-Kroger C., Morales J., Dinator M., Llona F., Eaton L.C. (1994) Heavy metals in the atmosphere coming from a copper smelter in Chile, *Atmospheric Environmental* 28 (4), 705-711.
 191. Roy P., Saha A. (2002) Metabolism and toxicity of arsenic: A human carcinogen, *Current Science* 82, 38-45.

192. Sánchez-Rodas D., Sánchez de la Campa M., de la Rosa Jesus A. D., Oliveira V., Gómez-Ariza J.L., Querol X., Alastuey A. (2007) Arsenic speciation of atmospheric particulate matter (PM₁₀) in an industrialized urban site in southwestern Spain, *Chemosphere* 66, 1485-1493.
193. Sanchez-Rodas D., Sanchez de la Campa A.M., Oliveira V., de la Rosa J. (2012) Health implications of the distribution of arsenic species in airborne particulate matter, *Journal of Inorganic Biochemistry* 108, 112–114.
194. Sanchez de la Campa A.M., de la Rosa J.D., Sanchez-Rodas D., Oliveira V., Alastuey A., Querol, X., Gomez-Ariza J.L. (2008) Arsenic speciation study of PM_{2.5} in an urban area near a copper smelter. *Atmos. Environ.* 42, 6487–6495.
195. Sánchez de la Campa A. M., de la Rosa J., González-Castanedo Y., Fernández-Camacho R., Alastuey A., Querol X., Stein A. F., Ramos J. L., Rodríguez S., García Orellana I., Nava S. (2011) Levels and chemical composition of PM in a city near a large Cu-smelter in Spain, *J. Environ. Monit.* 13, 1276-1287.
196. Salmon L., Atkins D.H.F., Fischer E.M.R., Healy C., Law D.V. (1978) Retrospective trend analysis of the content of U.K. air particulate material 1954-1974, *Sci. Total Envir.* 9, 161-200.
197. Schaumann F., Born P., Herbrich A., Knoch J., Pitz M. (2004) Metal-rich ambient particles PM_{2.5} cause airway inflammation in healthy subjects, *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 170, 898–903.
198. Schwartz J., Laden F., Zanobetti A. (2002) The concentration response relation between PM_{2.5} and daily deaths, *Environ. Health Perspect.* 110, 1025–1029.
199. Schwartz J., Dockery D.W., Neas L.M. (1996) Is daily mortality associated specifically with fine particles? *Journal of the Air & Waste Management Association.* 46, 927–939.
200. Senlin L., Longyi S., Minghong W., Zheng J., Xiaohui C. (2007) Chemical elements and their source apportionment of PM₁₀ in Beijing urban atmosphere, *Environ. Monit. Assess.* 133, 79-85.
201. SEPA, Godišnji izveštaj o stanju kvaliteta vazduha u Republici Srbiji 2010. godine, 2011.
202. Serbula, S.M.; Antonijevic, M.M.; Milosevic, N.M.; Milic, S.M.; Ilic, A.A. (2010) Concentrations of particulate matter and arsenic in Bor (Serbia), *J. Hazard. Mater.* 181, 43–51.

203. Serbula S. M., Kalinovic T. S., Kalinovic J. V. (2013) Exceedance of air quality standards resulting from pyro-metallurgical production of copper: a case study, Bor (Eastern Serbia), *Environmental earth sciences*, 68 (7), 1989-1998.
204. Shahid M.A.K., Awan M.S., Hussain K., Sabir R. (2013) Scanning and transmission electron microscopical and dynamical characterization of soot coated solid aerosols. *Peak Journal of Physical and Environmental Science Research*, 1, 1-11.
205. SOP MLD 055: Standard operating procedure for the determination of PM_{2.5} mass in ambient air by gravimetric analysis (2003).
206. SOP MLD 064: Standard operating procedures for analysis of anions and cations in PM_{2.5} speciation samples by ion chromatography, 2002.
207. SRPS EN 12341: 2008 Kvalitet vazduha – Određivanje frakcije PM₁₀ suspendovanih čestica – Referentna metoda i postupak ispitivanja na terenu radi demonstriranja ekvivalentnosti mernih metoda.
208. SRPS EN 14907:2008 Kvalitet vazduha ambijenta - Standardna gravimetrijska metoda za određivanje masene frakcije PM_{2.5} suspendovanih čestica.
209. SRPS EN 14212:2013/AC: 2015 Vazduh ambijenta — Standardna metoda za merenje koncentracije sumpor-dioksida ultraljubičastom fluorescencijom — Ispravka.
210. Stanojlović R. i dr. (1989) Pepee termoelektrane Bor, zagađivač ili korisna supstanca, *Čovek i životna sredina* 14 (4-5), 98-103.
211. Stevanović Z.O. (2013) Lužeje teških metala iz flotacione jalovine, Tehnički fakultet u Boru, Univerzitet u Beogradu.
212. Standard operating procedure for the determination of metals in ambient particulate matter analyzed by inductively coupled plasma/mass spectrometry (ICP/MS), 2005.
213. Suzuki K., Maeda K., Sasa Y., Okada A., Sakamoto K., Ozawa T. (1993) Application of PIXE to source identification of Kosa aerosol: analysis of desert soils in China. *Nuclear instruments and methods in physics research B* 75, 317-320.
214. Szidat, S., Jenk, T.M., Gäggeler, H.W., Synal, H.H., Fisseha, R., Baltensperger, U., Kalberer, M., Samburova, V., Reimann, S., Kasper-Giebl, A., Hajdas, I. (2004) Radiocarbon (¹⁴C)-deduced biogenic and anthropogenic contributions to

- organic carbon (OC) of urban aerosols from Zurich, Switzerland, *Atmospheric Environment* 38, 4035–4044.
215. Tasić V., Kovačević R., Milošević N. (2013) Investigating the impacts of winds on SO₂ concentrations in Bor, Serbia, *Journal of Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems* 1 (2), 141-151.
 216. Tasić V., Milošević N., Kovačević R., Petrović N. (2010) Analysis of air pollution caused by particle matter emission from the copper smelter complex Bor (Serbia), *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly* 16 (3), 219-228.
 217. Tasić V., Milošević N., Kovačević R., Jovašević-Stojanović M., Dimitrijević M. (2012a) Indicative levels of PM in the ambient air in the surrounding villages of the Copper smelter Complex Bor, (Serbia), *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly* 18 (4) 643–652.
 218. Tasić V., Jovašević-Stojanović M., Vardoulakis S., Milošević N., Kovačević R., Petrović J. (2012b) Comparative assessment of the real-time particle monitor against the reference gravimetric method for PM₁₀ and PM_{2.5} in the indoor air, *Atmospheric Environment* 54, 358-364.
 219. Tasić V., Maluckov B., Apostolovski-Trujić T., Kovačević R., Živković M., Lazović I. (2015) Particulate matter concentration (PM₁₀ and PM_{2.5}) in naturally ventilated offices in Bor, (Serbia), *Facta Universitatis Series: Working and Living Environmental Protection* 12 (3), 279 – 287.
 220. Thurston, G.D., Spengler, J.D. (1985) A quantitative assessment of source contribution to inhalable particulate matter pollution in Metropolitan Boston, *Atmospheric Environment* 19, 9–25.
 221. Tolbert, P., Mulholland, J., MacIntosh, D., Xu, F., Daniels, D., Devine, O., Carlin, B., Klein, M., Dorley, J., Butler, A., Nordenberg, D., Frumkin, H., Ryan, P.B., White, M. (2000) Air pollution and pediatric emergency room visits for asthma in Atlanta, *American Journal of Epidemiology* 151, 798-810.
 222. Tolocka, M. P., Lake D. A., Johnston M. V., Wexler A. S. (2004) Ultrafine nitrate particle events in Baltimore observed by real-time single particle mass spectrometry, *Atmos. Environ.* 38 (20), 3215–3223.
 223. Uberoi, Shadman (1991) *Environmental Aspects of Trace Elements in Coal* edited by D.J. Swaine, F. Goodarzi.

224. Uredba o uslovima za monitoring i zahtevima kvaliteta vazduha, "Sl. glasnik RS", br, 11/2010, 75/2010 i 63/2013.
225. U.S. EPA. (2005) Guidelines for Carcinogen Risk Assessment. 70 FR 17765-17817.
226. U.S. EPA. (2006) Guidelines for Guideline for Reporting of Daily Air Quality – Air Quality Index (AQI), EPA-454/B-06-001.
227. U.S. Environmental Protection Agency. Exposure Factors Handbook, EPA/600/P- 95/002Fa. August 1997.
228. US-EPA, 1987. Protocol for applying and validating the CMB model (ed. Office for Air Quality Planning and Standards).
229. U.S. Department of health and human services, Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Toxicological profile for arsenic, Atlanta, GA, 2007.
230. Utaunomiya S., Jensen K., Keeler G.J., Ewing R.C. (2004) Direct identification of trace elements in fine and ultrafine particles in the Detroit urban atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 38 (8), 2289-2297.
231. Valdés A. (2011) Minéralogie et géochimie du matériel particulaire respirable (PM₁₀ at PM_{2.5}) présent dans l'air de Santiago, Chili, contribution à sa caractérisation et l'identification de ses sources. Université Toulouse III – Paul Sabatier.
232. Valko M., Morris H., Cronin M.T. (2005) Metals, toxicity and oxidative stress, *Curr. Med. Chem.* 12 (10), 1161–1208.
233. Van Dingenen R., Raes F., Putaud J.P., Baltensperger U., Charron A., Facchini M.C., Decesari S., Fuzzi S., Gehrig R., Hansson H.C., Harisson M. Roy, Hüglin C., Jones M. Alan, Laj P., Lorbeer G., Maenhaut W., Palmgren F., Querol X., Rodriguez S., Schneider J., Ten Brink H., Tunved P., Torseth K., Wehner B., Weingartner E., Wiedensohler A., Wåhlin P. (2004) A European aerosol phenomenology - 1: physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmospheric Environment* 38, 2561-2577.
234. Varrica D., Bardelli F., Dongarrà G., Tamburo E. (2013) Speciation of Sb in airborne particulate matter, vehicle brake linings, and brake pad wear residues, *Atmospheric Environment*, 64, 18–24.

235. Wåhlin P. (2003) COPREM—a multivariate receptor model with a physical approach, *Atmospheric Environment* 37, 4861–4867.
236. Wang, X., Bi, X., Sheng, G., Fu J. (2006) Hospital indoor PM₁₀/PM_{2.5} and associated trace elements in Guangzhou, China, *Sci. Total Environ.* 366, 124–135.
237. Wallace L. (1996) Indoor particles: A review, *Journal of the Air Waste Management Association* 46, 98-126.
238. Watson G.J., Chow C.J. (2001) Source characterization of major emission sources in the Imperial and Mexicali Valleys along the US/Mexico border. *The Science of the Total Environment* 276, 33–47.
239. Watson J.G., Chow J.C., Mathai C.V. (1989) Receptor models in air resources management: A summary of the APCA International Specialty Conference. *J. Air Pollut. Control Assoc.* 39 (4), 419–426.
240. Weckwerth G. (2001) Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany), *Atmospheric Environment* 35 5525–5536.
241. Winchester J W. (1967) Fine and coarse aerosol composition from a rural area in north China, *Atmospheric Environment* 15 (6), 933-937.
242. Whitby K.T. (1975) Modeling of atmospheric aerosol particle size distributions. Particle Technology Laboratory. Environmental Division, Mechanical Engineering Department, University of Minnesota.
243. World Health Organization (WHO) (1981) Arsenic. Geneva, World Health Organization, 1981 (Environmental Health Criteria, No. 18).
244. WHO (2000) Air quality guidelines for Europe. WHO Regional Office for Europe Copenhagen.
245. World Health Organization (WHO) (2001) Arsenic and arsenic compounds: Second edition (International programme on chemical safety, environmental health criteria, 224), Geneva, Switzerland, WHO.
246. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc224.htm>
247. www3.epa.gov
248. www.webelements.com
249. Yadav R., Sahu L.K., Nisar S., Jaaffrey A., Beig G. (2014) Temporal Variation of Particulate matter (PM) and potential sources at an urban site of Udaipur in Western India, *Aerosol and Air Quality Research* 14, 1613–1629.

250. Yli-Tuomi T., Hopke P.K., Paatero P., Basunia M.S., Landsberger S., Viisanen Y., Paatero J. (2003) Atmospheric aerosol over Finnish Arctic: source analysis by the multilinear engine and the potential source contribution function, *Atmos. Environ.* 37, 4381–4392.
251. Yoshikawa M., Aoki K., Ebine N., Kusunoki M., Okamoto A. (2008) Correlation between the arsenic concentrations in the air and the SMR of lung cancer, *Environ. Health Prev. Med.* 13, 207–218.
252. Yuan H., Zhuang G., Li J., Wang Z., Li J. (2008) Mixing of mineral with pollution in dust season in Beijing: Revealed by source apportionment study, *Atmospheric Environment* 42, 2141–2157.
253. Zhang X., Gong S., Shen Z., Mei F., Xi X., Liu L., Zhou Z., Wang D., Wang Y., Cheng Y. (2003) Characterization of soil dust aerosol in China and its transport and distribution during 2001 ACE Asia: 1 Network observation. *Journal of geophysical research* 108, 4261-4274.

BIOGRAFIJA

Kandidat, **mr Renata Kovačević**, rođena je 30.09.1970. u Boru. Diplomirala je na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu januara 1996. godine odsek hemija na smeru opšte hemije. Stekla je zvanje diplomirani hemičar opšte hemije. Januara 2009. god. je magistrirala na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu i stekla zvanje magistra hemijskih nauka. Zaposlena je u Institutu za rudarstvo i metalurgiju u Boru od 02.09.1996. god.

PREGLED NAUČNOG I STRUČNOG RADA

Kandidat, **mr Renata Kovačević, dipl. hem.** je tokom rada u Institutu objavila i saopštila navedene radove:

- *Radovi u međunarodnim časopisima*

M21

1. Tasić Viša, Jovašević-Stojanović Milena, Vardoulakis Sotiris, Milošević Novica, **Kovačević Renata**, Petrović Jelena, *Comparative assessment of the real-time particle monitor against the reference gravimetric method for PM₁₀ and PM_{2.5} in the indoor air*, *Atmospheric Environment*, Vol. 54, July 2012, pp. 358-364 ISSN 1352-2310 (JCR, impakt faktor 3.110 u 2012 - **M21**, kategorija Environmental Sciences (37/210) и Meteorology&Atmospheric Sciences (17/74))

<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.02.030>

2. Mutic Jelena J Manojlovic Dragan D **Kovacevic Renata M** Trifunovic Jelena J Amaizah Naser Ramdan Ignjatovic Ljubisa M, *Feasibility of the internal standardization in direct determination of arsenic in wine samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*, *Microchemical journal*, Vol. 98, No. 1, pp. 11-14, 2011, JCR, impakt faktor 3.048 u 2011 - **M21**, kategorija Chemistry, Analytical (17/73)

M22

1. Dj.Nikolić, N.Milošević, I.Mihajlović, Ž.Živković, V.Tasić, **R.Kovačević** and N.Petrović, *Multi-criteria Analysis of Air Pollution with SO₂ and PM₁₀ in Urban Area Around the Copper Smelter in Bor, Serbia*, Water Air and Soil Pollution, Vol.206. pp.369-383, 2010, ISSN 0049-6979 (Print) 1573-2932 (Online), DOI:10.1007/s11270-009-0113-x (JCR, impakt faktor 1.765 u 2010 - **M22**, kategorija Environmental Sciences (83/193))
<http://dx.doi.org/10.1007/s11270-009-0113-x>
2. Serbula Snezana M Miljkovic Dusanka Dj **Kovacevic Renata M** Ilic Ana A , *Assessment of airborne heavy metal pollution using plant parts and topsoil*, Ecotoxicology and environmental safety, Vol. 76 br. 1, pp. 209-214, 2012, JCR, impakt faktor 2.203 u 2012 - **M22**, kategorija Environmental Sciences (79/210)

M23

1. Tasić Viša, Milošević Novica, **Kovačević Renata**, Petrović Nevenka, *Analysis of air pollution caused by particle matter emission from the copper smelter complex Bor (Serbia)*, Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly, 16 (3) 219-228 (2010) (**M23**, impakt faktor za 2010 iznosi 0.58, Chemical Engineering)
<http://www.doiserbia.nb.rs/Article.aspx?ID=1451-93721000011T#>
2. **Kovačević Renata**, Jovašević-Stojanović Milena, Tasić Viša, Milošević Novica, Petrović Nevenka, Stanković Suzana, Matić-Besarabić Snežana, *Preliminary Analysis of Levels of Arsenic and Other Metallic Elements in PM₁₀ Sampled Near Copper Smelter Bor (SERBIA)*, Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly, 16 (3) 269-279 (2010) (**M23**, impakt faktor za 2010 iznosi 0.58, Chemical Engineering)
<http://www.doiserbia.nb.rs/Article.aspx?ID=1451-93721000049K>

3. Tasić Viša, Milošević Novica, **Kovačević Renata**, Jovašević-Stojanović Milena, Dimitrijević Mile, *Indicative Levels of PM in The Ambient Air in The Surrounding Villages of The Copper Smelter Complex Bor, Serbia*, Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly, 18 (4) 643-652 (2012) (**M23**, impakt faktor za 2011 iznosi 0.61, Chemical Engineering)
<http://www.doiserbia.nb.rs/img/doi/1451-9372/2012/1451-93721200109T.pdf>
4. **Kovačević Renata**, Tasić Viša, Živković Marija, Živković Nenad, Đorđević Amelija, Manojlović Dragan, Jovašević-Stojanović Milena, *Mass Concentrations and Indoor-Outdoor Relationships of PM in Selected Educational Buildings in Niš, Serbia*, Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly, 21 (1/II) 149-158 (2015) (**M23**, impakt faktor za 2013 iznosi 0.659, Chemical Engineering)
DOI:10.2298/CICEQ140207013K,
<http://www.ache.org.rs/CICEQ/2015/No1/No01-II.html>
5. Nikolic Djordje Milosevic Novica M Zivkovic Zivan D Mihajlovic Ivan N **Kovacevic Renata M** Petrovic Nevenka B, *Multi-criteria analysis of soil pollution by heavy metals in the vicinity of the Copper Smelting Plant in Bor (Serbia)*, Journal of the Serbian chemical society, Vol. 76 No 4, 99 625-641, 2011, JCR, impakt faktor 0.786 u 2010 - **M23**, kategorija Chemistry, Multidisciplinary (91/147)

- *Radovi u nacionalnim časopisima*

M51

1. Tasić, V., **Kovačević, R.**, Milošević, N., *Investigating the Impacts of Winds on SO₂ Concentrations in Bor, Serbia*, J. sustain. dev. energy water environ. syst., 1(2), pp 141-151, 2013, DOI: <http://dx.doi.org/10.13044/j.sdewes.2013.01.0010>

2. Viša Tasić, Tatjana Apostolovski - Trujić, **Renata Kovačević**, Mirjana Šteharik, Suzana Stanković, 2014, *What is Air Quality Plan?*, Chemical Engineering Transactions - Special Issue SDEWES2013, 42, pp.97-102, ISBN 978-88-95608-33-4; ISSN 2283-9216 DOI:10.3303/CET1442017
3. Viša Tasić, Biljana Maluckov, **Renata Kovačević**, Tatjana Apostolovski - Trujić, Mirjana Šteharik, Suzana Stanković, 2014, *Analysis of SO₂ Concentrations in the Urban Areas near Copper Mining and Smelting Complex Bor, Serbia*, Chemical Engineering Transactions - Special Issue SDEWES2013, 42, pp.103-108, ISBN 978-88-95608-33-4; ISSN 2283-9216 DOI: 10.3303/CET1442018
4. Viša Tasić, **Renata Kovačević**, M.Jovašević-Stojanović, Tatjana Apostolovski - Trujić, Mirjana Šteharik, Suzana Stanković, 2015, *Analiza suspendovanih čestica PM₁₀ u gimnaziji 'Bora Stanković' u Boru*, Bakar, Broj 1, Vol. 40, str. 63-74, 2015., ISSN 0351-0212

M52

1. V.Tasić, B.Maluckov, T.Apostolovski-Trujić, R.Kovačević, M.Živković, I.Lazović, *Particulate Matter (PM₁₀ and PM_{2.5}) Concentrations in Naturally Ventilated Offices in Bor, Serbia*, Facta Universitatis, Series: Working and Living Environmental Protection, Vol. xx. No.xx., 2015, pp. xx-xx.

- *Saopštenja na međunarodnim skupovima*

M33

1. V.Tasić, N.Milošević, **R.Kovacević**, N. Petrović, A Contribution to Analyses of Air Pollution Caused by Particulate Matter in Bor (Serbia), WeBIOPATR project 2. Workshoop, Proceedings of Papers, 31.8.-2.9.2009, Mokra Gora,

- Serbia, pp.26-31., ISBN: 978-82-425-2130-9 (printed) ISBN: 978-82-425-2131-6 (electronic)
2. V.Tasić, **R.Kovačević**, N.Milošević, *Particulate Matter (PM) Indoor-Outdoor Relationships in Buildings in Bor, Serbia*, CD Proceedings of 6th. International Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems, 25. - 29.9.2011. Dubrovnik, Croatia, ISBN 978-953-7738-13-6
 3. V.Tasić, M.Jovšević-Stojanović, **R.Kovačević**, N.Milošević, *Comparison of the Grimm EDM 180 with Reference Gravimetric Method for PM₁₀ Measurements in Ambient Air*, Proceedings of 43. International October Conference on Mining and Metallurgy, 13.10.-15.10.2011, Kladovo, Serbia, pp.582-585, ISBN: 987-86-80987-87-3 (printed)
 4. V.Tasić, B.Maluckov, **R.Kovačević**, M.Jovašević-Stojanović, M.Živković, *Field Comparison of Continuous Particulate Matter Monitors for Measurement of Ambient Aerosols*, Proceedings of XX International Scientific and Professional Meeting Ecological Truth, Eco-Ist'12, 30.05.-02.06.2012, Zaječar, Serbia, pp.386-391, ISBN: 978-86-80987-98-9 (printed)
 5. V.Tasić, **R.Kovačević**, N.Milošević, *Investigating the Impacts of Winds on SO₂ Concentrations in Bor, Serbia*, CD Proceedings of 7th. International Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems, 1.7. - 6.7.2012. Ohrid, FYR Macedonia, pp. 0062-1/0062-10, ISSN 1847-7178 (CD)
 6. V.Tasić, B.Maluckov, **R.Kovačević**, M.Jovašević-Stojanović, M.Zivković, *Indoor/Outdoor Levels and Chemical Composition of PM₁₀ at a Residential Environment in Bor, Serbia*, Proceedings of XXI International Scientific and Professional Meeting Ecological Truth, Eco-Ist'13, 04.06.-07.06.2013, Bor Lake, Bor, Serbia, pp.442-447, ISBN: 978-86-6305-007 (printed)

7. V.Tasić, **R.Kovačević**, T.Apostolovski-Trujić, N.Milošević, *Air Quality Plan for the Bor Agglomeration, Serbia*, Digital Proceedings of 8th. International Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems, 22. - 27.9.2013. Dubrovnik, Croatia, pp. 450/1-450/12, ISSN 1847-7178
8. V.Tasić, **R.Kovačević**, T.Apostolovski-Trujić, N.Milošević, *Spatial and Temporal Variations of SO₂ in the Urban Areas near Copper Smelter Complex Bor, Serbia*, Digital Proceedings of 8th. International Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems, 22. - 27.9.2013. Dubrovnik, Croatia, pp. 1031/1-1031/16, ISSN 1847-7178
9. V.Tasić, **R.Kovačević**, M. Živković, Nenad Živković, Amelija Đorđević, *Assessment of PM Levels and Indoor-Outdoor Relationships of PM₁₀ and PM_{2.5} in the Selected Primary School in Niš, Serbia*, Proceedings from the 4th International WeBIOPATR Workshop&Conference Particulate Matter: Research and Management WeBIOPATR2013, 02.10.-04.10.2013, Belgrade, Serbia, pp. 113-116, ISBN: 978-86-83069-40-8
10. V.Tasić, **R.Kovačević**, B. Maluckov, *Preliminary Measurements of PM₁₀ in Apartments in Bor, Serbia*, Proceedings from the 4th International WeBIOPATR Workshop&Conference Particulate Matter: Research and Management WeBIOPATR2013, 02.10.-04.10.2013, Belgrade, Serbia, pp. 117-120, ISBN: 978-86-83069-40-8
11. Sandra Filipović, Jelena Stanković, **Renata Kovačević**, The design of the pump station for wastes in order to enlarge the capacity of the mine „Veliki Krivelj“, 45th International October Conference on Mining and Metallurgy, 16.10. - 19.10.2013, Bor Lake, Serbia
12. V.Tasić, **R.Kovačević**, M.Jovašević-Stojanović, M.Živković, I.Lazović, *Real-Time Measurements of Particulate Matter (PM₁₀) in the Indoor Environment –*

Comparison of the Results, Proceedings of the 46th International October Conference on Mining and Metallurgy, 01.10.-04.10.2014, Bor Lake, Bor, Serbia, pp. 557-560. ISBN: (978-86-6305-026-6)

13. Lj. Avramović , R.Jonović , M Bugarin, Z. Stevanović, V.Gardić, S. Stanković and **R.Kovačević**, *Purification of Waste Water Generated in the RTB Bor*, International Conference on Innovative Technologies IN-TECH 2011 Bratislava, Slovakia, 30-32.
14. Radmila Markovic, Ljubisa Obradović, Jasmina Stevanović, Gordana Slavkovic, **Renata Kovačević**, Management of Drainage Water from Copper Flotation Tailing in Order to Protect the Bor River, Procideengs of XV Balkan Mineral Processing Congress, Sozopol, Bulgaria, Volume II June 12-16, 2013, Departament of Mineral Processing and Recycling, University of Mining and Geology "St.Ivan Rilski"-Sofia, Bulgaria p 1016-1018, ISBN 978-954-353-218-6
15. Mišić Ljubiša, **Kovačević Renata**, Gardić Vojka, Marković Radmila, Petrović Jelena, Leaching process of platinum metals from spent autocatalysts, 17th International Research/Expert Conference "Trends in the Development of Machinery and Associated Technology" TMT 2013, Istanbul, Turkey, 10-11 September 2013.
16. Jelena N Stanković, Sandra Filipović, Radmilo Rajković, Ljubiša Obradović, Vladan Marinković, **Renata Kovačević**, Risk and reliability analysis of slope stability-deterministic and probabilistic method, 17th International Research/Expert Conference "Trends in the development of machinery and associated technology" TMT 2013, Istanbul, Turkey, 10-11 September 2013

1. **R.Kovacević**, N. Petrović, N.Milošević, V.Tasić, S.Stanković, *Chemical Composition of PM₁₀ in Bor* WeBIOPATR project 2. Workshop, Proceedings of Papers, 31.8.-2.9.2009, Mokra Gora, Serbia, pp.139, ISBN: 978-82-425-2130-9 (printed) ISBN: 978-82-425-2131-6 (electronic)
2. V.Tasić, **R.Kovačević**, N.Milošević, *Particulate Matter (PM) Indoor-Outdoor Relationships in Buildings in Bor, Serbia*, Book of Abstracts of 6th. International Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems, 25. - 29.9.2011. Dubrovnik, Croatia, pp. 288, ISBN 978-953-7738-12-9 (printed)
3. V.Tasić, N.Milošević, **R.Kovacević**, M.Jovšević-Stojanović, *Levels of PM in Ambient Air of Surrounding Villages in the Vicinity of the Copper Smelter Plant in Bor, Serbia*, The 3rd International WeBIOPATR Workshop & Conference Particulate Matter: Research and Management WeBIOPATR2011 Abstracts of Keynote Invited Lectures and Contributed Papers, 15.11.-17.11.2011, Belgrade, Serbia, pp. 28, ISBN: 978-86-83069-36-1
4. V.Tasić, **R.Kovacević**, M.Jovašević-Stojanović, N.Živković, A.Đorđević, N.Milošević, *Preliminary Assessment of Seasonal Variation of PM₁₀ and PM_{2.5} in Niš Urban Area, Serbia*, The 3rd International WeBIOPATR Workshop Particulate Matter: Research and Management WeBIOPATR2011 Abstracts of Keynote Invited Lectures and Contributed Papers, 15.11.-17.11.2011, Belgrade, Serbia, pp. 31, ISBN: 978-86-83069-36-1
5. **R.Kovacević**, V.Tasić, M.Jovašević-Stojanović, N.Milošević, N.Petrović, J.N.Petrović, *Indoor and Outdoor PM Concentrations at a Kindergarten in the Vicinity of Industrial Area of Bor, Serbia*, The 3rd International WeBIOPATR Workshop Particulate Matter: Research and Management WeBIOPATR2011

Abstracts of Keynote Invited Lectures and Contributed Papers, 15.11.-17.11.2011, Belgrade, Serbia, pp. 29, ISBN: 978-86-83069-36-1

6. Milena Jovašević-Stojanović, Viša Tasić, **Renata Kovačević**, Novica Milošević, Nenad Živković, Amelija Đorđević, *A Comparison of Indoor and Outdoor PM₁₀ And PM_{2.5} Concentrations Collected During Seasonal Campaigns in Urban Area of Niš and Bor, Serbia, Days of Preventive Medicine, XLVI International Congress, Book of Abstracts, pp.50, 25-29.9.2012., Niš, Serbia*
7. M.Živković, V.Tasić, M.Jovašević-Sojanović, **R.Kovačević**, *PM Levels in Selected Urban Microenvironments Near the Copper Smelter Complex, Bor, Serbia, Conference of ISEE, ISES and ISIAQ, Basel, Switzerland, 19 – 23 August 2013.*
8. **R.Kovacević**, M.Jovašević-Stojanović, V.Tasić, A.Cvetković, D.Manojlović, *Chemical Characterisation of Resprable Particulate Matter in Ambient Air of the Town of Bor, The 4rd International WeBIOPATR Workshop&Conference Particulate Matter: Research and Management WeBIOPATR2013 Abstracts of Keynote Invited Lectures and Contributed Papers, 02.10.-04.10.2013, Belgrade, Serbia, pp. 44, ISBN: 978-86-83069-39-2*
9. **R.Kovacević**, V.Tasić, T.Apostolovski-Trujić, *TSP Levels and Elemental Content (Pb, Cd, Ni, As) of TSP in Urban-Industrial Area of Bor, Serbia, The 4rd International WeBIOPATR Workshop&Conference Particulate Matter: Research and Management WeBIOPATR2013 Abstracts of Keynote Invited Lectures and Contributed Papers, 02.10.-04.10.2013, Belgrade, Serbia, pp. 60, ISBN: 978-86-83069-39-2*
10. V.Tasić, **R.Kovacević**, M.Jovašević-Stojanović, M.Živković, T.Apostolovski-Trujić, *Monitoring of Particulate Matter in Naturally Ventilated Offices in Bor, Serbia, Workshop: Improving the system of monitoring and assesment of long-term population exposure to environmental pollutants, University of Niš, Faculty*

of occupational safety, 17.09.-18.09.2014, Niš, Serbia, CD Book of Abstracts, pp. 33

11. V.Tasić, **R.Kovacević**, T.Apostolovski-Trujić, M. Živković, I.Lazović, *The Assessment of PM Levels in the Town Library in Bor, Serbia*, The 5th International WeBIOPATR Workshop&Conference Particulate Matter: Research and Management WeBIOPATR2015 Abstracts of Keynote Invited Lectures and Contributed Papers, 14.10.-16.10.2015, Belgrade, Serbia, pp. 72, ISBN: 978-86-83069-42-2
12. V.Tasić, B.Maluckov, **R.Kovacević**, T.Apostolovski-Trujić, I.Lazović, M. Živković, *The Influence of Human Activities on PM Levels in the Apartments in Bor, Serbia*, The 5th International WeBIOPATR Workshop&Conference Particulate Matter: Research and Management WeBIOPATR2015 Abstracts of Keynote Invited Lectures and Contributed Papers, 14.10.-16.10.2015, Belgrade, Serbia, pp. 70, ISBN: 978-86-83069-42-2
13. **R.Kovacević**, V.Tasić, M.Jovašević-Stojanović, *Assessment of Public Health Risk Associated With Atmospheric Exposure to Particulate Matter in the Vicinity of RTB BOR Copper Smelter Complex*, The 5th International WeBIOPATR Workshop&Conference Particulate Matter: Research and Management WeBIOPATR2015 Abstracts of Keynote Invited Lectures and Contributed Papers, 14.10.-16.10.2015, Belgrade, Serbia, pp. 29, ISBN: 978-86-83069-42-2
14. V.Tasić, **R. Kovačević**, M. Živković, N. Živković, A. Đorđević, M. Jovašević – Stojanović, *PM Levels And I/O Ratios of PM in the School Located in the Niš City Center, Serbia*, COST Action TD1105 EuNetAir, *Air Quality Monitoring and Calibration: Horizons in Sensing Technologies, Methods and Modelling*, 2nd EuNetAir Air Quality Joint-Exercise Intercomparison, Belgrade (Serbia), 13-14 October 2015, Booklet of Abstracts (pdf)
http://www.eunetair.it/cost/meetings/docBelgrade/BOOKLET_Belgrade_EuNetAir-Meeting.pdf

M63

1. V.Tasić, D. Milivojević, N.Milošević, **R. Kovačević**, N.Petrović, *The Characterisation of Respirable Particles in Bor*, Scientific-Professional Conference with International Participation: Modern Technologies for Cities' Sustainable Development, Collection of papers, pp. 291-300. Banja Luka, 14-15. November 2008. ISBN 978-99938-846-1-3

Tehnička rešenja

M82

1. mr Radmila Marković, dipl.ing.teh., dr Jasmina Stevanović, dipl.ing.teh., Radojka Jonović, dipl.ing.teh., Ljiljana Avramović, dipl.ing.teh., dr Mile Dimitrijević, dipl.ing.teh., mr **Renata Kovačević**, dipl.hem., Vojka Gardić, dipl.ing.teh., *Izdvajanje bakra iz otpadnih sumporno-kiselih rastvora elektrolitičkom rafinacijom bakarnih anoda nestandardnog hemijskog sastava*, 2013

M86

1. Radionica "Školske i predškolske ustanove u Srbiji juče, danas i sutra: Kvalitet vazduh, energetska efikasnost i zdravstveni efekti kod dece", 20.10.2011, Institut Vinča, Beograd, V. Tasić, **R.Kovačević**, M.Jovašević Stojanović, A.Cvetković, N.Milošević, S. Matić-Besarabić - Zagađenje respirabilnim česticama u spoljašnjoj sredini i unutrašnjem prostoru na primeru obdaništa u Boru.

M87

- Učešće na projektima MNTR

1. Evidencioni broj projekta – TR 42008

Unapređenje energetske karakteristika i kvaliteta unutrašnjeg prostora u zgradama obrazovnih ustanova u Srbiji sa uticajem na zdravlje - rukovodilac: *dr Žarko Stevanović*, vreme trajanja: 2011 – 2016. god.

2. Evidencioni broj projekta – TR 42008 37001

Uticaj rudarskih otpada iz RTB-a Bor na zagađenje vodotokova sa predlogom mera i postupaka za smanjenje štetnog dejstva na životnu sredinu - rukovodilac: *dr Mile Bugarin, dipl. ing. geol.*, vreme trajanja: 2011 – 2016. god.

3. Evidencioni broj projekta – 600-00-00557/2013-09/07

Comparison of air pollution levels and exposure assessment in selected public buildings and spaces in China and Serbia – bilateralni projekat između Srbije i NR Kine – vreme trajanja 2013-2015

4. Evidencioni broj projekta – CCI 2007CB16IPO006-2009-1-24

Bulgaria – Serbia IPA Cross-border Programme - Selenium as an essential natural microelement for the human health protection

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а _____ Renata M. Kovačević _____

број уписа _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Sadržaj i sastav respirabilnih čestica u urbanoj sredini grada Bora

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 09.06.2016.



Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Renata M. Kovačević

Број уписа _____

Студијски програм Doktor hemije

Наслов рада Sadržaj i sastav respirabilnih čestica u urbanoj sredini grada Bora

Ментор dr Dragan Manojlović

Ментор dr Milena Jovašević-Stojanović

Потписани _____

Потписани _____

изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 09. 06. 2016,

Renata Kovačević

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Sadržaj i sastav respirabilnih čestica u urbanoj sredini grada Bora

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

У Београду, 09.06.2016.

Потпис докторанда

Јелена Јовановић

1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.