

UNIVERZITET U BEOGRADU
HEMIJSKI FAKULTET

Marija M. Živković

**SADRŽAJ I SASTAV UNUTRAŠNJEG I
SPOLJAŠNJEG AEROZAGAĐENJA U
ŠKOLSKIM SREDINAMA U SRBIJI**

Doktorska disertacija

Beograd, 2023.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF CHEMISTRY

Marija M. Živković

**CONTENT AND COMPOSITION OF
INDOOR AND OUTDOOR AIR POLLUTION
IN SCHOOL ENVIRONMENTS IN SERBIA**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2023.

MENTORI:

dr Dragan Manojlović, redovni profesor Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu

dr Milena Jovašević-Stojanović, naučna savetnica u penziji

ČLANOVI KOMISIJE:

dr Goran Roglić, redovni profesor Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu

dr Konstantin Ilijević, docent Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu

dr Maja Jovanović, naučna saradnica Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, Instituta od nacionalnog značaja za republiku Srbiju

Datum odbrane:

ZAHVALNICA

Ova disertacija je urađena u okviru projekata: SINPHONIE (Schools Indoor Pollution and Health Observatory Network in Europe, SANCO/2009/C4/04, 2011-2012, rukovodilac projekta: Eva Csobod, Regionalni centar za zaštitu životne sredine, Mađarska), III42008 (Ocena energetske karakteristike i kvaliteta unutrašnjeg prostora u zgradama obrazovnih ustanova u Srbiji sa posledicama na zdravlje, 2011-2019, rukovodilac projekta: dr Žarko Stevanović, Institut Vinča, Srbija) i VIDIS (H2020 „Virtual centre for distributed atmospheric sensing for reduction of pollution pressures“, 2020-2024, GA952433, rukovodilac projekta: dr Milena Jovašević-Stojanović, Institut Vinča, Srbija)

Mentoru dr Draganu Manojloviću dugujem veliku zahvalnost na pruženim savetima i velikoj podršci posebno tokom završne faze ove disertacije.

Neizmernu zahvalnost dugujem mentorki dr Mileni Jovašević-Stojanović, pre svega što me je zainteresovala za oblast aerozagađenja i ukazala na njen značaj, prenela dragoceno znanje i iskustvo i davala veliku podršku tokom svih ovih godina zajedničke saradnje. Zahvaljujem joj na korisnim životnim savetima, usmeravanju i velikom razumevanju tokom cele faze izrade ove disertacije.

Svom profesoru i bivšem mentoru dr Ivanu Gržetiću, dugujem veliku zahvalnost na podršci i korisnim komentarima tokom početnih faza izrade ove disertacije.

Veliku zahvalnost dugujem dr Anki Cvetković, na prenesenom znanju i velikoj pomoći tokom hemijskih analiza policikličnih aromatičnih ugljovodonika.

Takođe, dugujem zahvalnost kolegi dr Branislavu Nastasijeviću, na pomoći oko analize formaldehida.

Posebnu zahvalnost dugujem kolegama dr Ivanu Lazoviću i dr Milošu Davidoviću, koji su mi u svakom trenutku bili na raspolaganju i davali korisne savete radeći na zajedničkim publikacijama.

Zahvaljujem se i kolegama dr Renati Kovačević i dr Viši Tasiću, na korisnim savetima i pomoći tokom kampanje uzorkovanja u Boru i Zlotu.

Zahvaljujem se svim ostalim kolegama iz Instituta Vinča koji su direktno ili indirektno doprineli realizaciji ove disertacije.

Svojoj porodici i prijateljima neizmerno se zahvaljujem na podršci i razumevanju.

Sadržaj i sastav unutrašnjeg i spoljašnjeg aerozagađenja u školskim sredinama u Srbiji

Sažetak

Ova disertacija predstavlja kompleksnu analizu kvaliteta vazduha u školskim sredinama i doprinosi boljim saznanjima o nivoima zagađivača prisutnih u obliku čestica i gasova u vazduhu unutrašnjeg prostora škola i njihovom okruženju. U ovoj disertaciji mereni su prioritetni zagađivači vazduha za unutrašnji prostor: VOC, NO₂, O₃, PM_{2,5}, PM₁₀, TSP, kao i PAH-ova u svim frakcijama čestica i gasnoj fazi. Uzorkovanje je vršeno u trajanju od tri meseca, sukcesivno u šest osnovnih škola i dva vrtica u Srbiji, koji se nalaze u različitom okruženju. VOC-ovi, NO₂ i O₃ bili su uzorkovani pomoću pasivnih uzorkivača, dok su frakcije čestica (PM_{2,5}, PM₁₀, TSP) i gasna faza PAH-ova uzorkovani aktivno, pomoću pumpi male zapremine. Nađeno je da su nivoi VOC-ova u unutrašnjem prostoru škola bili daleko viši nego u spoljašnjoj sredini. Rezultati PCA analize ukazali su da ozonoliza i fotohemijske reakcije, emisije iz građevinskih materijala i organski rastvarači, emisije iz sredstava za čišćenje i spoljašnji izvori emisije značajno utiču na nivoe VOC-ova u unutrašnjem prostoru škola. Veće koncentracije čestica u unutrašnjem prostoru i spoljašnjoj sredini zabeležene su tokom grejnog perioda u svim školama, pa je zaključeno da uticaj grejanja tokom zimskih meseci, kao i položaj škole ima bitan uticaj na nivoe PM u učionicama. Takođe, rezultati su pokazali da su koncentracije čestica u unutrašnjem prostoru više nego u spoljašnjoj sredini. Zapaženi su viši nivoi PM_{2,5} u učionicama tokom školskih sati u poređenju sa nivoima kada su učionice bile prazne. Pokazano je da infiltracija spoljašnjih čestica i njihova naknadna resuspenzija može dovesti do povišenih nivoa čestica u unutrašnjem prostoru škola, a samim tim i do povećanih nivoa PAH-ova. Ispitivanjem raspodele PAH-ova između gasne i čestične faza uočeno je da su najdominantniji PAH-ovi u gasnoj fazi bili Nap, Phe i Flu, dok su najdominantniji u čestičnoj fazi bili BgP, Ind i BbF. Primećeno je da su PAH-ovi sa 5 i 6 benzenovih prstenova uglavnom bili adsorbovani na česticama manjih dimenzija, tj. PM_{2,5-10} (10-60%) i PM_{2,5} (78-89%). S druge strane, PAH-ovi sa 2 i 3 benzenova prstena bili su najdominantniji tokom obe sezone u gasnoj fazi (95-100%). Primenjene su tri metode u cilju identifikacije izvora PAH-ova (DR, PCA-MLR i PMF). PMF metoda je dala daleko bolji uvid u potencijalne izvore i njihove doprinose u odnosu na PCA-MLR i DR. Stacionarni izvori, sagorevanje uglja i biomase identifikovani su kao glavni izvori ukupnih PAH-ova u unutrašnjem prostoru i spoljašnjoj sredini škola tokom grejnog perioda. Rezultati su pokazali da su deca u školskim sredinama u Srbiji bila izložena povišenim nivoima zagađujućih materija, pre svega VOC-ova i čestica u unutrašnjem prostoru škola tokom oba perioda. Uočeno je da su nivoi benzena, PM_{2,5}, PM₁₀ i PAH-ova u vazduhu, bili viši od graničnih ili preporučenih vrednosti. Izračunati indikatori za procenu rizika usled izloženosti PAH-ovima su pokazali da su deca bila pod povećanim rizikom za nastanak raka.

Ključne reči: kvalitet vazduha, zagađenje vazduha, respirabilne čestice, VOC-ovi, PAH-ovi, receptorsko modelovanje, procena rizika

Naučna oblast: Hemija

Uža naučna oblast: Ananlitička hemija

Content and composition of indoor and outdoor air pollution in school environments in Serbia

Summary

This dissertation presents a complex analysis of air quality in school environments and contributes to better knowledge about the pollutants levels present in the form of particles and gases in indoor and outdoor air. In this dissertation, priority indoor air pollutants were measured: VOC, NO₂, O₃, PM_{2.5}, PM₁₀, TSP, as well as PAHs in all particle fractions and PAHs in gas phase. Sampling was carried out over a period of three months, successively in six elementary schools and two kindergartens in Serbia, which are in different environments. VOCs, NO₂ and O₃ were sampled using passive samplers, while particulate fractions (PM_{2.5}, PM₁₀, TSP) and gas phase PAHs were sampled using low volume pumps. It was found that the levels of VOCs in the indoor space of the schools were much higher than in the outdoor environment. VOC levels in schools were found to be higher indoors than outdoors. The results of the PCA analysis indicated that ozonolysis and photochemical reactions, emissions from building materials and organic solvents, emissions from cleaning agents and outdoor emission sources significantly affect the levels of VOCs in the indoor environment of schools. Higher concentrations of particles in the indoor and outdoor environment were recorded during the heating season in all schools, so it was concluded that the influence of heating during the winter months, as well as the location of the school, have a significant impact on PM levels in classrooms. The results also showed that the concentrations of particles were higher indoor than outdoor. Higher levels of PM_{2.5} were observed in the classrooms during school hours compared to levels when the classrooms were empty. It has been shown that the infiltration of outdoor particles and their resuspension can lead to elevated levels of indoor particles, and therefore to increased levels of PAHs. By examining the distribution of PAHs between the gas and the particle phases, it was observed that the most dominant PAHs in the gas phase were Nap, Phe and Flu, while the most dominant PAHs in the particulate phase were BgP, Ind and BbF. It was observed that PAHs with 5 and 6 benzene rings were mainly adsorbed on smaller particles, PM_{2.5-10} (10-60%) and PM_{2.5} (78-89%). On the other hand, PAHs with 2 and 3 benzene rings were the most dominant during both seasons in the gas phase (95-100%). Three methods were applied in order to identify the potential sources of PAHs (DR, PCA-MLR and PMF). The PMF method provided much better insight into potential sources and their contributions compared to PCA-MLR and DR. Stationary sources, coal and biomass burning were identified as the main sources of total PAHs in the indoor and outdoor environment of schools during the heating season. The results showed that children in school environments in Serbia were exposed to elevated levels of pollutants, primarily VOCs, PM and PAHs during both seasons. It was observed that the levels of benzene, PM_{2.5}, PM₁₀ and PAHs in air, were higher than the limit values or recommended values. The calculated indicators for risk assessment due to exposure to PAHs showed that children were at an increased risk of developing cancer.

Key words: air quality, air pollution, respirable particles, VOCs, PAHs, receptor modeling, risk assessment

Scientific field: Chemistry

Specific scientific field: Analytical chemistry

SADRŽAJ

1. UVOD	2
2. OPŠTI DEO	4
2.1. Aerozagađenje u unutrašnjem prostoru i spoljašnjoj sredini	4
2.2. Pregled zagađivača vazduha i njihovi izvori	5
2.2.1. Formaldehid	5
2.2.2. Benzen.....	6
2.2.3. Trihloretilen i tetrahloretilen.....	6
2.2.4. Terpeni	7
2.2.5. Azot-dioksid.....	7
2.2.6. Ozon.....	8
2.2.7. Respirabilne čestice	9
2.2.8. Policiklični aromatični ugljovodonici.....	10
2.3. Značaj kvaliteta vazduha u školama.....	12
2.4. Aerozagađenje unutrašnjeg prostora i spoljašnje sredine u školama	14
2.4.1. Isparljiva organska jedinjenja	14
2.4.2. Azot-dioksid.....	16
2.4.4. Respirabilne čestice	19
2.4.5. Policiklični aromatični ugljovodonici.....	20
2.5. Aerozagađenje u školskom okruženju u Srbiji.....	21
3. METODOLOGIJA	22
3.1. Merna mesta i period uzorkovanja.....	22
3.2. Opis uzorkovanja.....	23
3.2.1. Pasivno uzorkovanje	23
3.2.2. Aktivno uzorkovanje.....	24
3.2.3. Merenje temperature, relativne vlažnosti i ugljen-dioksida.....	25
3.2. Hemijske analize	25
3.2.1. Određivanje formaldehida	25
3.2.2. Određivanje VOC-ova	26
3.2.3. Određivanje NO ₂	26
3.2.4. Određivanje O ₃	26
3.2.5. Izračunavanje koncentracija HCHO, VOC-ova, NO ₂ i O ₃	27
3.2.6. Gravimetrijsko određivanje čestica.....	28
3.2.7. Određivanje PAH-ova.....	28
3.3. Kontrola kvaliteta.....	29
3.4. Statistička obrada podataka	30

3.5.	Analiza glavnih komponenti	30
3.6.	Pozitivna matriks faktorizacija.....	32
3.7.	Procena rizika.....	33
4.	REZULTATI I DISKUSIJA.....	35
4.1.	Nivoi aerozagađenja u školama	35
4.1.1.	Isparljiva organska jedinjenja	35
4.1.2.	Azot-dioksid.....	40
4.1.3.	Ozon.....	42
4.1.4.	Respirabilne čestice	43
4.1.5.	Policiklični aromatični ugljovodonici.....	45
4.2.	Izvori aerozagađenja u školama	50
4.2.1.	Izvori VOC-ova, NO ₂ i O ₃	50
4.2.1.	Izvori respirabilnih čestica.....	53
4.2.2.	Izvori policikličnih aromatičnih ugljovodonika.....	56
4.3.	Procena rizika.....	75
5.	ZAKLJUČAK	78
6.	LITERATURA	81
7.	PRILOG	91

1. UVOD

Efekti aerozagađenja na zdravlje dobro su dokumentovani i opšte je poznato da izloženost povećanim koncentracijama zagađivača u vazduhu dovodi do velikog broja akutnih i hroničnih zdravstvenih efekata, pa i fatalnih ishoda. Izloženost populacije vazduhu lošeg kvaliteta danas je najkritičnija ekološka pretnja javnom zdravlju širom sveta (World Health Organization, 2021a).

Aerozagađenje unutrašnjeg prostora, kao i spoljašnje sredine, predstavlja pretnju po zdravlje ljudi, čak i pri malim dozama, jer je povezano sa mnogim štetnim zdravstvenim efektima, uključujući povećanu smrtnost i stopu morbiditeta (Oliveira et al., 2019). Problem izloženosti zagađenju vazduha u unutrašnjem prostoru postao je očigledniji poslednjih godina, s obzirom da ljudi provode više od 80% vremena u unutrašnjem prostoru, a u Evropi 85–90%. Mnoge studije su pokazale da loš kvalitet vazduha u unutrašnjem prostoru doprinosi globalnim zdravstvenim problemima i uzrokuje smrt više miliona ljudi (González-Martín et al., 2021; Morawska et al., 2017; Oliveira et al., 2019). Pošto se prevencija mora smatrati prvim korakom za poboljšanje kvaliteta vazduha, sprovedene su brojne akcije u cilju smanjenja ili eliminisanja određenih izvora zagađivača. Na primer, pušenje na radnim mestima i na većini javnih mesta zabranjeno je u Evropi i mnogim zemljama u svetu, a upotreba štetnih građevinskih materijala kao što su azbest ili proizvodi koji sadrže opasne komponente poput halogenovanih pesticida je široko ograničena (González-Martín et al., 2021). Bolje razumevanje vrste i koncentracije zagađivača vazduha u unutrašnjem prostoru može olakšati dizajniranje efikasnih strategija kontrole, kako u smislu prevencije tako i aktivnog smanjenja zagađenja.

Kvalitetu vazduha u unutrašnjem prostoru u školama posvećena je posebna pažnja proteklih nekoliko godina, jer se deca smatraju jednom od najosetljivijih grupa. Takođe, deca provode dnevno i do 8 sati svog vremena u školskim sredinama, uglavnom u zatvorenim prostorima, što podiže interesovanje za karakterizaciju zagađivača vazduha relevantnih za zdravlje u ovim mikrosredinama.

Zdrava školska sredina je važan preduslov da bi se obezbedilo bezbedno, zdravo, produktivno i udobno okruženje za učenike, nastavnike i drugo školsko osoblje. Međutim, postojeće studije su pokazale da se u unutrašnjem prostoru škola nalaze različiti zagađivači vazduha (čestice i isparljiva organska jedinjenja), ponekad u povišenim koncentracijama (An et al., 2021; Chithra and Shiva, 2018; Sadrizadeh et al., 2022). Podaci takođe ukazuju na to da loš kvalitet vazduha može uticati na zdravlje dece, posebno na zdravlje disajnih puteva, pohađanje nastave i školski uspeh (de Gennaro et al., 2014; Sadrizadeh et al., 2022). Poboljšanje kvaliteta vazduha predstavlja važnu meru za prevenciju štetnih posledica po zdravlje dece i odraslih u školama.

Predmet ove disertacije bila je procena aerozagađenja u školama i vrtićima u Srbiji, na osnovu merenja odabranih zagađivača, prikupljenih tokom grejnog i negrejnog perioda. Prikupljeni su podaci o respirabilnim česticama različitih veličina, ozonu, azot-dioksidu, formaldehidu, isparljivim organskim materijama (VOC), kao i policikličnim aromatičnim ugljovodonicima (PAH).

Glavni ciljevi ove disertacije bili su: 1) da se prikaže koncentracija odabranih zagađivača vazduha u školskom okruženju, sa posebnim akcentom na respirabilne čestice i PAH-ove, a time i unapredi znanje o sastavu respirabilnih čestica, kao i raspodele PAH-ova između čestične i gasne faze, 2) ispitivanje sezonskih promena u koncentracijama zagađivača, kao i razlike u

koncentracijama zagađivača u školama na različitim lokacijama, 3) da se ispita uticaj vazduha u spoljašnjoj sredini na kvalitet vazduha u unutrašnjem prostoru, 4) da se identifikuju potencijalni izvori aerozagađenja, 5) procena zagađenosti vazduha u školskom okruženju i izloženost dece i 6) praćenje veza između zagađivača i donošenje zaključaka vezanih za njihovu prirodu i ponašanje.

Na osnovu rezultata, dobijen je bolji uvid u sastav respirabilnih čestica kao i raspodela PAH-ova u različitim frakcijama čestica i gasnoj fazi. Rezultati su ukazali na povećano prisustvo VOC-ova i formaldehida u unutrašnjem prostoru i ukazali na značajan doprinos njihove emisije iz građevinskih materijala, nameštaja, lepkova, boja i sredstava za čišćenje. U radu je data i komparativna analiza dobijenih nivoa koncentracija zagađivača u školskoj sredini sa dostupnim podacima u naučnoj literaturi. Na osnovu dobijenih rezultata definisani su glavni izvori unutrašnjeg aerozagađenja, uticaj spoljašnjeg aerozagađenja na kvalitet vazduha u unutrašnjem prostoru i sezonske promene.

U Srbiji je za sada broj studija vezanih za aerozagađenje u školama i zdravlje dece, kao i merenja pojedinih zagađivača vazduha veoma ograničen. Ova disertacija predstavlja kompleksnu analizu kvaliteta vazduha u školskim sredinama i doprinosi boljim saznanjima o nivoima zagađivača prisutnih u obliku čestica i gasova u vazduhu unutrašnjeg prostora i spoljašnje sredine u obrazovnim ustanovama u Srbiji.

2. OPŠTI DEO

2.1. Aerozagađenje u unutrašnjem prostoru i spoljašnjoj sredini

Pored negativnog uticaja na biodiverzitet i ekosisteme, u današnje vreme aerozagađenje predstavlja glavni globalni problem javnog zdravlja. Prema Svetskoj zdravstvenoj organizaciji (SZO), aerozagađenje i izloženost populacije vazduhu danas su najkritičnija ekološka pretnja javnom zdravlju širom sveta. Nedavni izveštaji pokazuju da se, na globalnom nivou, 1 od 10 smrtnih slučajeva može pripisati aerozagađenju. Na evropskom nivou, više od 500.000 prevremenih smrti u 2016. godini pripisuju se dugoročnoj izloženosti zagađenom vazduhu, od čega se 412.000 pripisuje čestičnom zagađenju (česticama veličine do $2,5\text{ }\mu\text{m}$), 71.000 pripisuje se zagađenju od azot-dioksida, a 15.000 zagađenju od ozona. Na globalnom nivou, smatra se da je aerozagađenje dovelo do 4,14 miliona prevremenih smrti u urbanim i ruralnim područjima širom sveta samo u 2019. godini. Procenjuje se da će do 2050. godine 70% svetske populacije živeti u urbanim sredinama, izloženi visokim koncentracijama prizemnog ozona, respirabilnim česticama i azot-dioksidu, koji predstavljaju jedne od najštetnijih zagađivača vazduha po zdravlje ljudi, pa bi u tom slučaju aerozagađenje moglo da dovede do oko 6,6 miliona prevremenih smrti (Sicard et al., 2023). Uprkos smanjenju emisija zagađujućih materija, 2021. godine većina stanovništva u urbanim sredinama u Evropi bila je izložena nivoima zagađivača vazduha iznad graničnih vrednosti koje propisuju evropski standardi i smernice SZO (Slika 1). Na primer, tokom 2021. godine, 97% gradskog stanovništva bilo je izloženo koncentracijama respirabilnih čestica veličine do $2,5\text{ }\mu\text{m}$ iznad godišnjih nivoa od $5\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$, koje je propisala SZO (EEA, 2021).



Slika 1. Udeo stanovništva urbanih sredina u Evropi koji je izložen koncentracijama zagađivača iznad određenih evropskih (EU) standarda i smernica SZO u 2021. godini (preuzeto sa (EEA, 2021)).

Prema Evropskoj agenciji za životnu sredinu, transport, industrija, energija, elektrane, poljoprivreda, domaćinstva i upravljanje otpadom su privredni sektori koji najviše doprinose zagađenju vazduha (EEA, 2023).

Zakoni i standardi u oblasti kvaliteta vazduha, kako na nacionalnom tako i na međunarodnom nivou, važni su za smanjenje uticaja aerozagađenja na zdravlje ljudi i životnu sredinu. U Republici Srbiji, Agencija za zaštitu životne sredine (SEPA), vrši praćenje, prikupljanje podataka o aerozagađenju sa nacionalne mreže automatskih stanica za kvalitet vazduha (AMSKV), obrađuje podatke i izdaje godišnje izveštaje o stanju kvaliteta vazduha u Republici Srbiji. U okviru ovih izveštaja, obuhvaćeni su podaci prikupljeni od strane institucija koje vrše merenja i učestvuju u monitoringu kvaliteta vazduha na lokalnom i državnom nivou (Gradski zavod za javno zdravlje Beograd, Pokrajinski sekretarijat za urbanizam i zaštitu životne sredine i lokalne samouprave). Nakon uspostavljanja standarda kvaliteta vazduha i monitoringa kontrole emisija, broj stanica za praćenje kvaliteta vazduha naglo se povećao širom sveta, pa tako i u Srbiji. Trenutno u Srbiji postoji 64 AMSKV, od kojih je u Beogradu 25 (<http://www.amskv.sepa.gov.rs/>).

Za razliku od zakonsi obaveznog monitoringa kvaliteta vazduha u spoljašnjoj sredini, kvalitet vazduha unutrašnjeg prostora nije pokriven dovoljnim brojem standarda i zakona u Srbiji, izuzev praćenja u radnim sredinama. Na globalnom nivou, iako se zakoni i standardi fokusiraju na aerozagađenje spoljašnje sredine, a ne unutrašnjeg prostora, studije o kvalitetu vazduha u unutrašnjem prostoru su u porastu (Li et al., 2017). U Srbiji se praćenje kvaliteta vazduha unutrašnjeg prostora odvija uglavnom kroz razne nacionalne i međunarodne projekte u cilju naučnih istraživanja.

2.2. Pregled zagađivača vazduha i njihovi izvori

Primarni zagađivači vazduha koji se prate i mere u okviru redovnog monitoringa u Srbiji su: respirabilne čestice (PM_{2,5} i PM₁₀), gasovita neorganska jedinjenja (NO₂, SO₂, O₃, CO), benzen, teški metali (olovo, arsen, kadmijum i nikal) i benzo(a)piren u frakciji čestica PM₁₀ i alergeni. Pored toga, vrše se i namenska merenja čađi, ukupnih taložnih materija, ukupnih suspendovanih materija, amonijaka, fluorovodonika, etilena, ksilena i etilbenzena (Jasmina Knežević et al., 2022).

Svetska zdravstvena organizacija je 2010. godine objavila prve smernice za kvalitet vazduha unutrašnjeg prostora (World Health Organization, 2010). Ove smernice su predstavljale prvi pokušaj da se uspostavi opšti standard o kvalitetu vazduha unutrašnjeg prostora. U okviru ovih smernica, uključeno je samo nekoliko prioriternih zagađivača vazduha u unutrašnjem prostoru, sa poznatim štetnim uticajima na zdravlje: respirabilne čestice, biološki zagađivači (alergeni, bakterije, plesni, gljive, spore), fizički agensi (temperatura i elektromagnetna polja) i preko 400 različitih hemijskih jedinjenja, uglavnom isparljivih organskih i neorganskih jedinjenja.

U nastavku je dat pregled svakog od zagađivača ili grupe zagađivača koja je bila predmet proučavanja u ovoj disertaciji.

2.2.1. Formaldehid

Formaldehid (HCHO) je veoma reaktivan gas koji nastaje atmosferskim reakcijama isparljivih organskih jedinjenja (fotolizom ili oksidacijom ozonom), kao i sagorevanjem biomase i goriva

(Liu et al., 2019). Formaldehid se brzo apsorbira u respiratornom ili gastrointestinalnom sistemu.

Formaldehid je jedan od glavnih zagađivača vazduha unutrašnjeg prostora. Široko se koristi u smolama, lepkovima, bojama, proizvodima od papira, kozmetici, elektronskoj opremi, sredstvima za čišćenje i tkaninama (González-Martín et al., 2021; World Health Organization, 2010). Koncentracije formaldehida u unutrašnjem prostoru variraju u zavisnosti od starosti i tipa zgrada i obično su u obrnutoj korelaciji sa starošću zgrade, ali u pozitivnoj korelaciji sa temperaturom i relativnom vlažnošću (Hu et al., 2022; Jung et al., 2021). Prethodne studije su pokazale da građevinski materijali, nameštaj, drvo, lepkovi i boje mogu biti dominantni izvori formaldehida u unutrašnjem prostoru (Geiss et al., 2011; Hu et al., 2022; Ruiz-Jimenez et al., 2022; Sakamoto et al., 1999). Formaldehid se takođe može formirati ozonolizom ili procesom fotooksidacije alkena prisutnih u vazduhu unutrašnjeg prostora, najčešće terpena koji se nalaze u mnogim proizvodima široke upotrebe, kao što su proizvodi za domaćinstvo, osveživači vazduha i mirisne sveće (Hu et al., 2022; Kalimeri et al., 2016).

Kratkotrajna izloženost formaldehidu izaziva iritaciju disajnih puteva i oči, glavobolju i ekcem, dok je hronična izloženost povezana sa povećanim rizikom od astme i raka nazofarinksa i sinonazala. Formaldehid je poznata kancerogena i genotoksična hemikalija (González-Martín et al., 2021; International Agency for Research on Cancer, 2006; Torre et al., 2023).

2.2.2. Benzen

Glavni izvori benzena u spoljašnjoj sredini povezani su sa procesima sagorevanja i ciklusima prerade, skladištenja i distribucije benzina, kao i petrohemijskim procesima, saobraćajem, fugitivnim emisijama iz benzinskih stanica i industrijskih izvora (Luciali et al., 2020). U unutrašnjem prostoru, benzen može biti emitovan iz građevinskog materijala i nameštaja, razređivača boja, rastvarača, sistema za grejanje, plastike, lepkova i polimernih materijala za podove (González-Martín et al., 2021; Luciali et al., 2020; Ruiz-Jimenez et al., 2022).

Benzen je organsko isparljivo jedinjenje koje se široko koristi u industriji i identifikovan je kao kancerogen za ljude, 1A grupa (IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 2012). Godine 1978., komisija za bezbednost potrošačkih proizvoda SAD je zabranila upotrebu benzena u potrošačkim proizvodima, što je dovelo do činjenice da se benzen više nije namerno dodavao, ali se ne može isključiti mogućnost da benzen može biti (ili je barem bio u prošlosti) nenamerni zagađivač koji se koristio u proizvodnji (Kalimeri et al., 2016). Ovo organsko jedinjenje takođe može da izazove bolesti krvi i neurološke i reproduktivne probleme. Ne preporučuje se bezbedan nivo izloženosti (González-Martín et al., 2021; World Health Organization, 2010).

2.2.3. Trihloretilen i tetrahloretilen

Trihloretilen (TCE) je isparljivo organsko jedinjenje koje se široko koristi kao industrijski rastvarač, kao i tetrahloretilen (PCE). TCE i PCE se uglavnom koriste za odmašćivanje i čišćenje metalnih delova, hemijsko čišćenje i štampanje. Razni potrošački proizvodi mogu sadržati ova jedinjenja, kao što su maziva, lakovi, sredstva za uklanjanje boje, lepkovi, mirisi, sredstva za uklanjanje mrlja, sredstva za čišćenje drveta, sredstva za čišćenje motornih vozila i tkanine za hemijsko čišćenje (González-Martín et al., 2021; Shrubsole et al., 2019; World Health Organization, 2010).

Međunarodna agencija za istraživanje raka (IARC) klasifikovala je TCE i PCE kao kancerogene grupe 2A (verovatno kancerogen za ljude, tj. ograničeni dokazi kod ljudi, ali dovoljni kod životinja) (World Health Organization, 2010). Akutna izloženost TCE utiče na centralni nervni sistem uzrokujući smanjen senzorni kapacitet, dok hronična izloženost može izazvati rak jetre, bubrega i žučnih kanala i non Hočkinov limfom. Stoga se ne preporučuje bezbedan prag zbog njegove kancerogenosti (González-Martín et al., 2021; World Health Organization, 2010).

2.2.4. Terpeni

Terpeni su organska jedinjenja prisutna u biljkama. Ova jedinjenja biljkama i cveću daju miris i aromu. D-limonen i α -pinen su jedni od najzastupljenijih terpena koji se određuju u vazduhu unutrašnjeg prostora (Geiss et al., 2011; Ruiz-Jimenez et al., 2022; Thevenet et al., 2021; Wolkoff, 2020).

α -pinen je tečni terpen prirodno prisutan u biljkama i uobičajeni sastojak eteričnih ulja. α -pinen se koristi kao rastvarač u nekim bojama i vodootpornim supstancama, a može se naći u parfimima, dezodoransima i proizvodima za čišćenje (Geiss et al., 2011; González-Martín et al., 2021; Wolkoff, 2020; World Health Organization, 2010). Emisije α -pinena u vazduhu unutrašnjeg prostora takođe mogu da potiču od drvenih materijala poput nameštaja ili podova, posebno onih napravljenih od borovog drveta (González-Martín et al., 2021; Ruiz-Jimenez et al., 2022).

Limonen je prirodni terpen koji postoji u obliku dva izomera (D- i L-). Zbog svog mirisa limonen se često dodaje proizvodima za čišćenje, osveživačima vazduha, parfemima i šamponima. Takođe, može se naći u hrani kao aditiv zbog svog mirisa i ukusa limuna (Geiss et al., 2011; González-Martín et al., 2021; Thevenet et al., 2021; Wolkoff, 2020; World Health Organization, 2010).

Dostupni su ograničeni podaci o zdravstvenim rizicima α -pinena. Akutna izloženost visokoj koncentraciji ovog jedinjenja može izazvati iritaciju i upalu, ali nisu prijavljeni rizici od hronične izloženosti. Limonen ima nisku akutnu toksičnost, dok hronični zdravstveni efekti limonena nisu proučavani i nema dokaza o karcinogenosti ili genotoksičnosti. Rizici po zdravlje su povezani sa reakcijom terpena i ozona ili slobodnih radikala, pri čemu se formiraju nusproizvodi kao što su aldehidi, karboksilne kiseline i peroksidi, koji su odgovorni za iritaciju očiju i gornjih disajnih, više nego sami terpeni (González-Martín et al., 2021; Ruiz-Jimenez et al., 2022; Wolkoff, 2020; World Health Organization, 2010).

2.2.5. Azot-dioksid

Azot-dioksid (NO_2) je jak oksidant, korozivan i slabo rastvorljiv u vodi. U svom tečnom obliku, azot dioksid je bezbojna do braon tečnost, ali njegova niska tačka ključanja i pritisak pare sprečava kondenzaciju, tako da u vazduhu postoji u svom gasovitom obliku (World Health Organization, 2010). Azot dioksid apsorbuje vidljivo sunčevo zračenje i doprinosi smanjenoj vidljivosti atmosfere. Takođe, ima direktnu ulogu u globalnim klimatskim promenama, jer igra ključnu ulogu u određivanju koncentracije ozona u troposferi (fotoliza azot-dioksida je ključni pokretač fotohemijaskog stvaranja ozona), i utiče na sudbinu hidroksil radikala u atmosferi (World Health Organization, 2021a).

Oksidi azota, uključujući i NO_2 , nastaju uglavnom iz molekularnog azota i kiseonika tokom sagorevanja goriva na visokim temperaturama, pa se njegovi izvori u vazduhu spoljašnje

sredine povezuju sa saobraćajem, industrijskim aktivnostima i procesima sagorevanja (grejanje, toplane i elektrane). Azotovi oksidi takođe doprinose kiselim kišama, jer u reakciji sa vodom stvaraju azotnu i/ili azotastu kiselinu. Prirodni izvori azotovih oksida uključuju one koji nastaju tokom metabolizma određenih bakterija u zemljištu (Brusseau et al., 2019; Salonen et al., 2019; World Health Organization, 2010). Izvori NO₂ u vazduhu unutrašnjeg prostora takođe se vezuju za sagorevanje. To su sistemi za grejanje i kuvanje na fosilna goriva, paljenje sveća, tamjana i repelenata protiv komaraca, kao i duvanski dim (Salonen et al., 2019; World Health Organization, 2010). Pored unutrašnjih i spoljašnjih izvora, na nivoe NO₂ u unutrašnjem prostoru mogu uticati karakteristike zgrade, vlažnost i ventilacija (Pegas et al., 2012; Salonen et al., 2019).

NO₂ kod ljudi može izazvati iritaciju očiju, glavobolju, umor, vrtoglavicu, dok viši nivoi mogu izazvati probleme sa disanjem, kolaps, pa čak i smrt. Prilikom udisanja, NO₂ se u plućima pretvara u azotnu kiselinu, koja oštećuje ćelije i imuni sistem. SZO je propisala preporučene dnevne i godišnje vrednosti NO₂ ispod kojih ne dolazi do štetnih zdravstvenih efekata. Preporučena dnevna vrednost NO₂ u vazduhu je 25 µg/m³, a preporučena godišnja vrednost iznosi 10 µg/m³ (González-Martín et al., 2021; World Health Organization, 2021a).

2.2.6. Ozon

Ozon (O₃) je gas koji ima visoki oksidacioni potencijal. Njegovo prisustvo je neophodno u stratosferi, jer apsorpcijom štetnih UV zraka štiti planetu Zemlju, ali je nepoželjno u troposferi, jer može lako da reaguje sa mnogim jedinjenjima, stvarajući tako oksidovane organske vrste i čestice. Ozon je zagađivač koji se ne emituje direktno iz primarnih izvora, već nastaje nizom složenih reakcija u atmosferi (Salonen et al., 2018; World Health Organization, 2021a).

U atmosferi, ozon se formira u reakcijama između azotovih oksida i isparljivih organskih jedinjenja u prisustvu sunčeve svetlosti. Kako je ozon sekundarni zagađivač, njegovi nivoi u vazduhu ne zavise samo od prekursora već i od drugih faktora, kao što su region, godišnje doba i doba dana (Salonen et al., 2018).

Na koncentracije ozona u vazduhu unutrašnjeg prostora najveći uticaj ima koncentracija ozona u vazduhu spoljašnje sredine. Izvori ozona u vazduhu unutrašnjeg prostora su štampači, fotokopirni i drugi električni uređaji, prečišćivači vazduha (Fadeyi, 2015; Salonen et al., 2018). Ozon može hemijski da reaguje sa komponentama zgrada i građevinskog materijala, kao i sa nekim zagađivačima vazduha u unutrašnjem prostoru. Ove reakcije obično smanjuju nivo ozona u unutrašnjem prostoru, međutim mogu proizvesti nove zagađivače vazduha koji mogu izazvati štetne zdravstvene efekte (Fadeyi, 2015; Wolkoff, 2020). U vazduhu unutrašnjeg prostora dolazi do mnogih hemijskih reakcija koje mogu da troše ili proizvode ozon. Ovaj gas, kao i mnogi drugi oksidanti poput hidroksil radikala, azotaste kiseline, peroksiacilnitrata (PAN), azotovih oksida i drugih, mogu reagovati sa VOC-ovima, dovodeći do smanjenja ozona u vazduhu unutrašnjeg prostora. Posebno reakcije terpen/ozon, doprinose smanjenju nivoa O₃ u unutrašnjem prostoru (Fadeyi, 2015; Salonen et al., 2018).

Akutni i hronični efekti izloženosti ozonu na zdravlje ljudi uključuju smanjenu funkciju pluća, respiratorne simptome (kašalj, otežano disanje, bolove u grudima), iritaciju očiju, nosa i grla (Salonen et al., 2018; World Health Organization, 2021a). Da bi zaštitila zdravlje ljudi, SZO je dala referentnu vrednost od 100 µg/m³ kao srednju vrednost 8-časovnih maksimuma (World Health Organization, 2021a).

Osnovna svojstva HCHO, pomenutih VOC-ova, NO₂ i O₃, prikazane su u Tabeli 1.

Tabela 1. Svojstva HCHO, VOC-ova, NO₂ i O₃

Jedinjenje	CAS broj	Molekulska težina (g/mol)	Tačka ključanja (°C)	Pritisak pare (mmHg)	Rastvorljivost u vodi (mg/L)
HCHO	50-00-0	30,0	-19,5	3460	1,98x10 ⁵
Benzen	71-43-2	78,1	78,8	101	940,0
TCE	79-01-6	131,4	87,2	72,4	390,0
PCE	127-18-4	165,8	121,1	14	150,00
α-pinen	80-56-8	136,2	157,9	3,5	8,9
D-limonen	138-86-3	136,2	175,4	1,54	3,4
NO ₂	10102-44-0	46,0	21,15	908	/
O ₃	10028-15-6	48,0	-111,7	>1 atm	570,0

2.2.7. Respirabilne čestice

Respirabilne čestice (PM) spadaju među najbitnije zagađivače vazduha. PM predstavljaju složenu smešu čvrstih i tečnih čestica suspendovanih u vazduhu, koje mogu biti različite veličine, oblika, porekla i sastava (Li et al., 2017; Oliveira et al., 2019). IACR je svrstala PM kao zagađivač vazduha u grupu I, tj. kao kancerogen za ljude (International Agency for Research on Cancer, 2011).

Hemijski sastav PM obuhvata neorganske jone (sulfate, nitrate, amonijum jone, rastvorne metale), nerastvorne metale, elementarni ugljenik, organska jedinjenja uključujući policiklične aromatične ugljovodonike i polihlorovane bifenile, biološke komponente (alergeni), mikrobiološke agense i vodu (Li et al., 2017; Oliveira et al., 2019; World Health Organization, 2021a). Sastav PM je različit i zavisi od brojnih faktora.

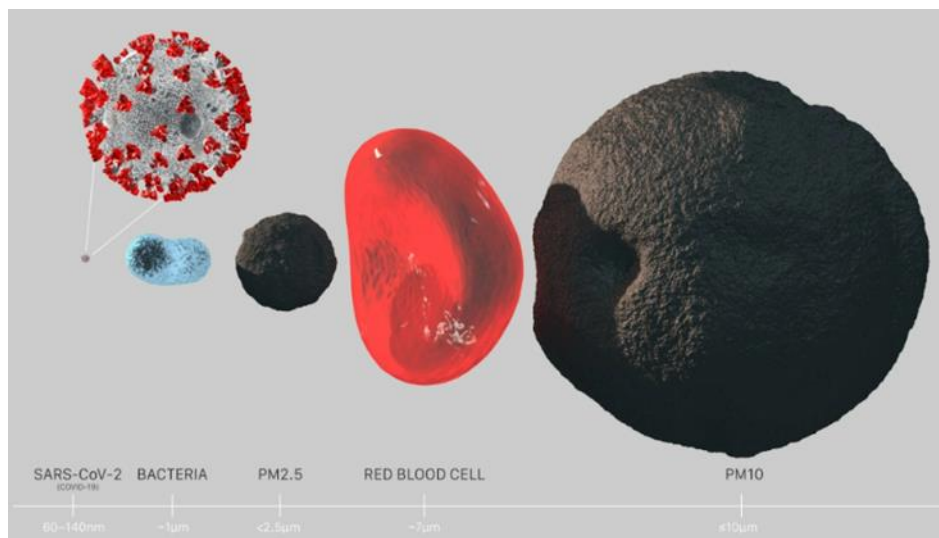
PM predstavlja ozbiljnu pretnju po zdravlje ljudi. Epidemiološke studije su pokazale povezanost između izloženosti PM i smanjene funkcije pluća i povećanja broja respiratornih bolesti, uključujući kratak dah, astmu, rinitis, sinusitis i hroničnu opstruktivnu bolest pluća. Izloženost PM je takođe povezana sa povećanim rizikom od kardiovaskularnih bolesti, uključujući moždani udar, infarkt miokarda i pogoršanje kongestivne srčane insuficijencije (Kim et al., 2015; Oliveira et al., 2019).

Čestice se generalno klasifikuju prema njihovom aerodinamičkom prečniku. PM čiji je prečnik $\leq 2,5 \mu\text{m}$ čine finu frakciju čestica (PM_{2,5}). PM veličine između 2,5 i 10 μm čine grubu frakciju čestica, dok PM čiji je prečnik $\leq 10 \mu\text{m}$ predstavljaju zbir fine i grube frakcije (PM₁₀). Na Slici 2. dat je prikaz PM₁₀ i PM_{2,5} u odnosu na virus, bakteriju i crvenu krvnu ćeliju.

PM mogu direktno da budu emitovane iz primarnih izvora ili se mogu formirati u atmosferi iz sekundarni izvora tokom reakcija sa prekursorima (amonijak, sumpor dioksid, oksidi azota i isparljiva organska jedinjenja). Prirodni izvori PM su: suspendovani materijali Zemljine kore, vulkanski pepeo, morske soli, polen, spore, bakterije, kao i biljni i životinjski ostaci. U antropogene izvore PM spadaju: sagorevanje fosilnih goriva, industrijsko spaljivanje otpada, sagorevanje biomase i poljoprivredne aktivnosti (EEA, 2023; World Health Organization, 2021a).

Glavni izvori PM u unutrašnjem prostoru uključuju ljudske aktivnosti (kuvanje, čišćenje, brisanje prašine i usisavanje), procese sagorevanja (sagorevanje drveta i fosilnih goriva), duvanski dim, građevinske materijale (tepisi, podovi, boje, plastika) i upotrebu raznih

potrošačkih proizvoda (uključujući aerosole, deterdžente, sprejeve i kozmetiku) (Oliveira et al., 2019; World Health Organization, 2010).



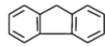
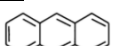
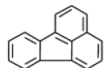
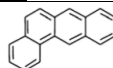
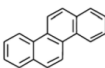
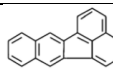
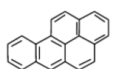
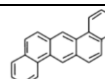
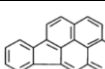
Slika 2. Veličina respirabilnih čestica u odnosu na virus, bakteriju i crvenu krvnu ćeliju (www.seetheair.org)

2.2.8. Policiklični aromatični ugljovodonici

Policiklični aromatični ugljovodonici (PAH) su velika klasa organskih jedinjenja koja se sastoje od dva ili više spojena benzenova prstena i široko su rasprostranjeni u životnoj sredini. U vazduhu, PAH-ovi se mogu naći u gasovitoj fazi i mogu biti adsorbovani za PM. Uopšteno, PAH-ovi manje molekulske težine su isparljiviji i postoje uglavnom u gasnoj fazi, dok su PAH-ovi sa većom molekulskom težinom adsorbovani na PM, zbog njihovog niskog pritiska pare. Raspodela PAH-ova između ove dve faze zavisi od isparljivosti samog jedinjenja, vlažnosti i temperature vazduha, kao i od koncentracije slobodnih radikala u vazduhu (Kim et al., 2013; Krugly et al., 2014; Oliveira et al., 2019).

Među nekoliko stotina ovih jedinjenja, posebna pažnja je posvećena grupi od 16 PAH-ova (Tabela 2.), koji su klasifikovani kao prioritetni zagađivači od strane Agencije za zaštitu životne sredine Sjedinjenih američkih država (US EPA). Tu spadaju: naftalen, acenaftilen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, krizen, benzo(a)antracen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, dibenz(a,h)antracen, benzo(ghi)perilen i indeno(1,2,3-cd)piren (USEPA, 2005). Ovi PAH-ovi se nalaze i na listi prioritetnih zagađivača Evropske unije (Directive, 2004). Razlog ovome je taj što su ovi PAH-ovi poznati po svojoj toksičnosti, mutagenosti i kancerogenosti (IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 2010). Sa porastom molekulske težine, povećava se i kancerogenost PAH-ova, a smanjuje akutna toksičnost. Kao najvažniji karcinogeni izdvajaju se benzo(a)antracen, benzo(a)piren i dibenz(ah)antracen. Iako se smatra da su PAH-ovi sa manjom molekulskom težinom manje toksični, oni su u stanju da reaguju sa drugim zagađivačima kao što su ozon, oksidi azota i sumpor-dioksid, pa mogu formirati druga jedinjenja čija toksičnost može biti značajna (Kim et al., 2013).

Tabela 2. Svojstva i strukture 16 prioritetnih PAH-ova

Jedinjenje (skraćenica)	CAS broj	Molekulska težina (g/mol)	Tačka ključanja (°C)	Pritisak pare (mmHg)	Struktura
Naftalen (Nap)	91-20-3	128	218	11,9	
Acenaftilen (Ace)	208-96-8	152	280	3,86	
Acenaften (Ane)	83-32-9	154	279	0,50	
Fluoren (Flu)	86-73-7	166	295	0,43	
Fenantren (Phe)	85-01-8	178	339	$9,07 \times 10^{-2}$	
Antracen (Ant)	120-12-7	178	340	$3,4 \times 10^{-3}$	
Fluoranten (Fla)	206-44-0	202	375-393	$1,08 \times 10^{-3}$	
Piren (Pyr)	129-00-0	202	360-404	$5,67 \times 10^{-4}$	
Benzo(a)antracen (BaA)	56-55-3	228	435	$6,52 \times 10^{-7}$	
Krizen (Chy)	218-01-9	228	448	$1,04 \times 10^{-6}$	
Benzo(b)fluoranten (BbF)	205-99-2	252	168	$1,07 \times 10^{-5}$	
Benzo(k)fluoranten (BkF)	207-08-9	252	217	$1,28 \times 10^{-8}$	
Benzo(a)piren (BaP)	50-32-8	252	496	$6,52 \times 10^{-7}$	
Dibenz(a,h)antracen (DbA)	3-70-3	278	262	$2,80 \times 10^{-9}$	
Indeno(1,2,3-c,d)piren (Ind)	193-39-5	276	536	$1,30 \times 10^{-8}$	
Benzo(g,h,i)perilen (BgP)	191-24-2	276	525	$1,33 \times 10^{-8}$	

Smatra se da PAH-ovi izazivaju reproduktivne, razvojne, kardiorespiratorne i imunotoksične efekte kod ljudi. PAH-ovi imaju nisku rastvorljivost u vodi i izraženu lipofilnost, koja se povećava sa brojem benzenovih prstenova u jedinjenju i snažno doprinosi njihovoj bioakumulaciji u organizmu, pa izloženost PAH-ovima predstavlja ozbiljnu pretnju po ljudsko zdravlje (Oliveira et al., 2019).

PAH-ovi nastaju tokom procesa pirolize i nepotpunog sagorevanja organske materije. Prirodni izvori PAH-ova su vulkanske erupcije i šumski požari. Međutim, najveći doprinos PAH-ova u

vazduhu je iz antropogenih izvora. Sektor proizvodnje energije, kao što je sagorevanje fosilnih goriva, nafte, uglja, gasa i drveta, predstavlja primarni izvor PAH-ova širom sveta (Kim et al., 2013; Oliveira et al., 2019; Ravindra et al., 2008a). Glavni izvori benzo(a)pirena u vazduhu u evropskim zemljama su emisije koje potiču od sagorevanja goriva iz komercijalnog i institucionalnog sektora i sektora domaćinstava (~75%), zatim sledi poljoprivreda kroz sagorevanje poljoprivrednih ostataka (~12%), proizvodnja i distribucija energije (~5 %), emisije iz industrijskih procesa i upotrebe proizvoda (~4%) i korišćenje energije u industriji (~2%). Sektori drumskog transporta i otpada činili su po 1% ukupnih emisija benzo(a)pirena (EEA, 2023).

Karakteristike emisije, transformacija i postojanost PAH-ova u vazduhu zavise od uslova okoline kao što su: temperatura, vlažnost, padavine, sunčevo zračenje, koncentracija atmosferskih oksidanata (ozona, hidroksil i nitratnih radikala) i parametara sagorevanja. Postojanost PAH-ova se povećava sa molekulskom težinom i oni se ne razgrađuju lako u životnoj sredini (Oliveira et al., 2019; Ravindra et al., 2008a).

Raspodela PAH-ova adsorbovanih na PM je različita. Na primer, PAH-ovi sa manjom molekulskom težinom (koji se sastoje iz 2-3 benzenova prstena) uglavnom su vezani za veće PM (PM₁₀), dok PAH-ovi koji imaju visoke molekulske težine, a ujedno su i toksičniji, mutageniji i kancerogeniji jedinjenja, pretežno su vezana za fine frakcije PM (PM_{2,5}) (Liaud et al., 2014; Maliszewska-Kordybach, 1999).

Izvori PAH-ova u vazduhu unutrašnjeg prostora se takođe vezuju za procese sagorevanja tokom kuvanja ili grejanja. Duvanski dim je jedan od glavnih izvora PAH-ova u unutrašnjem prostoru. Međutim, nivoi PAH-ova u unutrašnjem prostoru direktno zavise od njihovih nivoa u vazduhu spoljašnje sredine (Oliveira et al., 2019).

Naftalen spada među odabrane PAH-ove koji se prati u vazduhu unutrašnjeg prostora, a referentna vrednost od 10 µg/m³, kao maksimalna prosečna koncentracija, definisana je samo za naftalen (World Health Organization, 2010). Glavni izvori emisije naftalena u vazduhu unutrašnjeg prostora su upotreba kristalnog (čistog) naftalena kao repelenta protiv moljaca i kao dezinfekcionog sredstva. Takođe, naftalen se koristi kao jedan od sastojaka za impregnaciju drveta. Izvori naftalena u vazduhu spoljašnje sredine uglavnom potiču iz fugitivnih emisija i izduvnih gasova motornih vozila (Ravindra et al., 2008a; World Health Organization, 2010).

BaP predstavlja ciljno jedinjenje među PAH-ovima, čija se koncentracija određuje u vazduhu. Takođe, BaP predstavlja marker jedinjenje koje je proporcionalno ukupnom opterećenju PAH-ova. U Evropi, ciljna godišnja prosečna koncentracija BaP koja ne sme biti prekoračena u frakciji PM₁₀ je 1 ng/m³ (UNION, 2008).

2.3. Značaj kvaliteta vazduha u školama

Izloženost aerozagađenju je od posebnog značaja za deo populacije kao što su starije osobe, trudnice i deca, kao i onih koji pate od postojećih zdravstvenih stanja kao što su bolesti disajnih puteva. Deca su jedna od najosjetljivijih podgrupa populacije, jer njihov respiratorni, imuni, reproduktivni, centralni nervni i digestivni sistem nisu u potpunosti razvijeni, što ih čini podložnijim većem riziku od štetnih zdravstvenih efekata izazvanih aerozagađenjem. U odnosu na telesnu masu, deca su izložena većoj koncentraciji zagađivača nego odrasli. Pored toga,

ona obavljaju viši nivo fizičke aktivnosti, pa je njihova stopa disanja veća, a time i unos vazduha u pluća veći nego kod odraslih (Kim et al., 2015; Oliveira et al., 2019; World Health Organization, 2021b).

Obrazovanje predstavlja ključnu komponentu društvenog razvoja deteta. U razvijenim zemljama, prosečna dužina školske godine kreće se od 175 do 220 dana, a trajanje školskog dana između 5 i 8 sati (Mejía et al., 2011). Mlađa deca dnevno provedu i više od 8 sati u vrtićima. Svi oni provode značajan deo dana udišući vazduh unutrašnjeg prostora. Zato obezbeđivanje boljeg kvaliteta vazduha u takvom mikrokruženju je važno za dobrobit dece i javnog zdravlja uopšte.

Postoji značajno interesovanje za procenu povezanosti između izloženosti zagađenju vazduha u školama i uticaja na zdravlje dece, što je pokazano u brojnim epidemiološkim studijama (Mejía et al., 2011). Poslednjih godina je objavljeno nekoliko preglednih radova koji su obuhvatali različite aspekte aerozagađenja u školskim sredinama, vrste zagađivača, njihove izvore i zdravstvene efekte (Tabela 3.).

Tabela 3. Pregledni radovi o aerozagađenju u unutrašnjem prostoru i spoljašnjoj sredini škola, njihova oblast istraživanja i zaključci

Literatura	Oblast istraživanja	Zaključci
(Sadrizadeh et al., 2022)	Aerozagađenje u školama i uticaj na zdravlje učenika	Loš kvalitet vazduha u školama utiče na smanjenje kognitivnih sposobnosti kod dece
(Ding et al., 2022; Salthammer et al., 2016)	Aerozagađenje u školama i uticaj ventilacije i klimatskih parametara	Ventilacija u mnogim školama ne ispunjava adekvatne standarde, što dovodi do lošeg kvaliteta vazduha u učionicama. Termalni komfor i adekvatna ventilacija su od suštinskog značaja za održavanje dobrog kvaliteta vazduha u učionicama
(An et al., 2021; Gartland et al., 2022; Stenson et al., 2021)	Uticaj saobraćaja na nivoe aerozagađenja u unutrašnjem prostoru i spoljašnjoj sredini škola	Zagađenje koje potiče iz saobraćaja negativno utiče na školski uspeh dece i razvoj njihove radne memorije. Takođe, ima uticaj na kognitivni i razvojni nervni i respiratorni sistem dece
(Osborne et al., 2021)	Kvalitet vazduha u spoljašnjoj sredini škola u razvijenim zemljama	Mere kao što su zone čistog vazduha, ozelenjavanje školskih površina, promovisanje izleta i pozicija škole, mogu biti efikasne mere kontrole aerozagađenja
(Salonen et al., 2019)	Izloženost dece NO ₂ u školama	Izloženost NO ₂ u unutrašnjem prostoru usled infiltracije spoljašnjeg vazduha značajna je u urbanim sredinama, usled velikog obima saobraćaja

(Oliveira et al., 2019)	Izloženost dece PM i PAH-ovima u unutrašnjem prostoru i spoljašnjoj sredini škola	Kvalitet vazduha unutrašnjeg prostora u školama ima značajan doprinos ukupnoj izloženosti dece PM i PAH-ovima i potencijalne zdravstvene rizike. Monitoring PAH-ova bi trebalo da obuhvati i gasnu i čestičnu fazu PAH-ova
(Salonen et al., 2018)	Izloženost dece O ₃ u školama	Ventilacija ima suštinsku ulogu u kontroli izloženosti vazduha unutrašnjeg prostora različitim zagađivačima
(Chithra and Shiva, 2018)	Kvalitet vazduha u unutrašnjem prostoru škola i zdravstveni efekti	Nivoi zagađivača zavise od lokacije škole i njenih karakteristika, klimatskih uslova, nivoa aerozagađenja u spoljašnjoj sredini, aktivnosti učenika i tipa ventilacije. PM predstavlja glavni zagađivač i njihova koncentracija je veoma visoka u mnogim školama
(de Gennaro et al., 2014)	Metodologije koje se koriste za procenu kvaliteta vazduha u školama	Lokacija, starost zgrade, hermetičnost zgrade, dizajn učionica, ventilacija, građevinski materijali i nameštaj, aktivnosti dece i nivo aerozagađenja u spoljašnjoj sredini, igraju glavnu ulogu u koncentracijama zagađivača u učionicama

2.4. Aerozagađenje unutrašnjeg prostora i spoljašnje sredine u školama

Na globalnom nivou, postoje razlike u nivoima aerozagađenja u unutrašnjem prostoru i spoljašnjoj sredini. Ove razlike između kontinenata se uglavnom pripisuju različitim nivoima ekonomskog razvoja, društvenim i kulturnim razlikama, dok razlika u nivoima zagađivača vazduha između zemalja unutar jednog kontinenta, zavisi od geografske lokacije samih gradova (urbanizacija i planiranje, lokacija škole, vrsta konstrukcije, korišćeni materijali), klimatski i sezonski meteorološki uslovi (Oliveira et al., 2019; Salonen et al., 2019, 2018). Zbog postojanja ovih razlika, u ovom delu će akcenat biti na evropskim školama, zbog društvene i kulturološke sličnosti, kao i sličnosti u sezonskim meteorološkim uslovima između evropskih zemalja.

U Tabeli 4. dat je prikaz izmerenih nivoa HCHO, VOC-ova, NO₂ i O₃ u vazduhu unutrašnjeg prostora i spoljašnje sredine evropskih škola koje se mogu naći u literaturi (srednja vrednost – Sr, standardna devijacija – std, medijana i opseg u µg/m³).

2.4.1. Isparljiva organska jedinjenja

Sa aspekta javnog zdravlja, SZO je identifikovala 15 VOC-ova među 17 prioriternih hemikalija koje se određuju u cilju procene rizika od kombinovanog izlaganja opasnim hemikalijama, i

to: formaldehid, acetaldehid, benzol, etilbenzol, ksilen (o-, m-, p-), stiren, toluen, 1,2,3-trimetilbenzol, 1,4-dihlorobenzen, butilacetat, limonen, α -pinen, tetra- i trihloretilen i naftalen.

Na osnovu podataka koji se mogu naći u literaturi, može se videti da su nivoi HCHO u evropskim školama različiti, i dosta zavise od godišnjeg doba kad je vršeno uzorkovanje, udaljenosti škole od prometnih puteva, sredine (gradska/seoska/industrijska), ventilacije i izvora emisije u unutrašnjem prostoru. U okviru AIRMEX projekta u evropskim javnim zgradama, uključujući škole i vrtiće, opseg koncentracije HCHO u vazduhu unutrašnjeg prostora je bio 1,5–49,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Geiss et al., 2011), dok je u okviru SINPHONIE projekta, gde su prikupljeni podaci iz 115 škola u 54 evropska grada, korišćenjem usklađenog i standardizovanog protokola, gde su obuhvaćeni i rezultati šest od ovih škola, srednja vrednost formaldehida bila je 14,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Baloch et al., 2020). Slična vrednost je prijavljena i za 10 energetski efikasnih škola u Francuskoj gde su nivoi formaldehida bili 15,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Verriele et al., 2016). Nešto viši nivoi HCHO zabeleženi su u studiji koja se bavila nivoima i izvorima zagađenja vazduha u 73 učionice osnovnih škola u Portugalu, gde je prijavljen opseg 8,3–126,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Madureira et al., 2015). U studiji sprovedenoj tokom 2012/2013. godine u 2 škole u Španiji srednja vrednost formaldehida je bila $35,4 \pm 14,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Villanueva et al., 2015). Srednja vrednost formaldehida od $25 \pm 15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ je zabeležena u studiji o odnosu između ventilacije i kvaliteta vazduha u unutrašnjem prostoru koja je sprovedena u 51 učionici u 17 škola u Francuskoj (Canha et al., 2016). S druge strane, manji nivoi formaldehida su zabeleženi u školama u Grčkoj (opseg 2,3–28,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) (Kalimeri et al., 2016), Hrvatskoj (srednja vrednost $8,48 \pm 2,33 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (Brdarić et al., 2019) i Švedskoj, gde su u dve odvojene studije zabeležene vrednosti formaldehida u školama iznosile 7,13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ i 8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Kim et al., 2007; Smedje and Norbäck, 2001). U okviru SEARCH projekta, u kome su učestvovalе škole iz 6 evropskih zemalja, prijavlje prosečne vrednosti za HCHO bile su u opsegu 1,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ do 33,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Csobod et al., 2010).

U većini slučajeva, koncentracije ostalih VOC-ova u vazduhu unutrašnjeg prostora škola su značajno veće od koncentracija u spoljašnjoj sredini, što ukazuje da se VOC-ovi uglavnom emituju iz nekog izvora koji je prisutan u unutrašnjem prostoru. U većini škola, u spoljašnjoj sredini nisu detektovani D-limonen i α -pinen (Verriele et al., 2016; Villanueva et al., 2018), ili su detektovani u značajno nižim koncentracijama nego u unutrašnjem prostoru (Geiss et al., 2011; Kalimeri et al., 2016; Madureira et al., 2015; Villanueva et al., 2018).

U evropskim zemljama, koncentracije TCE u unutrašnjem prostoru su generalno niže od 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, a koncentracije PCE su generalno znatno ispod 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, sa srednjim koncentracijama u rasponu od 0,16 do 8,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (World Health Organization, 2010). U SINPHONIE studiji prijavljene su srednje vrednosti PCE u školama od 1,35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, sa najvećom izmerenom vrednošću od 11,14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Baloch et al., 2020). U školama u Francuskoj, TCE i PCE nisu bili detektovani (Verriele et al., 2016), a srednja vrednost PCA u unutrašnjem prostoru 115 evropskih škola je bila 1,35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Baloch et al., 2020).

Na nivoe VOC-ova u unutrašnjem prostoru škola utiče više faktora, kao što su vrsta i starost građevinskog materijala i procesi renoviranja (Csobod et al., 2010; Verriele et al., 2016), potrošački proizvodi, ventilacija, kao i udaljenost od puteva ili industrije (Stranger et al., 2008; Villanueva et al., 2018). S druge strane, sezonske varijacije uzrokuju akumulaciju VOC-ova u unutrašnjem prostoru zbog smanjene ventilacije zimi (Kalimeri et al., 2016; Rösch et al., 2014). Takođe, industrija ili prometni putevi, stvaraju izvore emisije koji doprinose različitom nivou zagađenja u školama u industrijskim, urbanim i ruralnim sredinama (Stranger et al., 2008; Villanueva et al., 2018). Ova velika raznolikost mogućih izvora VOC-ova u vazduhu

unutrašnjeg prostora i spoljašnje sredine predstavlja veliki izazov za određivanje porekla pojedinačnih VOC-ova (Rösch et al., 2014).

2.4.2. Azot-dioksid

Kako je NO₂ kao zagađivač povezan sa emisijama iz saobraćaja i industrije, nivoi koncentracije NO₂ koji su izmereni u školskim sredinama u Evropi su generalno viši u urbanim nego u ruralnim sredinama (Błaszczuk et al., 2017; Villanueva et al., 2018), i generalno viši u vazduhu spoljašnje sredine u poređenju sa vazduhom unutrašnjeg prostora (Błaszczuk et al., 2017; Brdarić et al., 2019; Csobod et al., 2010; Pegas et al., 2011; Verrielle et al., 2016). U nekim slučajevima, koncentracije NO₂ u učionicama bile su veće od koncentracija u vazduhu spoljašnje sredine (Stranger et al., 2008; Villanueva et al., 2018).

Veće koncentracije NO₂ u učionicama su uočene tokom grejnog nego tokom negrejnog perioda, pa se može zaključiti da su veće koncentracije zimi uglavnom posledica većih koncentracija NO₂ iz spoljašnje sredine, koje potiču od sagorevanja fosilnih goriva za grejanje i transport. Takođe, tokom zime školsko okruženje bilo je slabo provetravano da bi se obezbedila toplotna izolacija, a ova loša ventilacija je omogućavala manje prodiranje NO₂ iz spoljašnje sredine, a zagađivači bi se mogli akumulirati u unutrašnjem vazduhu zbog većih koncentracija na otvorenom nego tokom leta (Salonen et al., 2019).

Salonen i sar. (2019) su na osnovu objavljenih literaturnih podataka procenili veličinu i trendove globalne i lokalne izloženosti NO₂ u školama. Nakon analize podataka o srednjim koncentracijama NO₂ na različitim kontinentima, uočeno je da je srednja koncentracija NO₂ u školama značajno viša u Okeaniji i Aziji nego u Evropi. Australija i Azija imaju za više od dva faktora veće srednje koncentracije NO₂ u učionicama nego Evropa i Severna Amerika (Salonen et al., 2019).

2.4.3. Ozon

Iako povećane koncentracije ozona dovode do zabrinutosti u bilo kojoj vrsti zatvorenog okruženja, on je od posebnog značaja u školama. Međutim, do danas je malo pažnje posvećeno ozonu u zatvorenom prostoru kao što su škole (Salonen et al., 2018).

Na osnovu studija prikazanih u Tabeli 4., može se zaključiti da su prosečni nivoi ozona u unutrašnjem prostoru u školskim ustanovama bili znatno niži od prosečnih nivoa u spoljašnjoj sredini (HESE, 2006; Kalimeri et al., 2016; Stranger et al., 2008; Verrielle et al., 2016). Takođe je prijavljena značajna korelacija između koncentracija O₃ u unutrašnjem prostoru i spoljašnjoj sredini za sve škole u Grčkoj, bez značajne sezonske razlike u pogledu nivoa ovog gasa u unutrašnjem prostoru (Kalimeri et al., 2016). U okviru SINPHONI projekta, prijavljena je srednja koncentracija ozona u unutrašnjem prostoru škola u Evropi od 6,93 µg/m³, dok je u okviru HESE projekta, srednja koncentracija bila 14,3 µg/m³ za evropske škole.

Tabela 4. Pregled nivoa HCHO, VOC-ova, NO₂ i O₃ (µg/m³) u školskim sredinama u Evropi

Opis/Literatura	Zagađivač	Sredina	Mesto	Sr ± std	Medijana	Opseg
18 škola u Španiji, tokom 2013. godine (Villanueva et al., 2018)	HCHO	ruralna	vrtić	35,75 ± 9,9	35,3	24,9-52,7
			škola	30,2 ± 9,1	27,72	18,4-41,7
			spolja	1,1 ± 0,3	1,04	0,8-1,5
		urbana	vrtić	14,8 ± 1,7	14,4	13,2-17,7
			škola	31,1 ± 22,6	20,4	11,2-65,5
			spolja	1,4 ± 0,5	1,2	1,1-2,4
		industrijska	vrtić	25,4 ± 3,9	25,9	19,3-29,9

27 škola u Belgiji, dec 2002- jun 2003 (Stranger et al., 2008)	Benzen	ruralna	škola	24,7 ± 12,4	22,3	13,0-48,3
			spolja	1,0 ± 0,1	1,0	0,9-1,2
			vrtić	1,3 ± 0,1	0,33	0,2-0,5
		urbana	škola	0,3 ± 0,1	0,27	0,2-0,4
			spolja	0,3 ± 0,1	0,30	0,2-0,3
			vrtić	0,5 ± 0,1	0,48	0,4-0,6
		industrijska	škola	0,5 ± 0,1	0,48	0,4-0,5
			spolja	0,6 ± 0,1	0,57	0,5-0,8
			vrtić	0,9 ± 0,6	0,67	0,6-2,1
		pinen	škola	0,7 ± 0,1	0,66	0,6-0,9
			spolja	0,9 ± 0,2	0,98	0,7-1,1
			vrtić	3,0 ± 1,6	2,84	1,5-6,0
10 škole u Francuskoj (Verriele et al., 2016)	Limonen	ruralna	škola	2,9 ± 1,6	3,41	0,8-4,5
			spolja	0,14 ± 0,02	0,14	ld-0,2
			vrtić	1,6 ± 1,4	1,06	0,3-3,7
		urbana	škola	1,4 ± 0,7	1,03	0,7-2,7
			spolja	0,2 ± 0,1	0,20	0,2-0,3
			vrtić	1,8 ± 1,2	1,70	0,6-3,6
		industrijska	škola	1,2 ± 0,5	1,11	0,7-2,1
			spolja	0,2 ± 0,1	0,21	ld-0,4
			vrtić	14,3 ± 11,5	10,51	6,2-37,0
		ruralna	škola	20,5 ± 21,2	9,54	4,0-56,4
			spolja	nd	nd	nd
			vrtić	18,9 ± 8,0	14,9	6,3-25,7
	NO ₂	urbana	škola	12,0 ± 9,8	9,3	3,1-30,3
			spolja	nd	nd	nd-0,1
			vrtić	11,9 ± 11,8	8,71	1,1-33,7
		industrijska	škola	33,2 ± 36,5	18,43	3,04-94
			spolja	0,2 ± 0,1	0,21	nd-0,4
			vrtić	4,9 ± 2,5	4,32	8,1-24,9
		ruralna	škola	8,9 ± 10,5	5,16	1,4-29,3
			spolja	1,6 ± 0,5	1,57	1,0-2,2
			vrtić	19,9 ± 5,6	20,80	11,5-25,2
		urbana	škola	15,2 ± 5,3	15,10	7,5-23,1
			spolja	8,5 ± 6,4	7,49	1,0-16,8
			vrtić	12,4 ± 5,1	12,7	5,4-20,6
2 škole i 1 vrtić u Grčkoj,	NO ₂	urbana	škola	13,4 ± 2,5	14,0	9,8-15,8
			spolja	6,0 ± 2,2	4,7	3,7-9,2
		prigradska	unutra			14-159
			spolja			14-79
	O ₃	urbana	unutra			36-147
			spolja			27-73
		prigradska	unutra			nd-9,9
			spolja			nd-6,4
	Benzen	urbana	unutra	1,54 ± 0,44		4,6-71,4
			spolja	0,41 ± 0,09		1,0-79,4
		prigradska	unutra	1,87 ± 0,71		0,30-3,08
			spolja	0,40 ± 0,10		0,14-0,75
	HCHO	unutra			15,6	0,68-4,36
						0,10-0,75
	Benzen	unutra			1,9	
					1,1	
	Pinen	unutra			0,9	
					1,8	
	Limonen	unutra			nd	
					1,4	
	TCE	unutra			nd	
					nd	
	PCE	unutra			nd	
					nd	
	O ₃	unutra			3,9	
					31,0	
	NO ₂	unutra			18,0	
					23,3	
	O ₃	grejni	unutra		~ 2-9	

2 sezone 2011/2012 (Kalimeri et al., 2016)			spolja			47,9-70,3
		negrejni	unutra		~ 0,2-7	
	NO ₂	grejni	spolja		~ 9-15	59,2-77,3
			unutra			7-23,5
		negrejni	spolja		~ 6-30	
	HCHO	grejni	unutra	4	3	14,5-67,8
			spolja			2,3-7,3
		negrejni	unutra	14,2	10,5	1,1-1,3
	Benzen	grejni	spolja			6,7-28,5
			unutra	6,2	6,6	1,6-2,3
		negrejni	spolja			4,1-9,4
			unutra	3,1	2,3	3,7-4
	TCE	grejni	spolja			1,5-6,1
		negrejni	unutra		~ 10-50	1,4-1,5
	Pinen	grejni	spolja		~ 11-15	
		negrejni	unutra		~ 2-9	
	Limonen	grejni	spolja		~ nd-10	
		negrejni	unutra		~ 8-20	nd-7,6
			spolja			
			unutra		~ nd-2	
2 škole u Hrvatskoj, 2012 (Brdarić et al., 2019)	HCHO		unutra	8,48± 2,33		
			spolja	1,3		
	Benzen		unutra	1,04± 0,75		
			spolja	0,72		
	NO ₂		unutra	11,12± 2,49		
			spolja	13,44		
SINPHONIE studija, 115 škola u 54 evropska grada, 2011/2012, (Baloch et al., 2020)	Benzen			4,47 ± 5,94		
	HCHO			14,50± 10,25		
	PCE		unutra	1,35± 5,58		
	Limonen			41,12± 81,34		
	O ₃			6,93± 14,17		
AIRMEX projekat, 2003-2008, 182 javne zgrade uključujući škole i vrtice (Geiss et al., 2011)	Benzen		unutra		2,6	0,5-63,7
			spolja		2,1	
	HCHO		unutra		14,1	1,5-49,7
			spolja		2,4	0,3-7,3
	Limonen		unutra		2,6	nd-175,7
			spolja		0,2	nd-2,4
	pinen		unutra		1,5	nd-47,3
			spolja			nd-1,5
20 škola, 73 učionice u Portugalu, 2011-2013 (Madureira et al., 2015)	Benzen		unutra		2,5	1,5-2,7
			spolja		2,2	1,6-2,8
	HCHO		unutra		17,5	8,24-126,9
			spolja		2,74	1,82-4,17
	Limonen		unutra		23,1	2,8-215,3
			spolja		2,1	1,4-2,6
	Pinen		unutra		1,8	1,0-32,0
			spolja		2,3	1,4-4,1
39 škola u Španiji, 2 kampanje 2012/2013 (Rivas et al., 2014)	NO ₂		unutra	30 ± 12	30	5,1-69
HESE studija, 21 škola u 6 evropskih zemalja (HESE, 2006)			spolja	47 ± 17	46	10-111
	NO ₂		unutra	14,1 ± 8,1	14,8	3,4-14,5
			spolja	64,2 ± 68,1		
	O ₃		unutra	14,3 ± 14,1	6,9	3,0-48,5
			spolja	49,4 ± 14,7		
17 škola u Francuskoj, 2011 (Canha et al., 2016)	Benzen		unutra	2,1 ± 2,2		nd-8,5
			spolja	1,7 ± 1,9		nd-6,7
	TCE		unutra	2,3 ± 6,4		nd-28,2
			spolja	1,3		nd-14,9
	PCE		unutra	1,1 ± 2,3		nd-11,5
			spolja	nd		
	HCHO		unutra	25,1 ± 14,8		6,8-66,2
			spolja	1,8		nd-2,6
8 škola u Švedskoj, 2000. (Kim et al., 2007)	HCHO		unutra	7,13		3-16
			spolja	0,19		0,08-0,27

oko 100 učionica u Švedskoj, 1993-1995 (Smedje and Norbäck, 2001)	HCHO	unutra	8	<5-72
SEARCH projekat, 60 škola iz 6 evropskih zemalja (Csobod et al., 2010)	HCHO	unutra	1,5-33,1	
	Benzen	unutra	2,0-7,4	
	NO ₂	unutra	10-22	

2.4.4. Respirabilne čestice

U literaturi o aerozagađenju u školskim sredinama, od svih zagađivača najviše su određivane PM. Iako postoji veliki broj studija i podataka o PM, oni nisu dovoljni da bi se opisali i na adekvatan način reprezentovali nivoi PM za određenu zamlju, a još manje za kontinent. Različite studije se fokusiraju na različite frakcije PM (Fromme et al., 2008, 2007; Madureira et al., 2012; Pegas et al., 2012). S druge strane, uzorkovanja PM izvedena su korišćenjem različitih metodologija. U nekim studijama su PM merene pomoću uređaja koji prate nivo PM u realnom vremenu (Fromme et al., 2007; Madureira et al., 2012), dok su druge studije koriste aktivne uzorkivače (pumpe), koji mogu imati različite protoke vazduha (Oliveira et al., 2016, 2015; Pegas et al., 2012; Rivas et al., 2014). Takođe, vremena uzorkovanja nisu ista u svim studijama (Fromme et al., 2007; Pegas et al., 2012; Stranger et al., 2008). Metode detekcije se takođe razlikuju (laserska fotometrija, metoda beta merača i gravimetrijska detekcija), pa sve ovo dodatno komplikuje poređenje.

Bez obzira na ove razlike, na osnovu pregleda literature, može se zaključiti da su koncentracije PM u školskom okruženju visoke, a naročito u blizini prometnih puteva i industrijskih kompleksa (Błaszczuk et al., 2017; Pegas et al., 2012; Stranger et al., 2008). Takođe, u mnogim studijama su prijavljivani viši nivoi PM u unutrašnjem prostoru nego u spoljašnjoj sredini (Błaszczuk et al., 2017; Fromme et al., 2008; Madureira et al., 2016, 2015; Matić-Savićević, 2018; Stranger et al., 2008).

Oliveira i sar (2019), su u okviru svoje studije, na osnovu publikovanih radova odredili medijane prijavljenih koncentracija PM₁₀ i PM_{2,5} u školskom okruženju. U vazduhu unutrašnjeg prostora evropskih škola, medijana za PM₁₀ je bila 105 µg/m³, dok su se nivoi u spoljašnjoj sredini kretali između 21 µg/m³ i 166 µg/m³ (medijana 46,6 µg/m³). Nivoi PM_{2,5} u unutrašnjem prostoru škola su se kretali između 5,14 µg/m³ i 100 µg/m³ (medijana 35 µg/m³), a u spoljašnjoj sredini između 6,1 µg/m³ i 115 mg/m³ (medijana 29 µg/m³). Autori su takođe naglasili da su koncentracije PM_{2,5} značajno varirale među zemljama (Oliveira et al., 2019). U okviru SINPHONIE projekta, prijavljena je srednja vrednost koncentracije PM_{2,5} u učionicama evropskih škola od 45,31 ± 34,55 µg/m³ (Baloch et al., 2020), dok se srednja vrednost PM₁₀ u okviru SEARCH projekta kretala između 56 µg/m³ i 102 µg/m³ (Csobod et al., 2010).

Različiti nivoi PM u školama posledica su različite gustine zauzetosti prostora, aktivnosti koje se sprovode unutar učionica, fizičkih karakteristika zgrada, spoljašnjeg okruženja, tipa ventilacije i godišnjeg doba. Resuspenzija čestica sa podova ili igrališta, tokom kretanja dece, je veoma značajan izvor čestica u zatvorenom prostoru u školama i verovatno glavni razlog za povišene koncentracije PM. Takođe, PM unutra unose direktno deca na obući ili odeći. S druge strane, kuvanje, čišćenje, upotreba štampača i fotokopirnih mašina takođe predstavljaju važne izvore PM u unutrašnjem prostoru u školama (Morawska et al., 2017; Salthammer et al., 2016). Pored ovih izvora, izvori PM u unutrašnjem prostoru škola su nameštaj, kao i kombinovana mešavina organskih materija (ljuspice kože, vlakna tkanine, moguća kondenzacija isparljivih organskih jedinjenja) i čestica kalcijuma, koje potiču od krede i/ili guljenja zidova (Amato et al., 2014).

2.4.5. Policiklični aromatični ugljovodonici

U poređenju sa PM, u literaturi se može naći daleko manje podataka o nivoima PAH-ova u školskom okruženju. Pored toga, neke od studija su se fokusirale na PAH-ove koji su prisutni u različitim frakcijama PM (Alves et al., 2014; Gatto et al., 2014; Liaud et al., 2014; Madureira et al., 2015), dok su samo neke uključile i gasnu fazu PAH-ova (Krugly et al., 2014; Oliveira et al., 2015). Takođe, vreme i period uzorkovanja bio je drugačiji (Alves et al., 2014; Cirillo et al., 2006; Gatto et al., 2014; Krugly et al., 2014; Liaud et al., 2014; Oliveira et al., 2015; Romagnoli et al., 2014). Usled ovih razlika, kao i relativno malo dostupnih podataka, nemoguće je na adekvatan način opisati nivoe PAH-ova u evropskim školama. Oliveira i sar (2019) procenili su da se nivoi PAH-ova na PM u evropskim školama kreću u opsegu 0,23-61,7 ng/m³ (medijana 3,11 ng/m³) u unutrašnjem prostoru i 0,83-52,9 ng/m³ (medijana 3,37 ng/m³) u spoljašnjoj sredini. Takođe je procenjeno da su koncentracije benzo(a)pirena vezanog za PM u spoljašnjoj sredini škola kretale između 0,07 i 4,0 ng/m³ (medijana 0,49 ng/m³), a u unutrašnjem prostoru između 0,02 i 3,6 ng/m³ (medijana 0,75 ng/m³) (Oliveira et al., 2019).

Uprkos tome što je sastav gasne faze u vazduhu često zanemaren, neki autori su istakli njen veliki doprinos ukupnim koncentracijama PAH-ova u vazduhu (Krugly et al., 2014; Oliveira et al., 2016, 2015), jer su gasoviti PAH-ovi činili ~80–97% ukupnih PAH-ova u školskim sredinama i često su prisutni u značajno većim koncentracijama nego u frakcijama PM (Krugly et al., 2014; Oliveira et al., 2019, 2016, 2015). PAH-ovi sa 2–3 benzenova prstena su pretežno nađeni u gasnoj fazi, dok su PAH-ovi sa 5 i 6 prstenova bili vezani za PM. PAH-ovi sa 4 prstena su bili raspoređeni između obe faze (Krugly et al., 2014; Oliveira et al., 2016, 2015).

Prijavljene su veće koncentracije PAH-ova u školama koje se nalaze u urbanim sredinama u poređenju sa ruralnim (Cirillo et al., 2006), kao i veći nivoi tokom grejnog perioda u odnosu na negrejni (Gatto et al., 2014; Romagnoli et al., 2014). Generalno gledano, nivoi koncentracija PAH-ova u unutrašnjem prostoru škola bile su niže od nivoa PAH-ova u spoljašnjoj sredini, što ukazuje da nivoi PAH-ova u unutrašnjem prostoru škola zavise najviše od nivoa PAH-ova u spoljašnjoj sredini. Međutim, u nekim studijama, prijavljeni su viši nivoi PAH-ova u unutrašnjem prostoru škola (Alves et al., 2014; Cirillo et al., 2006; Oliveira et al., 2016). PAH-ovi se u vazduhu nalaze kao složene smeše, pa njihovi profili mogu značajno da variraju. Ponovna emisija i sorpcija gasovitih PAH-ova sa unutrašnjih površina, resuspenzija unutrašnje prašine i emisije PAH-ova koje potiču od kuvanja (menze ili kuhinje u školama), čišćenja i aktivnosti dece mogu dovesti do povećanja nivoa PAH-ova u unutrašnjem prostoru škola. Takođe, grejanje i upotreba neke elektronske opreme su relevantni izvori PAH-ova u zatvorenim prostorima u školama (Alves et al., 2014; Gatto et al., 2014; Krugly et al., 2014; Morawska et al., 2017; Oliveira et al., 2019).

Koncentracija naftalena u evropskim školama je bila ispod 10 µg/m³. Ova vrednost predstavlja srednju godišnju koncentraciju preporučenu od strane SZO za vazduh unutrašnjeg prostora (World Health Organization, 2010). S druge strane, koncentracije benzo(a)pirena u vazduhu unutrašnjeg prostora nekih evropskih škola premašile su ciljnu vrednost od 1,0 ng/m³, postavljenu od strane EEA kao godišnja srednja vrednost koja ne sme biti prekoračena u cilju zaštite zdravlja populacije (Błaszczuk et al., 2017; Oliveira et al., 2017; Romagnoli et al., 2014).

2.5. Aerozagađenje u školskom okruženju u Srbiji

Iako je kvalitet vazduha u unutrašnjoj i spoljašnjoj sredini škola u fokusu poslednjih 20 godina, u Srbiji se on ne prati u dovoljnoj meri. U literaturi se može naći jako malo podataka o aerozagađenju u školskom okruženju. Većina objavljenih radova na ovu temu odnosi se na praćenje radona kao zagađivača unutrašnjeg prostora u školama (Bossew et al., 2014; Manić et al., 2019; Žunić et al., 2017, 2010; Zunic et al., 2013), kao i praćenje CO₂, T i rH i ispitivanja energetske efikasnosti i uticaja provetrenosti unutrašnjeg prostora u školama (Lazović et al., 2022, 2016; Turanjanin et al., 2014; Vučićević et al., 2014). Četiri studije su bile fokusirane na ispitivanje metala, hlorovanih organskih jedinjenja i PAH-ova u prašini sa puteva prikupljenoj u okolini škola i procenu rizika (Škrbić et al., 2019, 2018; Škrbić and Marinković, 2019; Stajic et al., 2016). Nivoi respirabilnih čestica su prijavljeni u par studija (Jovanović et al., 2014, 2013; Kovačević et al., 2015; Lazović et al., 2015; Matic et al., 2017; Matić et al., 2021; Živković et al., 2022, 2015), dok su PAH-ovi u vazduhu bili tema samo tri studije (Jovanovic and Zivkovic, 2020; Živković et al., 2022, 2015). Od ukupno 22 studije, njih 12 je delimično ili potpuno koristilo rezultate prikazane u ovoj disertaciji.

U okviru SEARCH projekta, u 10 osnovnih škola u Beogradu mereni su određeni zagađivači (PM₁₀, NO₂, CO₂, CO, benzen, toluen, ksilen, etil-benzen, HCHO) i elementi zone termalnog komfora (T, rH, gustina zauzetosti prostora, dinamika razmene vazduha) tokom grejne sezone 2007/2008. Rezultati su bili deo doktorske disertacije, čiji je cilj bio definisanje prediktora respiratornog zdravlja učenika osnovnih škola (Matić-Savićević, 2018). U okviru ove studije, opseg srednjih vrednosti u ovim školama bio je 44,7-162,1 µg/m³ za PM₁₀, 3,6-13,2 µg/m³ za benzen, 9,4- 29,5 µg/m³ za NO₂ i 0,8-4,4 µg/m³ za HCHO.

Ova disertacija predstavlja prvu kompleksnu analizu kvaliteta vazduha u školskim sredinama, te stoga doprinosi boljim saznanjima o aerozagađenju u unutrašnjem prostoru i spoljašnjoj sredini u obrazovnim ustanovama u Srbiji.

3. METODOLOGIJA

3.1. Merna mesta i period uzorkovanja

U okviru ovog rada, merenje aerozagađenja je vršeno u šest osnovnih škola i dva vrtića u Srbiji. Svaka od škola se nalazi u drugačijem okruženju, sa ciljem da se obuhvate različiti uticaji okoline koji mogu da utiču na sastav aerozagađenja u unutrašnjem prostoru i spoljašnjoj sredini škola. Od šest škola, dve se nalaze u ruralnoj sredini, u selima Grljan i Zlot. Ostale četiri škole i dva vrtića se nalaze u urbanoj sredini, u Beogradu, Boru i Zaječaru. Škola i vrtić u Boru predstavljaju škole koje su pod uticajem industrije, jer se nalaze u blizini rudarsko-topioničarskog kompleksa RTB Bor. Škole u Zaječaru predstavljaju škole koje su pod uticajem individualnih ložišta i saobraćaja, dok škole u Beogradu se nalaze u urbanom stambenom području. Karakteristike svake od škola su date u Tabeli 5.

Tabela 5. Karakteristike škola (Š) i vrtića (V) u kojima su vršena merenja.

	Š1	Š2	Š3	Š4	Š5	V6	V7	Š8
Sredina/izvor	seoska	urbana	seoska	urbana	urbana	urbana	urbana	urbana
Mesto	Grljan	Zaječar	Zlot	Bor	Beograd	Bor	Beograd	Zaječar
Godina izgradnje	1971	1892	1839	1979	1976	1972	1942	1972
Renovirana	2006	2007	1948	/	/	2010	2007	2008
Površina (m ²)	1600	1744	3000	6460	7484	1000	677	4081
Učionice (m2)	54 ± 0,0	59,7 ± 3,5	28,0 ± 5,7	60,0 ± 0,0	70,7 ± 1,9	51,7 ± 4,7	52,5 ± 3,8	54,7 ± 3,5
Visina (m)	3,6	3,25	4	3,5	4	4,3	3,5	3,5
Površina prozora (m ²)	11,0 ± 0,3	11,7 ± 2,4	5,2 ± 2,1	14,0 ± 0,0	20,7 ± 2,2	18,3 ± 2,4	13,3 ± 3,5	11,0 ± 0,3
Okvir prozora	drveni	drveni	drveni	aluminijumski	aluminijumski	aluminijumski	drveni	aluminijumski
Materijal poda	Laminat/ drvo	drvo/pločice	drvo	linoleum/ pločice	linoleum/ pločice	beton/ itison	drvo	drvo/ linoleum
Zidovi i plafon	vodootporne boje	vodootporne boje/ gips	vodootporne boje/ kreč	kreč	kreč	kreč/ lamperija	kreč	kreč
Tip energije koji se koristi za grejanje	Localno grejanje/ ugalj	Toplana/ toplotna pumpa	Localno grejanje/ ugalj	Toplana/ toplotna pumpa	Toplana/ toplotna pumpa	Toplana/ toplotna pumpa	Toplana/ toplotna pumpa	Localno grejanje/ ugalj
Tip table	crna sa kredom	bela sa markerima	crna sa kredom	crna sa kredom	bela sa markerima	crna sa kredom	bela sa markerima	crna sa kredom
Materijal nameštaja	drvo, metal, plastika	drvo, šperploča, metal	drvo, metal	drvo, šperploča, metal, plastika	drvo, metal	drvo, šperploča, metal, plastika	drvo, metal, plastika	drvo, šperploča, metal
Čišćenje	2 puta dnevno	2 puta dnevno	1 puta dnevno	2 puta dnevno	2 puta dnevno	2 puta dnevno	2 puta dnevno	2 puta dnevno
Kuhinja	ne	ne	da	ne	da	da	da	ne
Izvori emisije u okolini	septičke jame, individualna ložišta, štale	saobraćaj, individualna ložišta	septičke jame, individualna ložišta, štale	Industrija	Parking, toplana	Industrija, saobraćaj	Saobraćaj	Individualna ložišta, saobraćaj

U svakoj od škola i vrtića izabrane su po tri učionice u kojima su uzorkovani zagađivači. Istovremeno, uzorkovanje je vršeno i u spoljašnjoj sredini, uglavnom na terasi ili u dvorištu, u zavisnosti od uslova (Slika 3.), kako bi se uporedio nivo zagađivača u unutrašnjem prostoru i spoljašnjoj sredini svake od škola i vrtića.



Slika 3. Uzorkovanje u spoljašnjoj sredini u dvorištu škole Š2 (levo) i na terasi škole Š4 (desno).

U svakoj školi i vrtiću, uzorkovanje je sprovedeno tokom grejnog perioda, dok u školama Š2, Š3, Š4 i Š5 uzorkovanje je vršeno i tokom negrejnog perioda, kako bi mogli da se porede nivoi aerozagađenja tokom oba perioda i ispituju sezonske promene. Uzorkovanje je vršeno sukcesivno. Počelo je u decembru 2011. godine, a završeno je u junu 2012. godine.

3.2. Opis uzorkovanja

Za uzorkovanje vazduha u cilju ispitivanja aerozagađenja u školama i vrtićima, korišćene su dve metode uzorkovanja – aktivno i pasivno uzorkovanje. U svakoj od učionica, kao i u spoljašnjoj sredini, korišćen je isti protokol za uzorkovanje.

Zagađivači vazduha, kao parametri kvaliteta vazduha unutrašnjeg prostora i spoljašnje sredine, koji su mereni i analizirani su: respirabilne čestice ($PM_{2,5}$ i PM_{10}), ukupne suspendovane čestice (TSP), PAH-ovi adsorbovani na česticama $PM_{2,5}$, PM_{10} i TSP, kao i PAH-ovi u gasnoj fazi, isparljiva organska jedinjenja, formaldehid, ozon, azot-dioksid i ugljen-dioksid. Uporedo je merena temperatura i vlažnost u svim učionicama, kao i u spoljašnjoj sredini.

3.2.1. Pasivno uzorkovanje

Pasivno uzorkovanje vazduha je sprovedeno tokom pet radnih dana (od ponedeljka ujutru do petka popodne), pomoću pasivnih Radiello uzorkivača (Sigma Aldrich). Pasivnim uzorkivačima uzorkovani su HCHO, VOC-ovi, NO_2 i O_3 .

Svi uzorkivači su bili postavljeni u učionicama na minimumu 1,5 m visine iznad nivoa poda i maksimalno udaljeni od prozora. U spoljašnjoj sredini pasivni uzorkivači su bili postavljeni u posebne zaštićene kutije, kako ne bi bili direktno izloženi vremenskim prilikama (Slika 4.).



Slika 4. Uzorkovanje pasivnim uzorkivačima u spoljašnjoj sredini (levo) i unutrašnjem prostoru (desno).

3.2.2. Aktivno uzorkovanje

Uzorkovanje svih frakcija čestica ($PM_{2,5}$, PM_{10} i TSP), kao i gasne faze PAH-ova, vršeno je pomoću referentnih uzorkivača - Leckel pumpi (model LVS3, Sven Leckel, Nemačka). Protok vazduha je bio $2,3 \text{ m}^3/\text{h}$ i pumpe su bile opremljene posebnim glavama za uzorkovanje $PM_{2,5}$, PM_{10} i TSP. U sklopu glave za TSP nalazio se deo za poliuretansku penu (PUF), koji služi za uzorkovanje gasne faze PAH-ova. Vršeno je 24h uzorkovanje za svaku frakciju čestica, kontinuirano tokom 5 dana u svakoj školi i vrtiću, tokom grejnog i negrejnog perioda. Za uzorkovanje čestica korišćeni su kvarcni filteri (Whatman QM-A, prečnika 47mm).

Uzorkovanje $PM_{2,5}$ čestica je vršeno u svakoj učionici (tri dnevna uzorka u unutrašnjem prostoru za svaku školu i vrtić) i napolju (jedan dnevni uzorak u spoljašnjoj sredini za svaku školu i vrtić). Čestice PM_{10} i TSP, kao i gasna faza PAH-ova, je uzorkovana u po jednoj učionici i spoljašnjoj sredini. Ukupno osam pumpi je korišćeno za uzorkovanje u svakoj školi i vrtiću (Slika 5.).



Slika 5. Uzorkovanje u unutrašnjem prostoru pomoću Leckel pumpi (levo) i OSIRIS uređaja (desno).

Radi boljeg identifikovanja nivoa i izvora $PM_{2,5}$ čestica u unutrašnjem i spoljašnjem prostoru, $PM_{2,5}$ su uzorkovani tokom dva perioda dana. Prvi period je obuhvatao školske sate, kada su

deca boravila u učionicama. Taj period je, u zavisnosti od škole ili vrtića, trajao od 7:30h do oko 18h. Drugi period je obuhvatao sate nakon nastave, uključujući noćne sate i rane jutarnje sate kada u učionicama nije bilo dece. Zbog nedostatka filtera, jedino su u školi Š8 vršena dnevna uzorkovanja PM_{2,5} čestica u 5 učionica. Takođe, u školi Š3 tokom grejnog perioda, zbog vremenskih uslova i obilnih snežnih padavina, 3 dana nije bilo moguće uzorkovanje tokom drugog perioda dana.

Pumpe su bile postavljene na podu učionica i udaljene minimum 1 m od zidova. U spoljašnjoj sredini, zavisno od uslova, pumpe su bile postavljene na terasama ili u zaštićenim kavezima u dvorištu škola i vrtića (Slika 3. i Slika 5.).

Dodatno, u cilju ispitivanja uticaja aktivnosti dece na nivoe PM u unutrašnjem prostoru, u dve škole (Š3 i Š4), mereni su nivoi PM pomoću prenosivog uređaja OSIRIS (model 2315), koji očitava masene frakcije PM u realnom vremenu (Slika 5.). Ovaj uređaj koristi tehniku rasipanja svetlosti za određivanje koncentracije PM u vazduhu (opseg 0,4-20 µm). Vazduh se uzorkuje pomoću pumpe, prolazi kroz laserski snop u fotometru koji detektuje određenu frakciju PM. U cilju ovog istraživanja, korišćene su frakcije PM_{2,5} i PM₁₀.

3.2.3. Merenje temperature, relativne vlažnosti i ugljen-dioksida

Temperatura, relativna vlažnost i koncentracija CO₂ u unutrašnjem prostoru mereni su u svakoj učionici instrumentom za merenje ambijentalnog vazduha Testo 435-4, opremljenim odgovarajućom sondom (IAK 0632 1535), koji ima preciznost od ± 50 ppm i opseg merenja od 0–5000 ppm. U spoljašnjoj sredini, temperatura, relativna vlažnost i koncentracija CO₂ merena je pomoću Testo 445 uređaja sa preciznošću od ± 1 ppm i opsegom merenja od 0–10.000 ppm. Merenja su vršena svakih 10 minuta na svim mernim mestima. Za analizu rezultata korišćene su prosečne dnevne vrednosti temperature, relativne vlažnosti i koncentracije CO₂, dobijene usrednjavanjem desetominutnih podataka.

3.2. Hemijske analize

3.2.1. Određivanje formaldehida

Formaldehid je uzorkovan pomoću Radiello (RAD165) pasivnih uzorkivača, koji se sastoje od kertridža napunjenog 2,4-dinitrofenilhidrazinom (2,4-DNPH) (Maugeri, 2007). Nakon uzorkovanja HCHO, svaki kertridž je zatvoren i čuvan na temperaturi <4°C do analize. HCHO je nakon uzorkovanja desorbovan u 2 mL acetonitrila i ručno mešan oko 30 min. Zatim je rastvor propušten kroz špic-filter (CA membrana, veličina pora 0,45 µm), a nakon toga koncentracija formaldehida u uzorku određena je metodom tečne hromatografije visokih performansi izokratske reverzne faze pomoću Waters ACQUITY Ultra Performance Liquid Chromatography (UPLC) sa TUV detektorom koji je radio na talasnoj dužini od 360 nm. Korišćena je ACQUITY UPLC™ BEH C₁₈ (1,7µm, 100mm×2,1mm, Waters) kolona kao stacionarna faza. Injekciona zapremina bila je između 10 i 50 µL, izokratsko eluiranje acetonitril/voda 40/60 v/v 10 minuta, do acetonitril/voda 70/30 v/v još 10 minuta, i gradijent acetonitril/voda još 5 minuta. Za kalibracionu krivu korišćen je sertifikovan referentni materijal 1004 DNPH Mix 2 (47651-U, Supelco analytical), koji je sadržao smešu 30 ppm aldehida u acetonitrilu.

3.2.2. Određivanje VOC-ova

VOC-ovi su uzorkovani pomoću Radiello pasivnih uzorkivača (RAD145) (Maugeri, 2007). Ovi uzorkivači sadrže mrežastu cevčicu od nerđajućeg čelika (otvori na mreži $3 \times 8 \mu\text{m}$, prečnik 4,8 mm), napunjenu grafenom (veličina čestica 35-50). Nakon uzorkovanja, svaka cevčica je pakovana u staklene epruvete, zatvarana čepom i čuvana do analize na temperaturi $<4^\circ\text{C}$.

Analiza VOC-ova je urađena pomoću Perkin-Elmer Turbomatix termičkog desorbera, povezanog sa gasnim hromatografom (Agilent Technologies 7890) i masenim spektrometrom (Agilent Technologies 5973). Cevčice su direktno unošene u desorber (temperatura desorpcije je bila 300°C , vreme desorpcije 15 minuta, noseći gas helijum, protok 30-50 mL/min, temperatura transfer linije 200°C) i analizirana GC-MS (kolona Agilent DB5 30m x 0,32mm x 0,25mm, noseći gas helijum, protok 1 mL/min, temperatura peći 45°C u trajanju od 10 minuta, uz podizanje $5^\circ\text{C}/\text{min}$ do 115°C , nakon toga $10^\circ\text{C}/\text{min}$ do 175°C i $30^\circ\text{C}/\text{min}$ do 295°C , držano 6 minuta). Koncentracije VOC-ova su određene na osnovu kalibracionih krivi, koje su dobijene injektiranjem serije standardnih rastvora na 5 koncentracionih nivoa na neeksponirane cevčice.

Analize VOC-ova su urađene u Gradskom zavodu za javno zdravlje Beograd. Limit kvantifikacije za sve analizirane VOC-ove je iznosio $0,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

3.2.3. Određivanje NO_2

Za uzorkovanje NO_2 korišćen je Radiello RAD166, koji sadrži kertridž napravljen od mikroporoznog polietilena obloženog trietanolaminom (TEA) (Maugeri, 2007). NO_2 se hemiadsorbuje na TEA kao nitritni jon, koji se dalje kvantifikuje vidljivom spektrofotometrijom. Nakon uzorkovanja, kertridži su čuvani do analize na temperaturi $<4^\circ\text{C}$.

Nakon uzorkovanja, dodato je 5 mL dejonizovane vode u plastičnu epruvetu sa kertridžom i snažno mešano 1 minut. Iz epruvete sa kertridžom 0,5 mL rastvora je prebačeno u drugu plastičnu epruvetu i dodato 5 mL sulfanilamid (10 g sulfanilamida rastvoreno u 100 mL konc. HCl i razblaženo vodom do 1000 mL). Epruveta je zatvorena plastičnim čepom, promešano je i ostavljeno da stoji 5-10 minuta. Nakon toga je dodato 1 mL NEDA (250 mg N-(1-naftil)-etilendiamin dihidrohlorida rastvorenog u 250 mL vode), promešano je i ostavljeno da stoji 15 minuta. Nakon toga, pripremljena je serija standardnih rastvora natrijum-nitrita koncentracije od 0,1 do 20 mg/L i izmerena apsorbanca na 537 nm u odnosu na dejonizovanu vodu. Na isti način snimljena je i apsorbanca uzoraka i određena koncentracija očitavanjem sa kalibracione krive.

3.2.4. Određivanje O_3

Ozon je uzorkovan pomoću Radiello RAD172 pasivnog uzorkivača (Maugeri, 2007). Nakon uzorkovanja, kertridži su čuvani u mraku na sobnoj temperaturi. Kertridž za uzorkovanje O_3 je napravljen od polietilenske cevi sa mikroporama ispunjenim silika gelom i obloženim 4,4'-dipiridiletlenom, koji je na jednom kraju zatvorenom PTFE poklopcem. Nakon izlaganja, u prisustvu O_3 dolazi do razgradnje 4,4'-dipiridiletilena i nastaje 4-piridilaldehida. Silika gel obezbeđuje prisustvo vode, neophodne za završetak reakcija ozonolize. 4-piridilaldehid može da reaguje sa 3-metil-2-benzotiazolinon hidrazonom (MTBH) i da nagradi hidrazid, koji je žute boje.

Nakon uzorkovanja, kertridž je izvučen iz plastične cevi, skinut je PTFE čep, a silika gel sipan u epruvetu. Dodato je 5 mL MBTH (5 g rastvoreno u vodi, dodato 5 mL konc. sumporne kiseline i dopunjeno do 1000 mL). Epruveta je ponovo zatvorena i snažno mućkana. Ostavljeno da stoji 1 h, uz povremeno mešanje. Pre snimanja apsorbance, rastvor je direktno filtriran u kvarcnu kivetu. Merena je apsorbancu na 430 nm u odnosu na dejonizovanu vodu.

Serijski standardni rastvori su dobijeni rastvaranjem 100 µL 4-piridilaldehida (vidi proizvođača) u 1 L dejonizovane vode i daljim razblaženjem ovog rastvora u odnosima 1:2, 1:5, 1:10. Po 0,5 mL svakog standardnog rastvora za kalibraciju je preneto u plastične epruvete i dodato po 4,5 mL MTBH. Promešano i ostavljeno da stoji 1 h, a zatim je očitana apsorbancu na 430 nm. Kalibraciona kriva za masu ozona je nacrtana u odnosu na izmerenu apsorbancu, uzimajući u obzir da 1 µg 4-piridilaldehida odgovara masi O₃ od 0,224 µg.

3.2.5. Izračunavanje koncentracija HCHO, VOC-ova, NO₂ i O₃

Da bi se izračunale koncentracije analiziranih jedinjenja koja su uzorkovana pasivnim uzorkivačima, neophodno je bilo prvo odrediti protok vazduha (Q). Kako su u pitanju pasivni uzorkivači, proizvođač je naveo protoke koji se odnose na standardne uslove, tj. na temperaturu od 25°C tj na 298 K, 1013 hPa i opseg vlažnosti 15-90 % (Maugeri, 2007). U Tabeli 6. i Tabeli 7. su dati protoci (Q₂₉₈) pri standardnim uslovima za navedena jedinjenja. Takođe, u tabeli su date i jednačine za preračunavanje koncentracija u odnosu na uslove tokom uzorkovanja.

Tabela 6. Protoci (Q₂₉₈), opseg linearnosti, limit kvantifikacije (LQ) i nesigurnost za navedena jedinjenja, prijavljena od strane proizvođača

Jedinjenje	HCHO	NO ₂	O ₃
Protok, Q ₂₉₈	99 mL/min	0,141 ng/ppb min	24,6 mL/min
Opseg linearnosti	1.000-4.000.000 µg/m ³ min	10.000-5.000.000 ppb/min	10.000-4.000.000 µg/m ³ min
LQ	0,1 µg/m ³	1 ppb	2 µg/m ³
Nesigurnost (%)	13,8	11,9	14,5
Određivanje protoka, Q	$Q = Q_{298} \left(\frac{K}{298} \right)^{0,35}$	$Q = Q_{298} \left(\frac{K}{298} \right)^7$	$Q = Q_{298} \left(\frac{K}{298} \right)^{1,5}$
Određivanje koncentracije, c	$c = \frac{m}{Q \times t} 1000000$	$c = \frac{m}{Q \times t}$	$c = \frac{m}{Q \times t} 1000000$

m – određena masa (u µg za HCHO i O₃, u ng za NO₂); t – ukupno vreme uzorkovanja u minutima

Tabela 7. Protoci (Q₂₉₈), opseg linearnosti, limit detekcije (LD) i nesigurnost za VOC-ove, prijavljena od strane proizvođača

Jedinjenje	Protok, Q ₂₉₈ (mL/min)	Opseg linearnosti (µg/m ³ min)	LD (µg/m ³)	Nesigurnost (%)
Benzen	27,8	410000	0,05	8,3
D-limonen	12,8	550000	0,2	24,8
α-pinen	6,4	550000	0,2	29,5
TCE	27,1	800000	0,02	9,5
PCE	25,4	1000000	0,02	8,9

Protok vazduha (Q), kao i koncentracije VOC-ova se preračunavaju na isti način kao i O₃.

Svi prikazani nivoi koncentracija HCHO, VOC-ova, NO₂ i O₃ u ovom radu su vremensko usrednjene vrednosti, i prikazuju prosečne koncentracije svakog od zagađivača tokom jedne radne nedelje.

3.2.6. Gravimetrijsko određivanje čestica

Masena koncentracija čestica frakcija PM_{2,5} i PM₁₀, kao i TSP, određivana je gravimetrijski, tako što je merena masa filtera pre i nakon uzorkovanja, a onda se dobijena razlika u masi (izražena u gramima) delila sa zapreminom vazduha (izražena u m³) tokom perioda uzorkovanja i množila sa 1000000. Na taj način se dobija masena koncentracija čestica izražena u µg/m³.

Dnevna masena koncentracija PM_{2,5} (24h) određena je kao vremenski usrednjena vrednost koncentracije tokom školskih sati i nakon nastave.

Prvo su kvarcni filteri, koji su korišćeni za uzorkovanje čestica, žareni 3 h na 900 °C, kako bi se uklonile sve organske nečistoće i smanjili nivoi slepih proba. Nakon žarenja, filteri su kondicionirani u gravimetrijskoj sobi u strogo kontrolisanim uslovima temperature i vlažnosti vazduha (T = 22 ± 1 °C, rH = 51 ± 5%), pri čemu su se nalazili u otvorenim plastičnim posudama (slajdovima) tokom 48 h. Nakon toga, filteri su mereni na analitičkoj vagi Micro balance PRECISA XR 125 SB (max 125g, min 0,001 mg, rezolucija 10 µg). Prilikom merenja korišćena je pinceta. Svako merenje je rađeno u duplikatu kako bi se osigurala tačnost i preciznost. Nakon merenja, svaki filter je vraćen u svoj slajd, obeležen i čuvan na temperaturi <4°C do uzorkovanja.

Nakon uzorkovanja, svi filteri su čuvani na <4 °C do donošenja na kondicioniranje. Kondicioniranje izloženih filtera je vršeno na isti način kao i pre uzorkovanja. Merenje mase je takođe rađeno u duplikatu, a nakon merenja filteri su se čuvali na <4°C do daljih hemijskih analiza, kako bi se sprečila kontaminacija i isparavanje PAH-ova sa filtera.

3.2.7. Određivanje PAH-ova

Pre uzorkovanja, kertridži (umeci) od poliuretanske pene (PUF), koji su korišćeni za uzorkovanje gasne faze PAH-ova, su bili očišćeni ekstrakcijom po Soxhlet-u (prvo acetonom u trajanju od 8 h, a nakon toga smešom 1:5 dietiletar/heksan, u trajanju od 16 h). Nakon čišćenja, PUF-ovi su sušeni u struju azota, a svaki pojedinačni PUF se pakovao u aluminijumsku foliju i čuvao u staklenim teglama na temperaturi <4°C do uzorkovanja.

Nakon uzorkovanja, PAH-ovi iz gasne faze, prikupljeni na PUF-ovima, su ekstrahovani smešom aceton/heksan (1:1) tokom 8 h na 90°C korišćenjem ekstrakcije po Soxhlet-u. PAH-ovi adsorbovani na česticama na filterima, ekstrahovani su u mikrotalasnoj pećnici smešom rastvarača heksan:aceton (12,5 mL n-heksan: 12,5 mL acetona) prema standardnoj proceduri EPA 3546.

Posle ekstrakcije, zapremina rastvarača je smanjena na rotacionom uparivaču pod sniženim pritiskom do 1 mL. Nakon toga, zapremina rastvora smanjena je na 0,25 mL u struji azota na sobnoj temperaturi do 0,5 mL. Zatim, rastvor n-heksana je smanjen na 0,25 mL pod strujom azota na sobnoj temperaturi do 0,5 mL i analizirana gasnom hromatografijom.

PAH-ovi su analizirani metodom gasne hromatografije u kombinaciji sa masenim detektorom (Agilent GC 6890/5973 MSD) prema metodi SRPS ISO 12884:2010. Korišćena je DB-5 MS

kapilarna kolona (30 m×0,25 mm×25 µm). Uslovi na GC-u su bili: protok helijuma 1 mL/min, početna temperatura pećnice bila je 70°C (4 minuta održavano na toj temperaturi), rampa 8°C/min do 310°C (držano 5 minuta), zadržavanje rastvarača (solvent delay) je bilo 5 minuta i ukupno vreme analize 46 minuta. Temperatura injektora je podešena na 300°C, transfer linije na 280°C-310°C. Identifikacija i kvantifikacija PAH-ova je urađena prema retencionim vremenima i metodom internog standarda, kalibracijom na 5 kalibracionih koncentracionih nivoa.

Određeno je 16 prioriternih PAH-ova: naftalen (Nap), acenaften (Ace), acenaften (Ane), fluoren (Flu), fenantren (Phe), antracen (Ant), fluoranten (Fla), piren (Pyr), benz[a]antracen (BaA), krizen (Chy), benzo[b]fluoranten (BbF), benzo[k]fluoranten (BkF), benzo[a]piren (BaP), dibenz[a,h]-antracen (DbA), benzo[g,h,i]perilen (BgP) i indeno[1,2,3-cd]piren (Ind).

3.3. Kontrola kvaliteta

Kontrola kvaliteta je sprovedena analizom terenske slepe probe, laboratorijske slepe probe, recovery testa, standardnog dodatka i ponavljanja analiza u duplikatu. Kako bi se kontrolisala kontaminacija tokom transporta i uzorkovanja, u svakoj školi je korišćen po jedan uzorak slepe probe (terenski uzorak slepe probe). Analize su rađene u duplikatu kako bi se testirala ponovljivost merenja.

U cilju obezbeđenja kvaliteta tokom procesa kondicioniranja i merenja filtera, pre svake serije merenja, pored merenja mase sertifikovanih tegova, meren je laboratorijski filter slepe probe, koji je stajao uvek u mernoj sobi. Konačna koncentracija respirabilnih čestica je uključivala i korekciju u masi koja je poticala od laboratorijske i terenske slepe probe.

Terenska slepa proba je transportovana zajedno sa svakom serijom uzoraka do mesta uzorkovanja, čuvana u laboratoriji i kasnije korišćena za proveru moguće kontaminacije tokom uzorkovanja, transporta i skladištenja uzoraka. Za svaku seriju uzoraka, analizirane su slepe probe (laboratorijske i terenske) da bi se odredila vrednost slepe probe za svaku školu.

Granice detekcije (LD) i kvantifikacije (LQ) metode su definisane kao dva i tri puta standardna devijacija slepih proba uzoraka. Koeficijenti varijacije u testu reproduktivnosti bili su 8,9 % za NO₂, 9,6 % za O₃ i 3% za HCHO. Linearnost je bila dobra ($R^2 > 0,99$) za sva ova jedinjenja.

Pre početka kampanje merenja, Laboratoriji za fizičku hemiju (Institut Vinča) učestvovala je na interkomparaciji za uzorkovanje i analizu HCHO sa još 25 laboratorija iz Evrope. Dobijeni rezultati su bili više nego zadovoljavajući, jer je dobijeno najmanje odstupanje (z-vrednost) za rezultate koje je prijavila Institut Vinča.

Za kalibraciju metode za analizu PAH-ova, korišćen je standardni referentni materijal (smeša PAH-ova PM-831 (Ultra Scientific), koja se sastoji od 16 pojedinačnih PAH-ova), a kao interni standard korišćena je Ultra Scientific Semi-Volatiles interna standardna mešavina ISM-560, koja sadrži deuterisane PAH-ove. Kalibracione krive su pripremljene za opseg koncentracija PAH-ova između 5-200 ng/mL u n-heksanu. Efikasnost recovery testa je bila između 81-124% (Tabela 8.). Granica detekcije metode je izračunata kao tri puta signal/šum, a granica kvantifikacije metode kao 3 puta LD (Tabela 8.). Izračunata je i proširena merna nesigurnost, koja se kretala između 7 % i 19 % (Tabela 8). Sve koncentracije PAH-ova u uzorcima su korigovane u odnosu na slepu probu.

Tabela 8. Koeficijent determinacije (R^2), limit detekcije (LD), limit kvantifikacije (LQ), recovery i proširena nesigurnost za 16 prioritetnih PAH-ova.

	LD (ng/mL)	LQ (ng/mL)	LD (ng/m ³)	LQ (ng/m ³)	Recovery (%)	U (%)	R^2
Nap	0.00030	0.00089	0.00538	0.01614	86,1	16,29	0,998
Ace	0.00017	0.00052	0.00318	0.00954	81,9	17,33	0,998
Ane	0.00034	0.00101	0.00610	0.01829	89,3	15,58	0,999
Flu	0.00018	0.00054	0.00328	0.00984	84,2	11,17	0,998
Phe	0.00019	0.00057	0.00343	0.01029	89,7	13,27	0,998
Ant	0.00013	0.00039	0.00239	0.00717	93,8	11,93	0,999
Fla	0.00039	0.00116	0.00706	0.02118	93,5	12,57	1
Pyr	0.00044	0.00132	0.00798	0.02394	94,3	9,29	1
BaA	0.00036	0.00107	0.00650	0.01951	99,0	8,25	0,997
Chr	0.00041	0.00124	0.00751	0.02252	104,8	16,36	0,998
BbF	0.00042	0.00126	0.00766	0.02299	103,9	7,08	1
BkF	0.00041	0.00123	0.00743	0.02228	90,6	14,79	0,997
BaP	0.00043	0.00130	0.00788	0.02364	109,2	4,06	0,999
Ind	0.00048	0.00143	0.00870	0.02609	121,4	19,15	1
DahA	0.00043	0.00130	0.00791	0.02372	124,6	15,14	0,999
BgP	0.00045	0.00136	0.00824	0.02473	121,0	8,45	0,999

3.4. Statistička obrada podataka

Statistička obrada podataka je urađena u softveru SPSS (verzija 20.0) i Microsoft Office Excel. Deskriptivna analiza je urađena korišćenjem srednje vrednosti, medijane, standardne devijacije i opsega. Za testiranje normalnosti korišćen je Kolmogorov-Smirnov i Shapiro-Wilk test. Neke od ispitivanih varijabli nisu bile normalno raspoređene, pa je korišćen Spirmanov koeficijent korelacije za određivanje odnosa između varijabli. Škole su posmatrane kao odvojene celine, a vrednosti koje su dobijene iz iste škole tretirane su kao zavisne varijable. Za poređenje vrednosti između škola, korišćen Wilcoxon i Kruska-Walisov test, pošto varijable nisu bile normalno raspoređene. Za ispitivanje razlika između koncentracija tokom različitih perioda, korišćeni su Wilcoxon signed rank testovi ranga.

Dodatno, vrednosti medijana za PAH-ove su poređene neparametarskim testovima Mann-Whitney U test, pošto Shapiro-Wilk test nije uočavao normalnu distribuciju. Statistička značajnost je definisana kao $p < 0,05$. Koncentracije PAH-ova koje su bile ispod limita detekcije (LD) zamenjene su polovinom LD.

3.5. Analiza glavnih komponenti

Analiza glavnih komponenti (eng. Principal Components Analysis, PCA) ima za cilj da transformiše originalni skup varijabli u manji skup linearnih kombinacija koji čini većinu varijanse originalnog skupa. Taj manji skup varijabli čine tzv. glavne komponente (eng. Principal components, PC), uz zadržavanje originalnih informacija što je više moguće. Tako se varijable sa sličnim karakteristikama mogu grupisati u faktore (PC), koji onda tumače kao

potencijalni izvori emisije pojedinog jedinjenja ili grupe jedinjenja (Harrison et al., 1996; Larsen and Baker, 2003; Sofowote et al., 2010).

Skupovi podataka za PCA analizu su raspoređeni u matricu ($n \times p$), koja sadrži koncentracije pojedinačnog jedinjenja (p) za svaki uzorak (n). Cilj PCA analize je dobijanje dve nove matrice prema jednačini:

$$X = T \times L$$

pri čemu je X matrica koncentracije, T matrica vrednosti faktora (eng. factor score, FS), a L matrica faktorskih opterećenja (eng. factor loading, FL).

Analiza glavnih komponenti je primenjena na tri skupa podataka za VOC-ove, NO_2 i O_3 u unutrašnjem prostoru kako bi se identifikovali njihovi izvori. Jedan skup podataka je predstavljao grejni period, drugi negrejni, a treći skup podataka je obuhvatio oba perioda zajedno. Svi prikazani rezultati PCA usledili su nakon Varimax rotacije logaritamski transformisanih koncentracija VOC-ova, pošto neke varijable nisu pratile normalnu raspodelu. Varimax rotacija je korišćena u svrhu analize i lakše interpretacije dobijenih rezultata. Uzeti kriterijumi svojstvena vrednost (eng. eigenvalue) >1 i faktorsko opterećenje (FL) $>0,5$ odlučivali su o konačnom broju izdvojenih faktora. Za procenu prikladnosti korišćenja faktorske analize na datom skupu podataka korišćen je Kaiser-Meyer-Olkin (KMO) test, kao mera adekvatnosti uzorkovanja. Bartletov test sferičnosti je korišćen za proveru nulte hipoteze da su varijable u matrici korelacije populacije nekorelisane. Kriterijumi za adekvatnost dobijenih rezultata PCA bili su vrednost KMO veća od 0,6, dok je Bartletov test trebalo da ima statističku značajnost ($p < 0,05$).

Za analizu PAH-ova, korišćena je tehnika PCA uz primenu višestruke linearne regresije (eng. Multiple Linear Regression, MLR) (Di Gilio et al., 2017; Harrison et al., 1996; Larsen and Baker, 2003). PCA je omogućila da se identifikuju glavne grupe izvora PAH-ova u svakoj čestičnoj frakciji ($\text{PM}_{2,5}$, PM_{10} i TSP), u gasnoj fazi, kao i ukupnih PAH-ova (zbir PAH-ova u gasnoj i TSP fazi). Kategorije izvora identifikovane su analizom PC, isto kao i za VOC-ove, korišćenjem Varimax rotacije logaritamski transformisanih koncentracija PAH-ova, uz kriterijume svojstvena vrednost >1 i faktorsko opterećenje $>0,5$. Vrednost koje su bile ispod LD, zamenjenje su vrednostima polovine LD.

Dok faktorska opterećenja (FL) ukazuju na korelaciju svakog PAH jedinjenja sa svakom PC i povezana su sa sastavom emisije izvora, vrednosti faktora (FS) povezani su sa doprinosima izvora. Doprinos svake grupe izvora je zatim kvantitativno procenjen za svaki skup podataka pomoću MLR. Glavna jednačina MLR modela se može predstaviti na sledeći način:

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 F_{i1} + \beta_2 F_{i2} + \dots + \beta_k F_{ik}$$

gde je Y_i zavisna varijable, $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_k$ predstavljaju koeficijente regresije, a $F_{i1}, F_{i2}, \dots, F_{ik}$ nezavisne varijable. Za model MLR, vrednosti FS korišćeni su kao nezavisne varijable, dok zbir koncentracija svih PAH-ova (ΣPAH) kao zavisna varijabla. Korišćena je metoda postepene regresije (eng. stepwise). Procentualni udeo (U) svakog od faktora (izvora) izračunat je na sledeći način:

$$U (\%) = 100 \times (\beta_i / \Sigma \beta_i)$$

gde β_i predstavlja standardizovane regresione koeficijente.

3.6. Pozitivna matriks faktorizacija

Pozitivna matriks faktorizacija (eng. Positive Matrix Factorization, PMF) je receptorski model kvantitativne analize izvora zasnovan na multivarijantnoj faktorskoj analizi. Cilj receptorskih modela je identifikacija izvora, profila izvora i određivanje doprinosa masi svakog faktora svakom pojedinačnom uzorku. Osnovna jednačina modela je:

$$X = GF + E$$

pri čemu je X matrica uzoraka ($n \times m$, gde je n broj uzoraka, a m koncentracija pojedinačnog jedinjenja), G matrica faktorskog doprinosa tj. udeo izvora ($n \times p$, gde je p broj faktora koji doprinose uzorcima), F matrica profila faktora F ($p \times m$), dok E predstavlja rezidualnu matricu, čiji se element e_{ij} može izraziti kao:

$$e_{ij} = x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} = x_{ij} - c_{ij}$$

gde je e_{ij} rezidualna koncentracija vrste j izmerena u uzorku i , x_{ij} je koncentracija vrste j izmerena u uzorku i , g_{ik} je relativni doprinos faktora k uzorku i , f_{kj} je koncentracija vrste j u faktorskom profilu k , c_{ij} modelovano rešenje. Još jedan cilj PMF modela je da smanji objektnu funkciju Q :

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}} \right]^2$$

gde je u_{ij} procenjena nesigurnost podataka. Da bi model mogao da izračuna Q , pored matrice uzorka, neophodna mu je i matrica nesigurnosti. Za svaku koncentraciju, svake od vrste pridružena je njena nesigurnost (U) izračunata prema:

$$U = \sqrt{(u \times c)^2 + (0.5 \times DL)^2}$$

gde je u procentualna nesigurnost merenja koncentracija vrsta (c), koja se normalno izračunava kao minimalna greška u određivanju podeljena sa izmerenom vrednošću. U slučaju kada je koncentracija bila manja ili jednaka DL , koncentracija je zamenjena polovinom DL i pridružena joj je nesigurnost koja je onda računata kao:

$$U = 5/6 \times DL$$

Detaljan opis PMF modela koji se koristi za određivanje izvora aerosola može se naći u literaturi (Brown et al., 2015; Larsen and Baker, 2003; Paatero et al., 2005).

U ovom radu, za modelovanje PAH-ova na svim frakcijama PM ($PM_{2.5}$, PM_{10} , TSP), kao i ukupnih PAH-ova, tokom grejnog perioda korišćen je EPA PMF 5.0 (EPA, 2014). PMF se nije mogao primeniti na setove podataka tokom negrejnog perioda, kao ni na PAH-ove u gasnoj fazi, zbog nedovoljnog broja podataka neophodnih za modelovanje. Minimalan broj uzoraka (n) za receptorsko modelovanje se može odrediti kao: $n > (30 + p + 3)/2$, gde p predstavlja broj vrsta koje su uključene u model (Henry et al., 1984), mada je u radovima on često mnogo veći.

Za svaki set podataka, prvo su proveravane vrednosti signal/šum (S/N) za svaku vrstu (pojedinačni PAH). Kada je vrednost S/N bila ispod 0,6 vrsta je označavana kao loša („bed“) i

model je sam isključivao iz dalje analize. Vrsta koja je imala vrednost S/N manju od 1 označavana je kao slaba („weak“). Vrste sa vrednostima S/N iznad 1 su bile jake („strong“). ΣPAH označavana je kao „Total variable“ i model je sam definisao kao slabu.

Ključan korak u PMF-u je odabir broja faktora, pa je u cilju određivanja broja faktora model višestruko puštan (ranovan). Za svaki set podataka, testirano je PMF rešenje za 2 do 7 faktora, pri čemu su za svaki dodati izvor bile poređene vrednosti Q_{robust} i Q_{true} , Q/Q_{exp} , skalirani ostaci (residuals) i koeficijent determinacije (r^2) za svaki od PAH-ova, kao i za ΣPAH. Teorijska Q vrednost je računata za svaki set podataka i svaki zadati izvor kao:

$$nm - p \times (n + m)$$

gde je n broj vrsta, m broj uzoraka, a p zadati broj faktora. Kada je uočavano da dodatni faktor ne smanjuje značajno Q vrednost, sem za broj dodatnih faktora, dodatni faktor je odbacivan.

PMF računa vrednost Q_{robust} tako što isključuje sve vrednosti koje izlaze iz opsega, a za vrednost Q_{true} uzima u obzir sve tačke. Vrednost $Q_{\text{true}}/Q_{\text{robust}}$ veća od 1,5 ukazuje na neodgovarajući broj faktora. Ove dve vrednosti trebaju se minimalno razlikovati i imati što približniju vrednost teorijskoj Q.

Skalirani ostaci predstavljaju odnos modelovanih ostataka i unetih mernih nesigurnosti, koji trebaju biti raspoređeni u opsegu ± 3 . Takođe, za svaki dodati novi izvor praćene su dobijene vrednosti regresionih krivih, tj. da r^2 bude što bliži jedinici.

Nakon odabira konačnog broja faktora, stabilnost rezultata je ispitivana metodom Bootstrap-a, uz zadate kriterijume: run 100, veličina bloka 20 i r^2 veće od 0,6. Za sve setove podataka, rezultati Bootstrap-a su pokazivali da su svi faktori bili mapirani u osnovne, nije bilo nemapiranih faktora, što je bilo potvrda da je izabrani broj faktora pravo rešenje.

Iako nije bilo neophodno, korišćen je F-peak run u opsegu ± 1 , za utvrđivanje rotacione dvosmislenosti, a dobijeni profili izvora nakon F-peak poređeni sa profilima dobijenim osnovnim modelovanjem. Za sve skupove podataka korišćen je F-peak -0,5, jer je davao najmanju razliku u padu Q vrednosti.

Na osnovu dobijenih faktorskih profila i poređenjem sa literaturnim podacima, izvršena je identifikacija svakog od izvora.

3.7. Procena rizika

Primena faktora ekvivalentne toksičnosti (TEF) je najpopularnija i najjednostavnija metoda koja se koristi za identifikaciju toksičnosti PAH-ova. Koncentracije ekvivalentne toksičnosti (TEQ) se izračunavaju kao proizvod sumiranja vrednosti dobijenih od vrednosti TEF i koncentracija PAH-ova, prema jednačini:

$$TEQ = \sum(C_i \times TEF_i)$$

gde je C_i koncentracija određenog PAH-a, a TEF_i njegov faktor ekvivalentne toksičnosti. Vrednost TEQ određuje koliko je puta toksičnost određenog PAH-a manja od najviše toksičnog

kongenera. S obzirom na najveći kancerogeni potencijal BaP, izveden je kancerogeni faktor za ostatak od 15 prioriternih PAH (Tabela 9.).

Tabela 9. Vrednosti faktora ekvivalentne toksičnosti (TEF) pojedinačnih PAH-ova (Nisbet and LaGoy, 1992)

PAH	TEF
Nap	0,001
Ace	0,001
Ane	0,001
Flu	0,001
Phe	0,001
Ant	0,01
Fla	0,001
Pyr	0,001
BaA	0,1
Chy	0,01
BbF	0,1
BkF	0,1
BaP	1
InP	0,1
DbA	5
BgP	0,001

Procena relativnog toksičnog potencijala u ovoj studiji je izražena kao BaP_{eq} , korišćenjem TEF vrednosti date u Tabeli 9.

Kancerogeni rizik (KR) je dalje računat kao:

$$KR = BaP_{eq} \times UR$$

gde UR predstavlja jedinični rizik od raka, tj. rizik od raka povezan sa inhalacijom $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ jedinjenja. Vrednost UR dobijena je množenjem faktora za potencijalno dobijanje karcinoma za BaP ($3,9 (\text{mg}/\text{kg}/\text{dan})^{-1}$), referentnom stopom disanja deteta po danu ($12,4 \text{ m}^3$) i deljenjem telesnom težinom deteta (21 kg) i pomnoženom faktorom konverzije iz mg u ng od 10^6 (Alves et al., 2014).

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Nivoi aerozagađenja u školama

4.1.1. Isparljiva organska jedinjenja

Koncentracije formaldehida u učionicama kretale su se od 4,67 do 29,31 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (srednja vrednost: 15,08 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, medijana: 12,48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) tokom grejnog perioda i od 10,93 do 51,78 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (srednja vrednost: 18,84 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, medijana: 17,35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) tokom negrejnog perioda, dok su se koncentracije formaldehida u spoljašnjoj sredini kretale od 3,54 do 40,18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (srednja vrednost: 10,00 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, medijana: 5,26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) tokom grejnog perioda i od 2,57 do 4,55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (srednja vrednost: 3,34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, medijana: 3,11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) tokom negrejnog perioda (Tabela 10., Slika 6.). Slični nivoi formaldehida izmereni su u drugim evropskim školama (Baloch et al., 2020; Geiss et al., 2011; Verriale et al., 2016). U okviru SEARCH projekta, srednja koncentracija HCHO u 10 škola u Beogradu kretala se u opsegu 0,3-4,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (srednja vrednost: 1,76 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, medijana: 1,60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), što je značajno niže od ovih vrednosti.

Tabela 10. Vrednost koncentracije u $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (srednja vrednost $\pm$ standardna devijacija (medijana)) za HCHO u unutrašnjem prostoru i spoljašnjoj sredini u školama tokom grejnog i negrejnog perioda

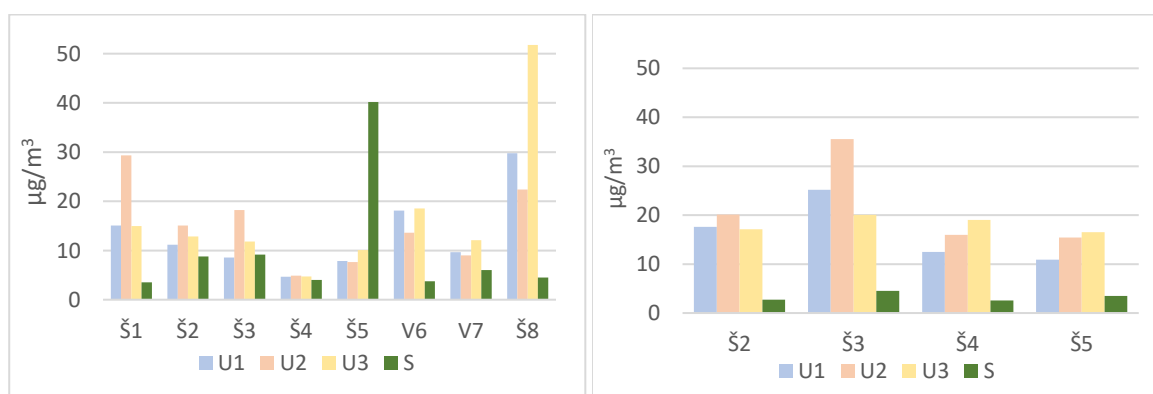
Oznaka škole	Grejni period		Negrejni period	
	U učionicama	Spolja	U učionicama	Spolja
Š1	19,79 $\pm$ 6,73 (15,08)	3,54	/	/
Š2	13,04 $\pm$ 1,59 (12,88)	8,79	18,28 $\pm$ 1,59(17,60)	2,73
Š3	12,86 $\pm$ 4,00 (11,80)	9,17	26,94 $\pm$ 6,44(25,20)	4,55
Š4	4,76 $\pm$ 0,08 (4,73)	4,03	15,83 $\pm$ 2,68(15,97)	2,57
Š5	8,53 $\pm$ 1,10 (7,88)	40,18	14,29 $\pm$ 2,42(15,42)	3,49
V6	16,75 $\pm$ 2,23 (18,10)	3,77	/	/
V7	10,25 $\pm$ 1,32 (9,67)	6,04	/	/
Š8	34,65 $\pm$ 12,48 (29,78)	4,48	/	/
$\bar{X}$	15,08 $\pm$ 10,11 (12,48)	10,00 $\pm$ 11,59 (5,26)	18,84 $\pm$ 6,17 (17,35)	3,34 $\pm$ 0,78 (3,11)

$\bar{X}$ – srednja vrednost za sve škole i vrtiće,

Maksimalna izmerena koncentracija HCHO iznosila je 51,78 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ tokom grejnog perioda u jednoj učionici škole Š8 koja se nalazi u urbanom području, dok je najmanja koncentracija izmerena tokom negrejnog perioda u spoljašnjoj sredini škole Š4 i iznosila je 2,57 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Slika 6.). Škola Š8 poseduje sopstveni sistem grejanja, a kao energent koristi ugalj. Kotao za grejanje škole se nalazi u suterenu škole, a prilaz do njega se nalazi odmah pored učionice u kojoj je i izmerena najveća koncentracija formaldehida. Sagorevanje koje se odvija u ložištu kotla je nepotpuno i sistem za dimne gasove nije pravilno projektovan, tako da se može pretpostaviti da je ovo bilo uzrok visokog nivoa HCHO u ovoj učionici. Ova škola i nivoi zagađivača u njoj su detaljno opisani u publikovanom radu (Jovanović et al., 2014).

Ako izuzmemo koncentraciju u jednoj učionici škole Š8, o kojoj je iznad bilo reči, najveće koncentracije HCHO, izmerene su tokom negrejnog perioda u školi Š3 (Slika 6.), koja je i najstarija. Nisu nađene statistički značajne razlike između koncentracija HCHO izmerenih u učionicama i vazduhu spoljašnje sredine, kao ni između koncentracija tokom grejne i negrejne

sezone u vazduhu spoljašnje sredine ($p>0,05$). Međutim, nađene su statistički značajne razlike između gradskih i seoskih sredinama ($p=0,074$), kao i značajne razlike između koncentracija tokom grejne i negrejne sezone u učionicama ($p=0,005$). U evropskim školama su prijavljeni veći nivoi HCHO tokom negrejnog perioda (Kalimeri et al., 2016), kao i razlika u nivoima HCHO u zavisnosti da li se škole nalaze u gradskom, seoskom ili industrijskom okruženju (Villanueva et al., 2018). Ovo ukazuje da fotohemijske reakcije tokom negrejnog perioda imaju uticaj na nivoe HCHO. Takođe, sa porastom temperature povećava se i napon pare i isparavanje, što dovodi do povećanja koncentracije HCHO, dok visoka relativna vlažnost smanjuje brzinu isparavanja vode i povećava koncentraciju HCHO. S druge strane, koncentracije HCHO u unutrašnjem prostoru variraju u zavisnosti od starosti i tipa zgrada i obično su u obrnutoj korelaciji sa starošću zgrade, ali u pozitivnoj korelaciji sa temperaturom i relativnom vlažnošću (Hu et al., 2022; Jung et al., 2021).



Slika 6. Koncentracije HCHO u učionicama i spoljašnjoj sredini tokom grejnog (levo) i negrejnog (desno) perioda.

Koncentracije benzena u učionicama kretale su se od $<LD$ do $29,04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (srednja vrednost: $11,91 \mu\text{g}/\text{m}^3$, medijana: $10,10 \mu\text{g}/\text{m}^3$) tokom grejnog perioda i od $<LD$ do $57,55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (srednja vrednost: $15,10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, medijana: $8,48 \mu\text{g}/\text{m}^3$) tokom negrejnog perioda, dok su se koncentracije benzena u spoljašnjoj sredini kretale od $<LD$ do $4,78 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (srednja vrednost: $3,70 \mu\text{g}/\text{m}^3$, medijana: $3,84 \mu\text{g}/\text{m}^3$) tokom grejnog perioda i od $1,13$ do $3,13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (srednja vrednost: $2,28 \mu\text{g}/\text{m}^3$, medijana: $2,43 \mu\text{g}/\text{m}^3$) tokom negrejnog perioda (Tabela 11., Slika 7. i Slika 8.). Ove vrednosti benzena su mnogo veće u poređenju sa podacima koji se mogu naći u literaturi za škole i vrtiće u Evropi (Baloch et al., 2020; Bartzis et al., 2008; Brdarić et al., 2019; Geiss et al., 2011; Kalimeri et al., 2016; Madureira et al., 2015, 2012; Mainka et al., 2015; Pegas et al., 2012; Roda et al., 2011; Villanueva et al., 2018). Koncentracije benzena su bile uporedive jedino sa 2 studije, obe sprovedene u školama u Turskoj. U jednoj studiji, koja se bavila procenom koncentracija isparljivih organskih jedinjenja u unutrašnjem prostoru tri škole, srednja vrednost benzena bila je $10,40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Sofuoglu et al., 2011), dok je u drugoj, koja ispituje izloženost isparljivim organskim jedinjenjima, srednja vrednost benzena bila $7,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ za negrejni period i $19,77 \mu\text{g}/\text{m}^3$ za grejni period (Pekey and Arslanbaş, 2008). Za škole u Beogradu, prijavljeni opseg koncentracija je $3,06$ - $13,71$ (srednja vrednost: $6,06 \mu\text{g}/\text{m}^3$, medijana: $3,04 \mu\text{g}/\text{m}^3$), što je nešto niže od vrednosti u ovoj studiji (Matić-Savićević, 2018).

Poređenjem medijana može se videti da su niže koncentracije u učionicama i spoljašnjoj sredini zabeležene tokom negrejnog perioda, što je prijavljeno i od strane drugih autora (Kalimeri et al., 2016; Pekey and Arslanbaş, 2008; Roda et al., 2011). Ipak, najveće koncentracije benzena, kao i formaldehida, su bile izmerene u školi Š3 tokom negrejnog perioda (opseg je bio od 10,65 do 57,55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) (Slika 8.). S druge strane, u školi Š5 i vrtiću V7 koji se nalazi u urbanom području, nije detektovano prisustvo benzena u učionicama i spoljašnjoj sredini (Tabela 11., Slika 8.). Tokom grejnog perioda, najveća koncentracija u učionicama je zabeležena u školi Š2, koja se nalazi u gradskoj sredini, u blizini glavne saobraćajnice (Slika 7.). Izvesno je da saobraćaj i ređe otvaranje prozora tokom grejnog perioda u ovoj školi doprinosi visokim nivoima benzena u učionicama. Takođe, škola Š2 i škola Š3, su najstarije zgrade, izgrađene krajem XIX veka. Ovo ukazuje da starost zgrade, kao i građevinski materijali koji se koriste takođe utiču na koncentraciju benzena u unutrašnjem prostoru (Geiss et al., 2011; Jung et al., 2021; Ruiz-Jimenez et al., 2022). Ipak, ovako visoki nivoi benzena koji su nađeni u svim učionicama tokom grejnog perioda ukazuju da je uticaj ventilacije, tokom zimskog perioda značajno utiče na nivo benzena u učionicama, jer zbog smanjene provetrenosti, dolazi do akumulacije zagađivača u unutrašnjem prostoru.

Tabela 11. Vrednost koncentracije VOC-ova u $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (srednja vrednost $\pm$ standardna devijacija (medijana)) VOC-ova u unutrašnjem prostoru i spoljašnjoj sredini u školama tokom grejnog i negrejnog perioda

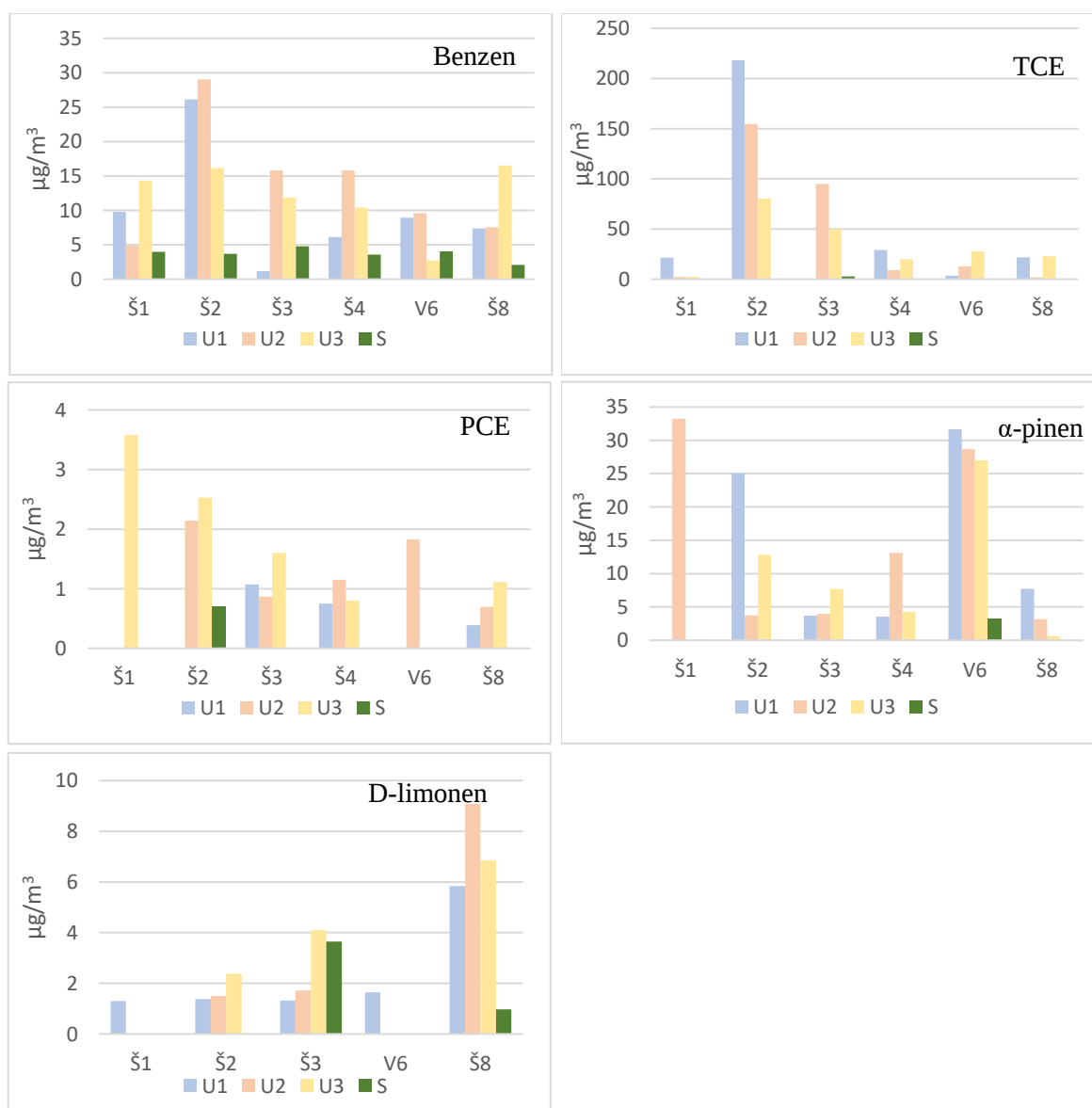
Škola	Mesto	Benzen	TCE	PCE	α -pinen	D-limonen
Grejni period						
Š1	U	9,67 $\pm$ 3,85 (9,78)	8,64 $\pm$ 9,12 (2,21)	3,58	33,24	1,30
	S	4,00	<LD	<LD	<LD	<LD
Š2	U	23,78 $\pm$ 5,51 (26,12)	151,07 $\pm$ 56,25 (154,62)	2,34 $\pm$ 0,20 (2,33)	13,86 $\pm$ 8,72 (12,80)	1,75 $\pm$ 0,45 (1,50)
	S	3,68	0,66	0,71	<LD	<LD
Š3	U	9,63 $\pm$ 6,18 (11,89)	72,36 $\pm$ 22,58 (72,35)	1,18 $\pm$ 0,31 (1,07)	5,11 $\pm$ 1,82 (3,96)	2,38 $\pm$ 1,23 (1,72)
	S	4,78	2,83	<LD	<LD	3,65
Š4	U	10,78 $\pm$ 3,95 (10,42)	19,40 $\pm$ 8,18 (20,11)	0,90 $\pm$ 0,18 (0,80)	6,98 $\pm$ 4,36 (4,26)	<LD
	S	3,57	<LD	<LD	<LD	<LD
Š5	U	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	S	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
V6	U	7,09 $\pm$ 3,10 (8,95)	14,65 $\pm$ 10,01 (12,77)	1,83	29,11 $\pm$ 1,92 (28,68)	1,65
	S	4,06	<LD	<LD	3,23	<LD
V7	U	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	S	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Š8	U	10,49 $\pm$ 4,28 (7,54)	15,40 $\pm$ 9,67 (21,68)	0,390 $\pm$ 0,30 (0,70)	3,84 $\pm$ 2,95 (3,15)	7,25 $\pm$ 1,35 (6,84)
	S	2,10	0,65	<LD	<LD	0,98
$\bar{X}$	U	11,91 $\pm$ 7,12 (10,10)	45,42 $\pm$ 58,47 (21,68)	1,42 $\pm$ 0,86 (1,11)	13,12 $\pm$ 11,37 (7,71)	3,37 $\pm$ 2,59 (1,72)
	S	3,70 $\pm$ 0,81 (3,84)	1,04 $\pm$ 1,07 (0,66)	/	/	/
Negrejni period						
Š2	U	5,42 $\pm$ 2,68 (7,28)	19,34 $\pm$ 11,36 (26,26)	2,50 $\pm$ 0,71 (2,35)	7,56 $\pm$ 2,77 (7,56)	4,52 $\pm$ 0,14 (4,52)
	S	3,13	0,85	0,65	1,02	1,41
Š3	U	38,20 $\pm$ 20,00 (46,39)	19,85 $\pm$ 12,43 (19,74)	3,14 $\pm$ 2,96 (2,05)	13,43 $\pm$ 9,02 (7,84)	6,44 $\pm$ 0,73 (6,29)
	S	1,13	<LD	<LD	<LD	<LD
Š4	U	9,33 $\pm$ 1,26 (9,00)	91,00 $\pm$ 94,68 (42,96)	1,54 $\pm$ 1,21 (0,80)	15,06 $\pm$ 4,67 (14,02)	2,03 $\pm$ 0,18 (2,03)
	S	2,05	0,94	0,71	<LD	<LD
Š5	U	7,46 $\pm$ 10,31 (0,34)	9,26 $\pm$ 6,61 (4,95)	0,95 $\pm$ 0,25 (0,99)	6,76 $\pm$ 1,16 (7,35)	1,75 $\pm$ 0,24 (1,72)
	S	2,81	1,53	0,38	3,49	1,12
$\bar{X}$	U	15,10 $\pm$ 17,57 (8,48)	34,86 $\pm$ 58,23 (19,17)	2,10 $\pm$ 1,89 (1,47)	10,70 $\pm$ 6,41 (7,82)	3,34 $\pm$ 2,15 (2,16)
	S	2,28 $\pm$ 0,77 (2,43)	0,90 $\pm$ 0,44 (0,90)	0,47 $\pm$ 0,22 (0,52)	1,28 $\pm$ 1,31 (0,66)	0,78 $\pm$ 0,49 (0,71)

$\bar{X}$ – srednja vrednost za sve škole i vrtiće, U- u učionicama, S- u spoljašnjoj sredini, <LD – vrednost ispod limita detekcije

Tokom grejne sezone, koncentracije PCE su uglavnom bile ispod limita detekcije. U spoljašnjoj sredini PCE detektovan je jedino u školi Š2. Koncentracija PCE iznad limita detekcije izmerena je u po jednoj učionici škole Š1 i vrtića V6. Jedino u svim učionicama škola Š2, Š3, Š4 i Š8 zabeleženo je prisustvo PCE (Slika 7., Tabela 11.). Slično kao i za PCE, u spoljašnjoj sredini, koncentracije TCE su bile iznad limita detekcije jedino u školama Š2 i Š3 (Tabela 11.). Za razliku od PCE, prisustvo TCE je zabeleženo u svim učionicama sem u

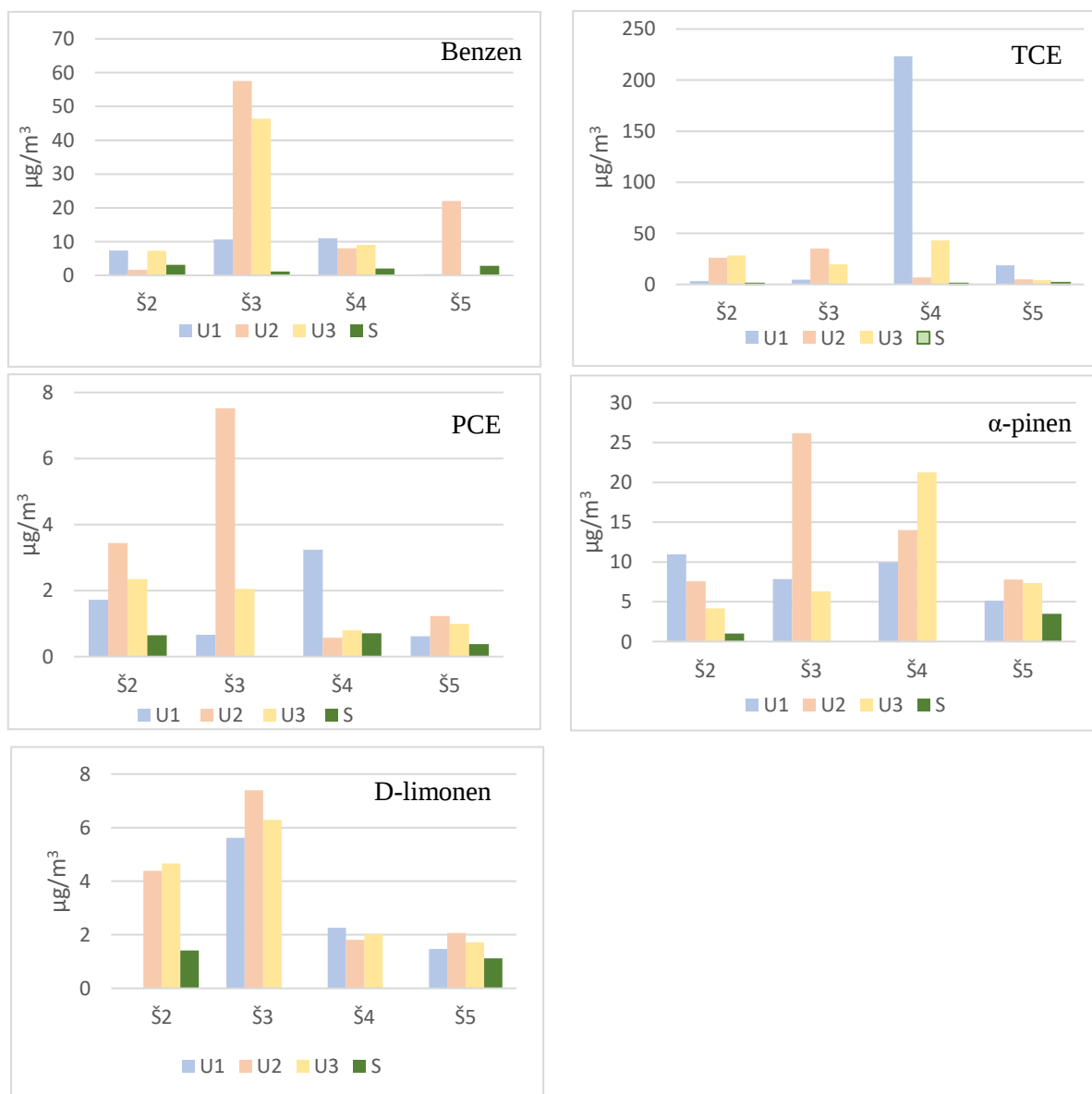
učionicama škole Š5 i vrtića V7. Koncentracije TCE u učionicama kretale su se od <LD do 218,11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (srednja vrednost: 45,42 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, medijana: 21,68 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

S druge strane, tokom negrejnog perioda, u spoljašnjoj sredini, TCE i PCE nisu detektovani jedino u školi Š3 (Slika 8.). U svim učionicama je zabeleženo njihovo prisustvo. Koncentracije TCE u učionicama kretale su se od 1,74 do 223,27 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (srednja vrednost: 34,86 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, medijana: 19,17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), a koncentracije PCE kretale su se od 0,39 do 7,52 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (srednja vrednost: 2,10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, medijana: 1,47 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Koncentracije PCE bile su značajno niže u poređenju sa koncentracijama TCE. Ovo se može objasniti time da je TCE proizvod razgradnje PCE, pa sa porastom koncentracije TCE smanjuje se koncentracija PCE (Shrubsole et al., 2019).



Slika 7. Koncentracije VOC-ova u učionicama tokom grejnog perioda.

Dobijene koncentracije TCE su mnogo više od koncentracija koje se mogu naći u literaturi za škole u Evropi (Canha et al., 2016; Kalimeri et al., 2016; Verriale et al., 2016). Tokom negrejnog perioda, najveće koncentracije TCE su zabeležene u učionicama škole Š4, koja se nalazi u industrijskom okruženju, pa bi se moglo zaključiti da industrija ima uticaj na TCE u učionicama ove škole. Iako ovo deluje kao logično objašnjenje, koncentracija TCE u spoljašnjoj sredini je bila ispod limita detekcije. Ovo nedvosmisleno ukazuje na prisustvo izvora zagađenja u unutrašnjem prostoru unutar učionica.



Slika 8. Koncentracije VOC-ova u učionicama tokom negrejnog perioda.

Koncentracije α -pinena su bile značajno veće u učionicama nego u spoljašnjoj sredini (Slika 7. i Slika 8., Tabela 11.). U spoljašnjoj sredini, α -pinen je detektovan jedino u vrtiću V6 tokom grejnog perioda, i u školi Š2 i Š5 tokom negrejnog perioda. Slične koncentracije α -pinena su prijavljene u spoljašnjoj sredini škola u Portugalu (Madureira et al., 2015), Španiji (Villanueva

et al., 2018) i drugim evropskim školama (Geiss et al., 2011). U svim učionicama zabeleženo je prisustvo α -pinena, izuzev u učionicama škole Š5 i vrtića V7 tokom grejnog perioda. Koncentracije α -pinena u učionicama kretale su se od <LD do 33,24 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (srednja vrednost: 13,12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, medijana: 7,71 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) tokom grejnog perioda, a tokom negrejnog perioda koncentracije su se kretale od 0,61 do 26,16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (srednja vrednost: 10,70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, medijana: 7,82 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Slične nivoe α -pinena u školama i vrtićima su prijavili autori studije u okviru AIRMEX projekta, gde je prijavljen opseg koncentracije α -pinena u učionicama <LD–47,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Geiss et al., 2011). Takođe, slični nivoi α -pinena su prijavljeni i u učionicama škola u Portugalu (Madureira et al., 2015). Niže koncentracije α -pinena su zabeležene u učionicama u Francuskoj (Verrielle et al., 2016) i Španiji (Villanueva et al., 2018).

U skoro svim učionicama zabeleženo je prisustvo D-limonena, tokom negrejnog perioda, dok tokom grejnog perioda D-limonen je detektovan u svim učionicama škola Š2, Š3 i Š8 i u po jednoj učionici škole Š1 i vrtića V6 (Slika 7.). Opseg koncentracija D-limonena u učionicama iznosio je <LD–4,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (srednja vrednost: 3,37 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, medijana: 1,72 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) tokom grejnog perioda, a tokom negrejnog perioda opseg koncentracija je bio <LD–9,08 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (srednja vrednost: 3,34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, medijana: 2,16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Ovi nivoi koncentracija D-limonena su značajno niži od onih koji su prijavljeni za druge škole u Evropi, a koji se mogu naći u naučnoj literaturi (Baloch et al., 2020; Geiss et al., 2011; Madureira et al., 2015; Villanueva et al., 2018). U spoljašnjoj sredini, prisustvo D-limonena je zabeleženo jedino u školama Š3 i Š8 tokom grejnog perioda, dok tokom negrejnog perioda, prisustvo D-limonena je zabeleženo u školama Š2 i Š5. Opseg koncentracije D-limonena u spoljašnjoj sredini je sličan nivoima koji su prijavljeni u drugim evropskim školama (Geiss et al., 2011; Madureira et al., 2015). Slično kao i u slučaju za α -pinen, koncentracije D-limonena su bile značajno više u učionicama nego u spoljašnjoj sredini (Slika 7. i Slika 8., Tabela 11.). Ovi rezultati sugerišu na važnost izvora ovih jedinjenja u unutrašnjem prostoru u školama.

Nisu nađene statistički značajne razlike između koncentracija benzena tokom grejnog i negrejnog perioda u spoljašnjoj sredini ($p > 0,05$). Međutim, istraživanje razlika između koncentracija benzena tokom grejnog i negrejnog perioda u učionicama pokazalo je da se koncentracije benzena značajno razlikuju ($p = 0,001$), kao i koncentracije između škola u gradskim i seoskim sredinama ($p = 0,002$) i škola koje se nalaze u industrijskom okruženju i onih koje nisu u blizini industrije ($p = 0,001$). To ukazuje da temperatura utiče na nivoe benzena u učionicama. Slično kao i za formaldehid, povećanje temperature i vlažnosti dovodi do povećanja koncentracije benzena i ostalih isparljivih organskih jedinjenja (Hu et al., 2022; Jung et al., 2021).

Za ostale VOC-ove nisu nađene statistički značajne razlike između grejnog i negrejnog perioda, kao ni između urbane i ruralne sredine ($p > 0,05$). Jedina statistički značajna razlika je uočena između koncentracija u unutrašnjem prostoru i spoljašnjoj sredini i to: za benzen ($p = 0,006$), TCE ($p = 0,002$), PCE ($p = 0,002$) i α -pinen ($p = 0,012$).

4.1.2. Azot-dioksid

Koncentracije NO_2 u učionicama kretale su se od 5,35 do 29,88 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ tokom grejnog perioda (srednja vrednost: 15,48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, medijana: 14,36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) i od 5,09 do 18,54 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ tokom negrejnog perioda (srednja vrednost: 8,54 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, medijana: 7,24 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). U spoljašnjoj sredini, koncentracije NO_2 su se kretale od 6,49 do 48,60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (srednja vrednost: 23,36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, medijana: 19,35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) tokom grejnog perioda i od 3,70 do 18,16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (srednja vrednost: 8,55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, medijana: 6,16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) tokom negrejnog perioda (Slika 9., Tabela 12.). Ove

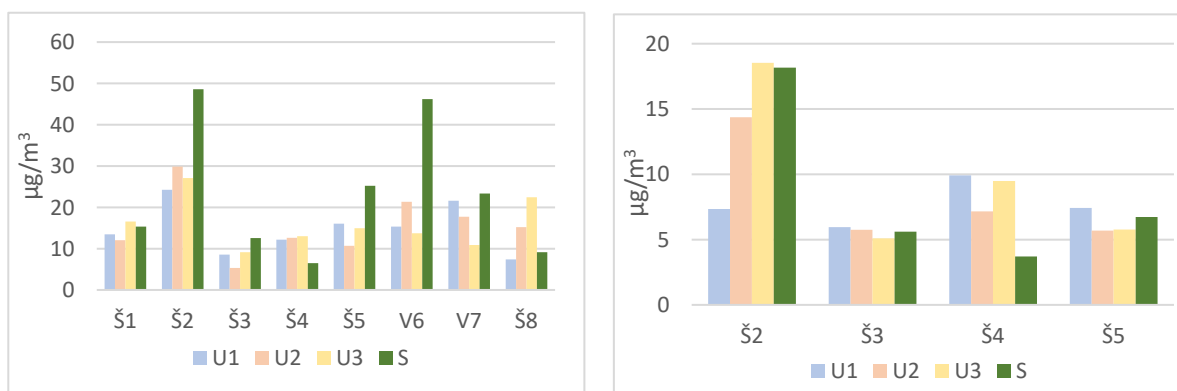
vrednosti su niže u poređenju sa vrednostima koje su ranije prijavljene za škole u Beogradu (srednja vrednost: $21,54 \mu\text{g}/\text{m}^3$, medijana: $21,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (Matić-Savićević, 2018).

Tabela 12. Vrednost koncentracije u $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (srednja vrednost $\pm$ standardna devijacija (medijana)) NO_2 u unutrašnjem prostoru i spoljašnjoj sredini u školama tokom grejnog i negrejnog perioda

Oznaka škole	Grejni period		Negrejni period	
	U učionicama	Spolja	U učionicama	Spolja
Š1	$14,04 \pm 1,89$ (13,49)	15,34	/	/
Š2	$27,07 \pm 2,29$ (27,06)	48,60	$13,42 \pm 4,62$ (14,37)	18,16
Š3	$7,69 \pm 1,67$ (8,57)	12,54	$5,60 \pm 0,37$ (5,75)	5,61
Š4	$12,58 \pm 0,34$ (12,60)	6,49	$8,85 \pm 1,21$ (9,48)	3,70
Š5	$13,90 \pm 2,30$ (14,98)	25,19	$6,29 \pm 0,80$ (5,76)	6,72
V6	$16,81 \pm 3,29$ (15,32)	46,23	/	/
V7	$16,74 \pm 4,43$ (17,72)	23,36	/	/
Š8	$15,01 \pm 6,15$ (15,19)	9,14	/	/
$\bar{X}$	$15,48 \pm 6,09$ (14,36)	$23,36 \pm 15,13$ (19,35)	$8,54 \pm 3,91$ (7,24)	$8,55 \pm 5,65$ (6,16)

$\bar{X}$ – srednja vrednost za sve škole i vrtiće,

Tokom grejnog perioda zabeležene su veće koncentracije NO_2 u učionicama i spoljašnjoj sredini, što ukazuje na doprinos saobraćaja i grejanja tokom zimskog perioda na nivoe NO_2 . Veće koncentracije NO_2 u učionicama i spoljašnjoj sredini su uočene tokom grejnog perioda, dok su tokom negrejnog nivoi bili niži. Veće koncentracije NO_2 iz spoljašnje sredine tokom grejnog perioda, potiču od sagorevanja fosilnih goriva za grejanje i saobraćaj. Takođe, tokom zime prozori se ređe otvaraju da bi se obezbedila toplotna izolacija, što omogućavala manje prodiranja NO_2 iz spoljašnje sredine (Salonen et al., 2019). Najveće koncentracije NO_2 su zabeležene u školi Š2 i vrtiću V6 u spoljašnjoj sredini. Ova škola i vrtić se nalaze u gradskoj sredini. U školi Š2 su zabeležene i najveće koncentracije NO_2 u učionicama tokom oba perioda. Ova škola se nalazi na glavnoj gradskoj saobraćajnici, pa je saobraćaj bio glavni uzrok zabeleženih nivoa NO_2 u ovoj školi.



Slika 9. Koncentracije NO_2 u učionicama i spoljašnjoj sredini tokom grejnog (levo) i negrejnog (desno) perioda.

Nisu nađene statistički značajne razlike između nivoa NO₂ u seoskim i gradskim školama, kao ni između različitih perioda ($p>0,05$).

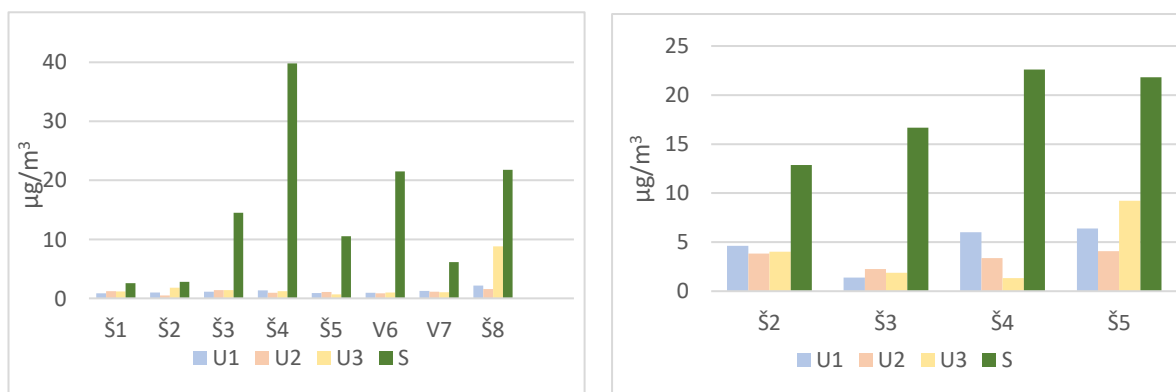
4.1.3. Ozon

Tokom grejnog perioda, koncentracije O₃ u učionicama kretale su se od 0,49 do 8,82 µg/m³ (srednja vrednost: 1,48 µg/m³, medijana: 1,14 µg/m³), a tokom negrejnog perioda od 1,35 do 9,22 µg/m³ (srednja vrednost: 4,04 µg/m³, medijana: 3,93 µg/m³). U spoljašnjoj sredini, koncentracije O₃ su se kretale od 2,55 do 39,80 µg/m³ (srednja vrednost: 14,95 µg/m³, medijana: 12,52 µg/m³) tokom grejnog perioda i od 12,85 do 22,61 µg/m³ (srednja vrednost: 18,49 µg/m³, medijana: 19,25 µg/m³) tokom negrejnog perioda (Slika 10., Tabela 13.).

Tabela 13. Vrednost koncentracije u µg/m³ (srednja vrednost ± standardna devijacija (medijana)) O₃ u unutrašnjem prostoru i spoljašnjoj sredini u školama tokom grejnog i negrejnog perioda

Oznaka škole	Grejni period		Negrejni period	
	U učionicama	Spolja	U učionicama	Spolja
Š1	1,09 ± 0,17 (1,19)	2.55	/	/
Š2	1,09 ± 0,54 (0,98)	2.79	4,16 ± 0,33 (4,04)	12,85
Š3	1,30 ± 0,11 (1,38)	14.51	1,84 ± 0,36 (1,89)	16,68
Š4	1,16 ± 0,18 (1,21)	39.81	3,58 ± 1,90 (3,38)	22,61
Š5	0,88 ± 0,16 (0,91)	10.53	6,56 ± 2,10 (6,40)	21,82
V6	0,94 ± 0,06 (0,95)	21.53	/	/
V7	1,14 ± 0,09 (1,13)	6.12	/	/
Š8	4,20 ± 3,28 (2,18)	21.77	/	/
$\bar{X}$	1,48 ± 1,57 (1,14)	14,95 ± 11,76 (12,52)	4,04 ± 2,22 (3,93)	18,49 ± 3,97 (19,25)

$\bar{X}$ – srednja vrednost za sve škole i vrtiće,



Slika 10. Koncentracije O₃ u učionicama i spoljašnjoj sredini tokom grejnog (levo) i negrejnog (desno) perioda.

Uočene su značajne razlike između koncentracije ozona u učionicama i spoljašnjoj sredini, sa značajno višim nivoima u spoljašnjoj sredini ($p=0,008$). Takođe, nađene su statistički značajne razlike u koncentracijama između seoske i gradske sredine ($p=0,008$), kao i razlike u koncentracijama u učionicama tokom grejnog i negrejnog perioda ($p=0,003$). Ovo ukazuje da zbog fotohemijske proizvodnje (pojačanog ultraljubičastog zračenja), veće količine ozona

prodiru u učionice kroz prozorske otvore, što dovodi do stvaranja formaldehida izazvanog ozonom koji uključuje terpene (D-limonen i pinen) (Salonen et al., 2018). Tokom zime, terpeni su manje uključeni u reakcije izazvane ozonom i primećuju se njihova veća koncentracijama.

4.1.4. Respirabilne čestice

Nivoi PM u učionicama i spoljašnjoj sredini tokom grejnog i negrejnog perioda, prikazani su na Slikama 11. i 12., kao i u Tabeli 14. Tokom grejnog perioda, nisu nađene statistički značajne razlike u medijanama za PM_{2,5} između škola ($p>0,05$), dok su se vrednosti medijana za PM₁₀ i TSP između škola značajno razlikovale ($p=0,014$ za PM₁₀, $p=0,006$ za TSP). Obrnuta situacija je zapažena za negrejni period, gde su uočene statistički značajne razlike u nivoima PM_{2,5} između škola ($p=0,001$), dok nisu nađene statistički značajne razlike u nivoima PM₁₀ i TSP. Takođe, ispitivanje razlika u nivoima PM između različitih sredina, pokazalo je da tokom grejnog perioda nivoi TSP u seoskim školama su značajno viši od nivoa TSP u školama koje se nalaze u gradskoj sredini ($p=0,008$). S druge strane, nivoi PM₁₀ su značajno niži u seoskim školama, u odnosu na nivo PM₁₀ u školama koje se nalaze u gradovima ($p=0,032$). Za nivo PM_{2,5} nisu nađene statistički značajne razlike između škola koje se nalaze u različitim okruženjima. Takođe, nivoi PM u spoljašnjoj sredini nisu se značajno razlikovali između škola ($p>0,05$).

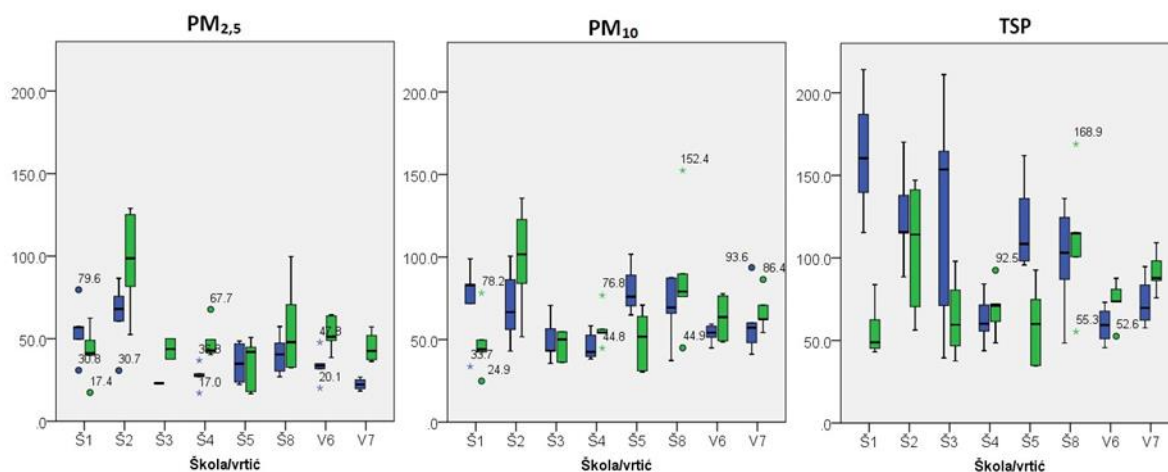
Veće koncentracije PM u učionicama i spoljašnjoj sredini zabeležene su tokom grejnog perioda u svim školama (Tabela 14.). U spoljašnjoj sredini, najveća koncentracija svih PM je zabeležena u školama Š2 i Š8, koje se nalaze u gradskoj sredini. U okolini obe škole nalaze se mnoge privatne kuće, koje nisu priključene na sistem daljinskog grejanja, već poseduju individualna ložišta. S druge strane, najmanje koncentracije PM su zabeležene u spoljašnjoj sredini seoskih škola Š1 i Š3 tokom grejnog perioda (Slika 11., Tabela 14.). U školi Š3, prilikom uzorkovanja tokom grejnog perioda došlo je do pogoršanja vremenskih uslova i obilnih snežnih padavina tokom tri dana. Temperatura vazduha je bila – 14 °C, a obilne snežne padavine su blokirale pristupne puteve do sela. Tokom ova tri dana, časovi su bili skraćeni sa 45 minuta na 30 minuta. Zbog ovakvih uslova, nije bilo moguće vršiti uzorkovanje PM_{2,5} tokom dva dnevna perioda, već je uzorkovano samo tokom školskih sati, pa ove vrednosti treba uzeti s rezervom.

Tabela 14. Medijana i opseg ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) PM_{2,5}, PM₁₀ i TSP u unutrašnjem prostoru (U) i spoljašnjoj sredini (S) u školama.

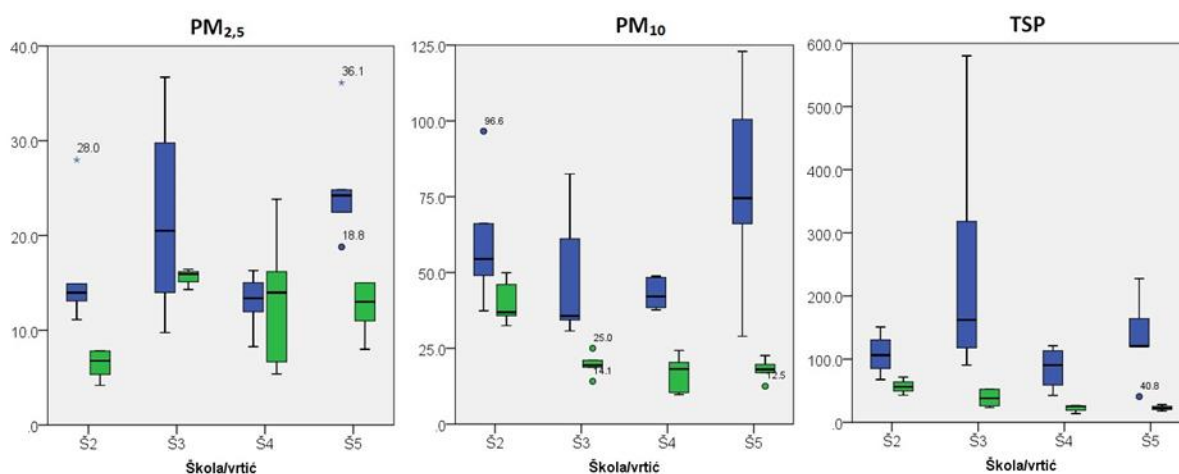
Škola/ vrtić	PM _{2,5}		PM ₁₀		TSP	
	U	S	U	S	U	S
Grejni period						
Š1	56,8 (30,8-79,6)	41,2 (17,4-62,5)	83,1 (33,7-98,8)	44,1 (24,9-78,2)	160,4 (115,4-214,1)	48,8 (43,1-83,8)
Š2	68,2 (30,7-86,6)	98,7 (52,5-129,0)	66,6 (43,0-100,5)	101,7 (51,7-135,6)	115,8 (88,5-170,2)	114,2 (56,3-147,1)
Š3	/ (32,9-42,6)	/ (37,6-50,0)	49,8 (35,6-70,7)	52,4 (36,1-54,7)	112,4 (39,4-211,1)	59,5 (37,6-98,0)
Š4	27,5 (17,0-36,8)	42,8 (40,3-67,7)	42,5 (38,2-58,2)	54,2 (44,8-76,8)	60,1 (43,8-84,2)	71,1 (48,5-92,5)
Š5	34,9 (22,3-48,6)	42,0 (16,6-50,7)	75,9 (64,9-101,6)	51,8 (30,4-70,9)	108,5 (95,7-162,0)	56,0 (34,7-92,6)
V6	33,6 (20,1-47,8)	51,2 (38,6-64,4)	54,2 (45,0-59,3)	63,6 (48,5-77,8)	59,4 (45,6-73,1)	73,6 (52,6-87,6)
V7	22,3 (18,3-26,7)	42,6 (36,2-57,1)	57,2 (41,2-93,6)	62,3 (54,3-86,4)	69,7 (57,6-94,7)	87,8 (75,9-109,2)
Š8	40,5 (26,9-57,4)	47,9 (32,5-99,8)	69,4 (37,3-87,5)	79,0 (44,9-152,4)	103,1 (48,4-136,1)	114,7 (55,3-168,9)
Negrejni period						
Š2	14,0 (11,1-28,0)	6,8 (4,2-7,9)	54,4 (37,4-96,6)	36,9 (32,5-49,9)	106,3 (67,6-150,8)	56,2 (43,0-71,6)
Š3	20,5 (9,7-36,7)	15,9 (14,3-16,4)	35,6 (30,7-82,5)	19,4 (14,1-25,0)	162,2 (90,7-580,2)	38,0 (23,4-52,7)
Š4	13,4 (8,3-16,3)	14,0 (5,4-23,8)	42,1 (37,7-48,8)	18,2 (9,8-24,3)	90,5 (42,6-121,1)	25,2 (13,8-26,3)
Š5	24,2 (18,8-36,1)	13,2 (8,0-15,1)	74,5 (28,9-122,9)	18,0 (12,5-22,6)	120,4 (40,7-227,6)	22,6 (18,0-27,9)

Tokom negrejnog perioda, u spoljašnjoj sredini, najveće koncentracije PM₁₀ i TSP su zabeležene u školi Š2, a najveće koncentracije PM_{2,5} u školi Š3 (Slika 12.). Drugi autori su

takođe prijavili razliku u nivoima PM između evropskih škola koje se nalaze u urbanim i ruralnim sredinama (Pegas et al., 2012; Stranger et al., 2008), kao i razliku u nivoima PM između grejnog i negrejnog perioda (Gatto et al., 2014). Takođe, viši nivoi PM u unutrašnjem prostoru nego u spoljašnjoj sredini uočeni su tokom negrejnog perioda u svim školama (Slika 12.). Odnosi koncentracije PM u unutrašnjem prostoru i spoljašnjoj sredini su detaljnije razmatrani u narednom poglavlju.



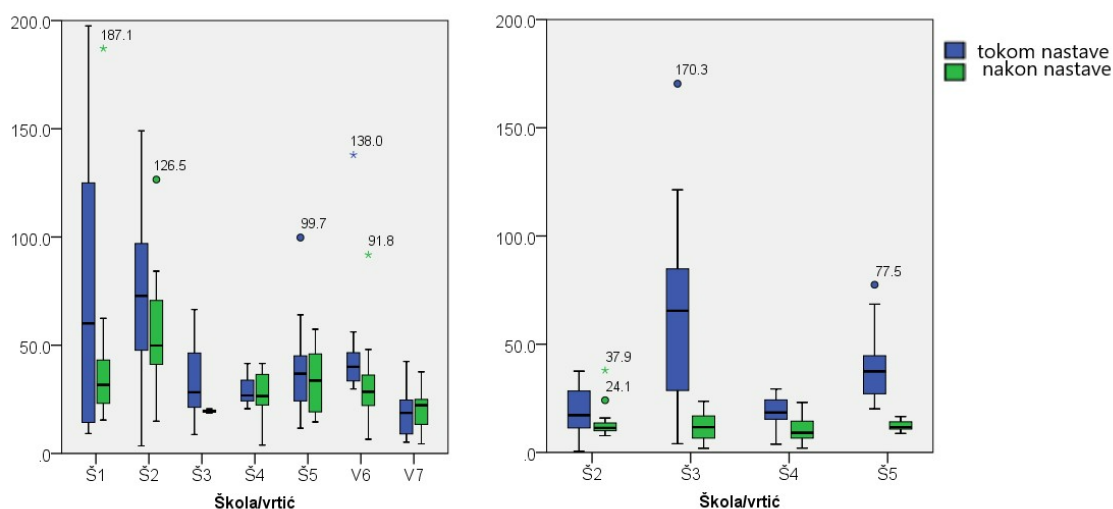
Slika 11. Nivoi PM u učionicama (plavo) i spoljašnjoj sredini (zeleno) u školama i vrtićima tokom grejnog perioda



Slika 12. Nivoi PM u učionicama (plavo) i spoljašnjoj sredini (zeleno) u školama i vrtićima tokom negrejnog perioda

Značajne varijacije u koncentracijama između učionica primećene su u skoro svim školama. Na Slici 13. prikazani su nivoi $PM_{2.5}$ tokom školskih sati, tj. kada su deca prisutna u učionicama i kada su učionice prazne (nakon nastave).

Koncentracija $PM_{2,5}$ u učionicama je bila značajno veća tokom školskih sati, odnosno kada deca borave u učionicama, od koncentracije nakon nastave ($p=0,001$). Primećene su velike varijacije $PM_{2,5}$ u učionicama tokom školskih sati, dok, s druge strane, nivoi $PM_{2,5}$ su mnogo manje varirali kada su učionice bile prazne. Najveće koncentracije $PM_{2,5}$ tokom grejnog perioda u učionicama uočene su u školama Š1 i Š2. U ovima školama su primećene i najveće varijacije u koncentracijama (Slika 13.). Tokom negrejnog perioda, najveća koncentracija i varijacije u koncentracijama $PM_{2,5}$ primećeni su u školi Š3.



Slika 13. Nivoi $PM_{2,5}$ tokom školskih sati, kada su deca prisutna u učionicama (plavo) i nakon nastave i noću, kada su učionice prazne (zeleno).

4.1.5. Policiklični aromatični ugljovodonici

Koncentracije PAH-ova u unutrašnjem prostoru i spoljašnjoj sredini u čestičnoj (TSP) i gasnoj fazi tokom grejnog perioda sumirane su u Tabeli 15. U dostupnim studijama, koje su se fokusirale na nivoe PAH-ova u školama, samo nekoliko njih je uključivalo istovremenu karakterizaciju gasne i čestične faze PAH-ova (Krugly et al., 2014; Oliveira et al., 2017, 2016, 2015). Zbir koncentracija pojedinačnih PAH-ova (ΣPAH) u čestičnoj fazi u unutrašnjem prostoru bio je $29,93 \text{ ng/m}^3$ (medijana $23,04 \text{ ng/m}^3$), dok je u spoljašnjoj sredini bio $60,29 \text{ ng/m}^3$ (medijana $39,35 \text{ ng/m}^3$). U gasnoj fazi, koncentracija ΣPAH je bila $231,26 \text{ ng/m}^3$ (medijana $208,55 \text{ ng/m}^3$) u unutrašnjem prostoru i $280,58 \text{ ng/m}^3$ (medijana $231,14 \text{ ng/m}^3$) u spoljašnjoj sredini. Ovi nivoi su niži od onih koji su prijavili autori za škole u Litvaniji (Krugly et al., 2014), ali su mnogo viši od onih koji su prijavljeni za portugalske škole i vrtiće (Oliveira et al., 2017).

Tabela 15. Koncentracije PAH-ova izražene kao srednja vrednost $\pm$ standardna devijacija (medijana) u ng/m^3 u unutrašnjem prostoru (U) i spoljašnjoj sredini (S), u čestičnoj i gasnoj fazi, kao i zbiru obe faze tokom grejnog perioda

PAH-ovi	čestična faza PAH-ova		gasna faza PAH-ova		zbir obe faze	
	U	S	U	S	U	S
Nap	0,18 $\pm$ 0,16 (0,15)	0,14 $\pm$ 0,18 (0,07)	35,57 $\pm$ 25,82 (23,98)	81,17 $\pm$ 103,39 (77,97)	35,75 $\pm$ 25,77 (24,37)	103,51 $\pm$ 81,15 (78,31)
Ace	0,27 $\pm$ 0,39 (0,17)	0,56 $\pm$ 1,15 (0,21)	22,41 $\pm$ 24,43 (13,07)	82,43 $\pm$ 67,22 (27,21)	22,68 $\pm$ 24,67 (13,21)	67,74 $\pm$ 83,19 (27,48)
Ane	0,33 $\pm$ 0,27 (0,32)	0,24 $\pm$ 0,17 (0,19)	8,97 $\pm$ 8,22 (5,41)	8,53 $\pm$ 10,51 (6,71)	9,32 $\pm$ 8,13 (5,50)	10,76 $\pm$ 8,61 (6,86)
Flu	0,28 $\pm$ 0,19 (0,21)	0,79 $\pm$ 1,00 (0,39)	28,32 $\pm$ 18,41 (17,55)	29,39 $\pm$ 33,73 (20,24)	28,60 $\pm$ 18,40 (18,05)	34,56 $\pm$ 30,32 (20,64)
Phe	0,58 $\pm$ 0,48 (0,41)	0,59 $\pm$ 0,91 (0,37)	90,02 $\pm$ 109,63 (60,10)	80,85 $\pm$ 80,47 (51,43)	90,61 $\pm$ 109,66 (60,40)	81,09 $\pm$ 80,80 (51,57)
Ant	0,15 $\pm$ 0,14 (0,10)	0,18 $\pm$ 0,18 (0,13)	6,70 $\pm$ 8,05 (2,67)	17,60 $\pm$ 14,22 (8,19)	6,85 $\pm$ 8,05 (2,79)	14,40 $\pm$ 17,67 (8,26)
Fla	1,42 $\pm$ 1,01 (1,16)	5,06 $\pm$ 6,07 (1,97)	18,39 $\pm$ 28,83 (9,51)	15,56 $\pm$ 19,82 (16,92)	19,85 $\pm$ 29,09 (10,62)	24,80 $\pm$ 20,68 (18,25)
Pyr	1,36 $\pm$ 0,89 (1,11)	5,68 $\pm$ 6,75 (2,26)	15,47 $\pm$ 20,51 (8,31)	12,35 $\pm$ 16,02 (13,92)	16,86 $\pm$ 20,63 (9,26)	21,64 $\pm$ 18,11 (15,40)
BaA	1,98 $\pm$ 1,83 (1,41)	7,34 $\pm$ 7,17 (4,34)	2,24 $\pm$ 4,00 (0,74)	0,56 $\pm$ 0,53 (0,37)	4,27 $\pm$ 5,05 (2,41)	7,52 $\pm$ 7,21 (4,27)
Chy	3,25 $\pm$ 3,24 (2,17)	9,67 $\pm$ 8,44 (6,24)	2,73 $\pm$ 4,57 (1,15)	0,77 $\pm$ 0,79 (0,75)	6,05 $\pm$ 6,15 (3,66)	10,18 $\pm$ 8,46 (6,83)
BbF	4,38 $\pm$ 3,12 (3,33)	7,19 $\pm$ 4,63 (5,41)	0,16 $\pm$ 0,23 (0,01)*	0,04 $\pm$ 0,02 (0,01)*	4,61 $\pm$ 3,21 (3,51)	7,09 $\pm$ 4,62 (5,42)
BkF	3,70 $\pm$ 2,55 (2,87)	6,21 $\pm$ 4,17 (4,49)	0,16 $\pm$ 0,24 (0,01)*	0,04 $\pm$ 0,02 (0,01)*	3,92 $\pm$ 2,68 (2,97)	6,20 $\pm$ 4,27 (4,44)
BaP	4,17 $\pm$ 3,35 (2,90)	6,12 $\pm$ 4,98 (4,13)	0,08 $\pm$ 0,13 (0,01)*	<LD	4,31 $\pm$ 3,44 (2,96)	5,91 $\pm$ 5,00 (4,13)
Ind	3,13 $\pm$ 2,08 (2,28)	4,26 $\pm$ 2,91 (3,01)	<LD	<LD	3,18 $\pm$ 2,10 (2,31)	4,25 $\pm$ 2,84 (3,01)
DahA	1,06 $\pm$ 0,67 (0,78)	1,14 $\pm$ 0,88 (0,83)	<LD	<LD	1,08 $\pm$ 0,67 (0,79)	1,14 $\pm$ 0,88 (0,83)
BgP	3,70 $\pm$ 2,53 (2,78)	4,39 $\pm$ 3,22 (3,41)	<LD	<LD	3,75 $\pm$ 2,55 (2,82)	4,39 $\pm$ 3,22 (3,41)
Σ PAH	29,93 $\pm$ 19,74 (23,04)	60,29 $\pm$ 49,70 (39,35)	231,26 $\pm$ 184,38 (208,55)	280,58 $\pm$ 346,78 (231,14)	261,68 $\pm$ 194,93 (184,41)	405,65 $\pm$ 327,43 (267,38)

*više od 70% uzoraka bilo je ispod limita detekcije (<LD)

U Tabeli 16. prikazane su koncentracije PAH-ova u unutrašnjem prostoru i spoljašnjoj sredini tokom negrejnog perioda. Koncentracija Σ PAH u čestičnoj fazi u unutrašnjem prostoru bila je $7,68 \text{ ng/m}^3$ (medijana $4,84 \text{ ng/m}^3$), dok je u spoljašnjoj sredini bila $9,26 \text{ ng/m}^3$ (medijana $4,48 \text{ ng/m}^3$). Ovi nivoi su viši od onih koji su prijavljeni za škole u Italiji (Gatto et al., 2014; Romagnoli et al., 2014), mada treba napomenuti da su autori referisali vrednost samo za osam PAH-ova kao Σ PAH. U gasnoj fazi, koncentracija Σ PAH je bila $127,85 \text{ ng/m}^3$ (medijana $73,59 \text{ ng/m}^3$) u unutrašnjem prostoru i $69,71 \text{ ng/m}^3$ (medijana $62,98 \text{ ng/m}^3$) u spoljašnjoj sredini. Koncentracije PAH-ova nisu pokazale veliku razliku između unutrašnjeg prostora i spoljašnje sredine, osim za Fla, Pyr, BaA, Chy, BbF i BkF koji su imali značajne razlike ($p < 0,05$), tokom oba perioda.

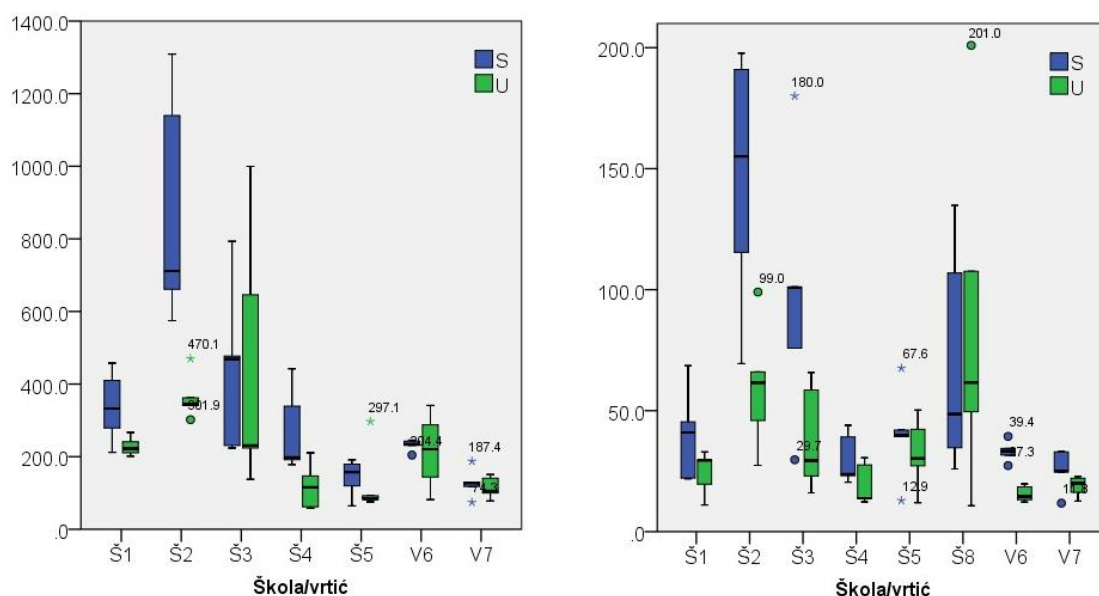
Koncentracija Σ PAH u školama i vrtićima, u gasnoj i čestičnoj (TSP) fazi, u unutrašnjem prostoru i spoljašnjoj sredini, tokom grejnog i negrejnog perioda prikazan je na Slikama 14. i 15. Uočeni su značajno viši nivoi PAH-ova u gasnoj fazi u odnosu na čestičnu fazu, tokom oba perioda. Gasna faza PAH-ova je činila 73-94% mase Σ PAH. Takođe, nivoi PAH-ova su bili viši tokom grejnog perioda u obe faze. Najveća koncentracija Σ PAH-ova zabeležena je tokom grejnog perioda u spoljašnjoj sredini škole Š2 (medijana u gasnoj fazi $711,4 \text{ ng/m}^3$, medijana u čestičnoj fazi $155,1 \text{ ng/m}^3$) (Slika 14.). Tokom grejnog perioda, nivoi PAH-ova u gasnoj i čestičnoj fazi su bili značajno viši u spoljašnjoj sredini, izuzev u školi Š8, gde je medijana Σ PAH-ova bila viša u unutrašnjem prostoru. U ovoj školi, svi uzorci gasne faze PAH-ova bili su odbačeni, jer nakon hemijskih analiza više od 80% PAH-ova je bilo ispod LD, pa se pretpostavlja da je došlo do gubitaka tokom transporta i/ili čuvanja uzoraka.

Tabela 16. Koncentracije PAH-ova izražene kao srednja vrednost $\pm$ standardna devijacija (medijana) u ng/m^3 u unutrašnjem prostoru (U) i spoljašnjoj sredini (S), u čestičnoj i gasnoj fazi, kao i zbiru obe faze tokom negrejnog perioda

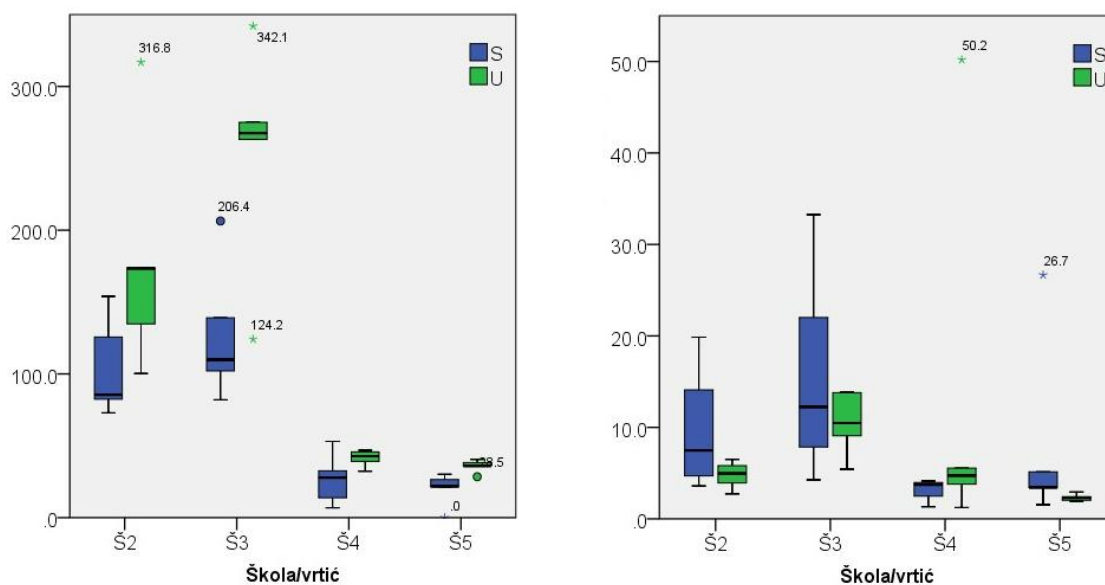
PAH-ovi	čestična faza PAH-ova		gasna faza PAH-ova		zbir obe faze	
	U	S	U	S	U	S
Nap	$0,12 \pm 0,10$ (0,10)	$0,12 \pm 0,28$ (0,03)	$12,26 \pm 12,44$ (8,48)	$14,88 \pm 11,31$ (13,53)	$12,38 \pm 12,42$ (8,66)	$14,93 \pm 11,30$ (13,54)
Ace	$0,21 \pm 0,34$ (0,11)	$0,35 \pm 0,63$ (0,05)	$4,57 \pm 4,47$ (3,41)	$8,55 \pm 9,67$ (5,00)	$4,78 \pm 4,46$ (4,40)	$8,79 \pm 9,90$ (5,05)
Ane	$0,22 \pm 0,13$ (0,20)	$0,24 \pm 0,61$ (0,06)	$10,56 \pm 16,04$ (5,64)	$4,30 \pm 2,88$ (3,82)	$10,79 \pm 16,02$ (5,78)	$4,40 \pm 2,87$ (3,92)
Flu	$0,14 \pm 0,08$ (0,12)	$0,35 \pm 0,98$ (0,10)	$20,26 \pm 10,94$ (18,18)	$7,98 \pm 4,39$ (8,39)	$20,40 \pm 10,94$ (18,23)	$8,11 \pm 4,38$ (8,69)
Phe	$0,24 \pm 0,15$ (0,21)	$0,66 \pm 1,85$ (0,18)	$52,11 \pm 54,70$ (21,96)	$22,21 \pm 16,19$ (20,78)	$52,35 \pm 54,70$ (22,21)	$22,46 \pm 16,27$ (20,90)
Ant	$0,07 \pm 0,07$ (0,04)	$0,03 \pm 0,03$ (0,02)	$1,36 \pm 1,25$ (0,83)	$2,39 \pm 2,53$ (1,44)	$1,43 \pm 1,25$ (0,88)	$2,42 \pm 2,55$ (1,45)
Fla	$0,33 \pm 0,47$ (0,18)	$0,32 \pm 0,59$ (0,15)	$16,84 \pm 22,57$ (3,66)	$6,16 \pm 5,39$ (4,39)	$17,16 \pm 22,61$ (4,33)	$6,35 \pm 5,48$ (4,53)
Pyr	$0,29 \pm 0,44$ (0,16)	$0,36 \pm 0,57$ (0,19)	$9,38 \pm 12,81$ (2,47)	$5,75 \pm 5,54$ (3,69)	$9,67 \pm 12,82$ (3,09)	$5,99 \pm 5,71$ (3,89)
BaA	$0,32 \pm 0,76$ (0,12)	$0,53 \pm 0,69$ (0,22)	$0,20 \pm 0,22$ (0,01)*	$0,48 \pm 0,51$ (0,39)	$0,53 \pm 0,75$ (0,39)	$1,01 \pm 1,06$ (0,66)
Chy	$0,51 \pm 1,05$ (0,19)	$0,82 \pm 1,04$ (0,36)	$0,24 \pm 0,27$ (0,01)*	$0,61 \pm 0,62$ (0,59)	$0,75 \pm 1,03$ (0,50)	$1,44 \pm 1,55$ (0,90)
BbF	$0,89 \pm 1,56$ (0,39)	$1,15 \pm 1,22$ (0,62)	<LD	<LD	$0,89 \pm 1,56$ (0,39)	$1,15 \pm 1,22$ (0,62)
BkF	$0,79 \pm 1,27$ (0,29)	$0,94 \pm 1,09$ (0,42)	<LD	<LD	$0,79 \pm 1,27$ (0,29)	$0,94 \pm 1,09$ (0,42)
BaP	$0,98 \pm 1,80$ (0,36)	$0,87 \pm 1,04$ (0,46)	<LD	<LD	$0,98 \pm 1,80$ (0,36)	$0,87 \pm 1,04$ (0,46)
Ind	$1,02 \pm 1,25$ (0,60)	$0,92 \pm 0,92$ (0,51)	<LD	<LD	$1,02 \pm 1,25$ (0,60)	$0,92 \pm 0,92$ (0,51)
DahA	$0,27 \pm 0,33$ (0,17)	$0,26 \pm 0,25$ (0,15)	<LD	<LD	$0,27 \pm 0,33$ (0,17)	$0,26 \pm 0,25$ (0,15)
BgP	$1,27 \pm 1,56$ (0,65)	$1,34 \pm 1,42$ (0,65)	<LD	<LD	$1,27 \pm 1,56$ (0,65)	$1,34 \pm 1,42$ (0,65)
Σ PAH	$7,68 \pm 10,40$ (4,84)	$9,26 \pm 8,96$ (4,48)	$127,85 \pm 106,32$ (73,59)	$69,71 \pm 54,93$ (62,98)	$135,53 \pm 107,53$ (96,78)	$81,72 \pm 61,48$ (77,62)

*više od 70% uzoraka bilo je ispod limita detekcije (<LD)

Tokom negrejne sezone, nivoi Σ PAH u gasnoj fazi bili su viši u unutrašnjem prostoru u svim školama, a najveća koncentracija je zabeležena u školi Š3 (medijana $267,5 \mu\text{g/m}^3$) (Slika 15.). Nivoi Σ PAH u čestičnoj fazi bili su viši u spoljašnjoj sredini, izuzev u školi Š4, gde je medijana Σ PAH bila viša u unutrašnjem prostoru. Drugi autori su takođe prijavili veće nivoe PAH-ova tokom zimskih meseci u unutrašnjem prostoru i spoljašnjoj sredini škola, kao posledicu grejanja i infiltracije vazduha (Gatto et al., 2014; Romagnoli et al., 2014).



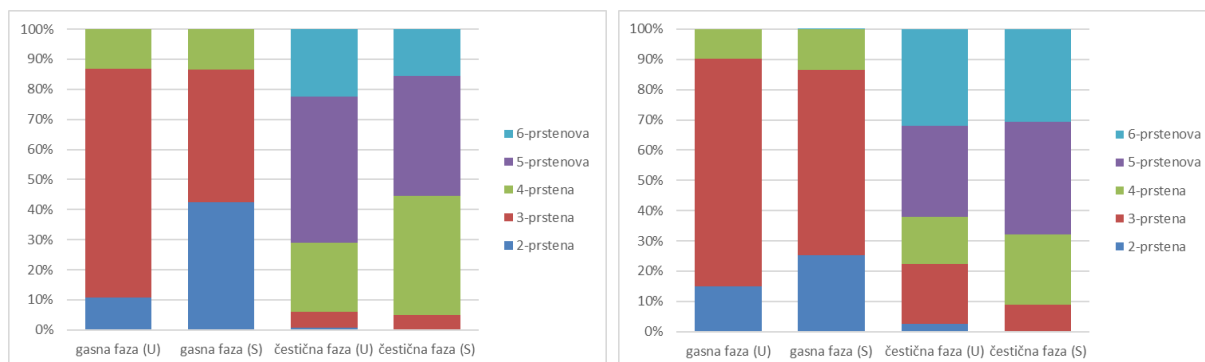
Slika 14. Nivoi koncentracije ΣPAH-ova u gasnoj (levo) i čestičnoj fazi (desno), u unutrašnjem prostoru (U) i spoljašnjoj sredini (S) škola tokom grejnog perioda.



Slika 15. Nivoi koncentracije ΣPAH-ova gasnoj (levo) i čestičnoj fazi (desno), u unutrašnjem prostoru (U) i spoljašnjoj sredini (S) škola tokom negrejnog perioda.

Raspodela PAH-ova između faza je važna u pogledu procene zdravstvenog rizika za decu, jer su putevi transporta i prodirnja čestica ili zagađivača u gasnoj fazi u ljudsko telo različiti (Krugly et al., 2014). Najdominantniji PAH-ovi u gasnoj fazi bili su Nap, Phe i Flu, dok najdominantniji u čestičnoj fazi su bili BgP, Ind i BbF (Tabele 15. i 16.). Raspodela PAH-ova između faza prikazana je na Slici 16. PAH-ovi male molekulske mase, tj. PAH-ovi koji sadrže 2 i 3 benzenova prstena, bili su prisutni u gasnoj fazi (85-90%), dok je njihovo prisustvo u

čestičnoj fazi bilo značajno manje (< 10%). S druge strane, veće prisustvo PAH-ova veće molekulske mase, tj. PAH-ova koji sadrže 5 i 6 benzenovih prstenova, zabeleženo je u čestičnoj fazi (55-72%), dok njihovo prisustvo u gasnoj fazi nije zabeleženo. PAH-ovi sa 4 benzenova prstena su činili 10-13% PAH-ova u gasnoj fazi i 15-40% PAH-ova u čestičnoj fazi.

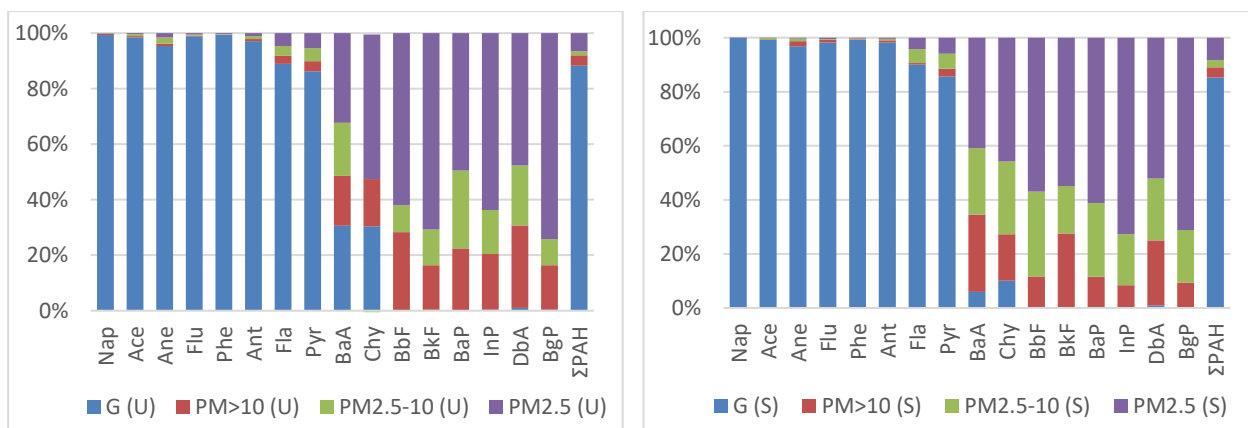


Slika 16. Raspodela PAH-ova prema broju benzenovih prstenova između gasne i čestične faze tokom grejnog (levo) i negrejnog (desno) perioda.

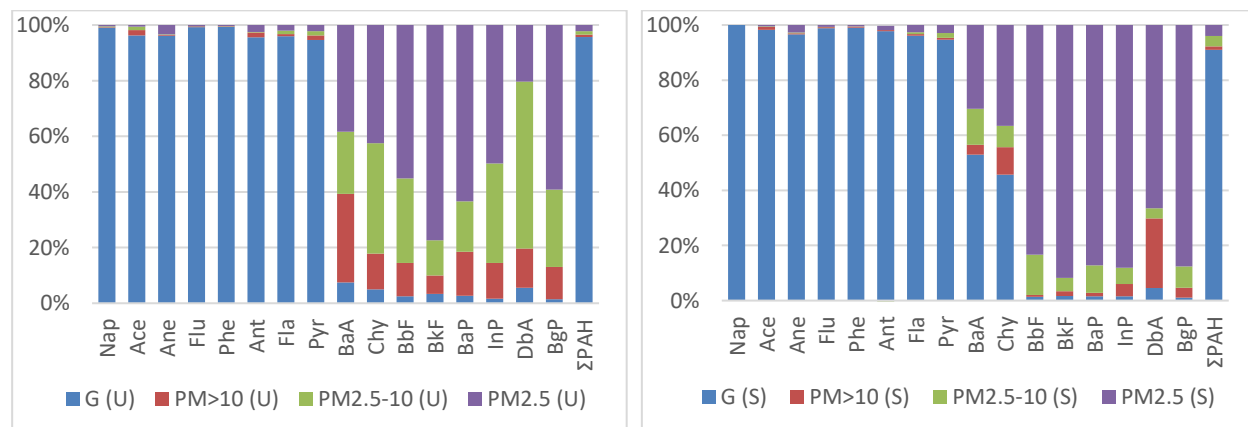
U unutrašnjem prostoru, primećeno je veće prisustvo PAH-ova sa 3, 5 i 6 benzenovih prstenova nego u spoljašnjoj sredini. Izvori PAH-ova u vazduhu unutrašnjeg prostora se vezuju za procese sagorevanja tokom kuvanja ili grejanja (Oliveira et al., 2019). S druge strane, veći udeo ovih PAH-ova u unutrašnjem prostoru se može objasniti isparavanjem PAH-ova na sobnoj temperaturi, nakon prodora spoljašnjeg vazduha (Krugly et al., 2014). Odnosi koncentracije PAH-ova u unutrašnjem prostoru i spoljašnjoj sredini, kao i međusobni odnosi pojedinačnih PAH-ova, prikazani su detaljno u narednom poglavlju.

Raspodela pojedinačnih PAH-ova između čestičnih faza (PM_{10} , $PM_{2.5-10}$ i $PM_{2.5}$) i gasne faze prikazana je na Slici 17. tokom grejnog i Slici 18. tokom negrejnog perioda. U čestičnoj fazi, PAH-ovi sa 2 i 3 benzenova prstena su bili najdominantniji tokom obe sezone, kako u unutrašnjem prostoru, tako i u spoljašnjoj sredini (95-100%). S druge strane, PAH-ovi sa 5 i 6 benzenovih prstenova su uglavnom bili adsorbovani na česticama manjih dimenzija, tj. $PM_{2.5-10}$ (10-60%) i $PM_{2.5}$ (78-89%). Udeo PAH-ova u ove dve frakcije čestica zajedno iznosio je 72–98%. Slični rezultati su prijavljeni i od strane drugih autora (Liaud et al., 2014; Oliveira et al., 2015). Zbog svoje sposobnosti da se talože duboko u donjim disajnim putevima, ove sitnije čestice su sklonije da izazovu respiratornu toksičnost i disfunkciju. PAH-ovi koji su vezani za ove sitnije čestice, mogu doprineti ili čak povećati štetne zdravstvene efekte izazvane PM (Kim et al., 2013; Oliveira et al., 2019).

Od 16 analiziranih PAH-ova, Nap, BaA, Chy, BbF, BkF, BaP, DbA i Ind su prijavljeni kao mogući ili verovatni kancerogeni (IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 2010). Od ovih PAH-ova, BkF je bio najzastupljeniji u sitnijim česticama, čineći 83-90% zastupljenosti u $PM_{2.5-10}$ i $PM_{2.5}$ zajedno (Slike 17. i 18.). Što se tiče gasne faze, Nap je bio najdominantniji PAH (99-100%) tokom oba perioda.



Slika 17. Raspodela PAH-ova između čestičnih faza ($PM_{>10}$, $PM_{2.5-10}$ i $PM_{2.5}$) i gasne faze u unutrašnjem prostoru (U) i spoljašnjoj sredini (S) tokom grejnog perioda.



Slika 18. Raspodela PAH-ova između čestičnih faza ($PM_{>10}$, $PM_{2.5-10}$ i $PM_{2.5}$) i gasne faze u unutrašnjem prostoru (U) i spoljašnjoj sredini (S) tokom negrejnog perioda.

4.2. Izvori aerozagađenja u školama

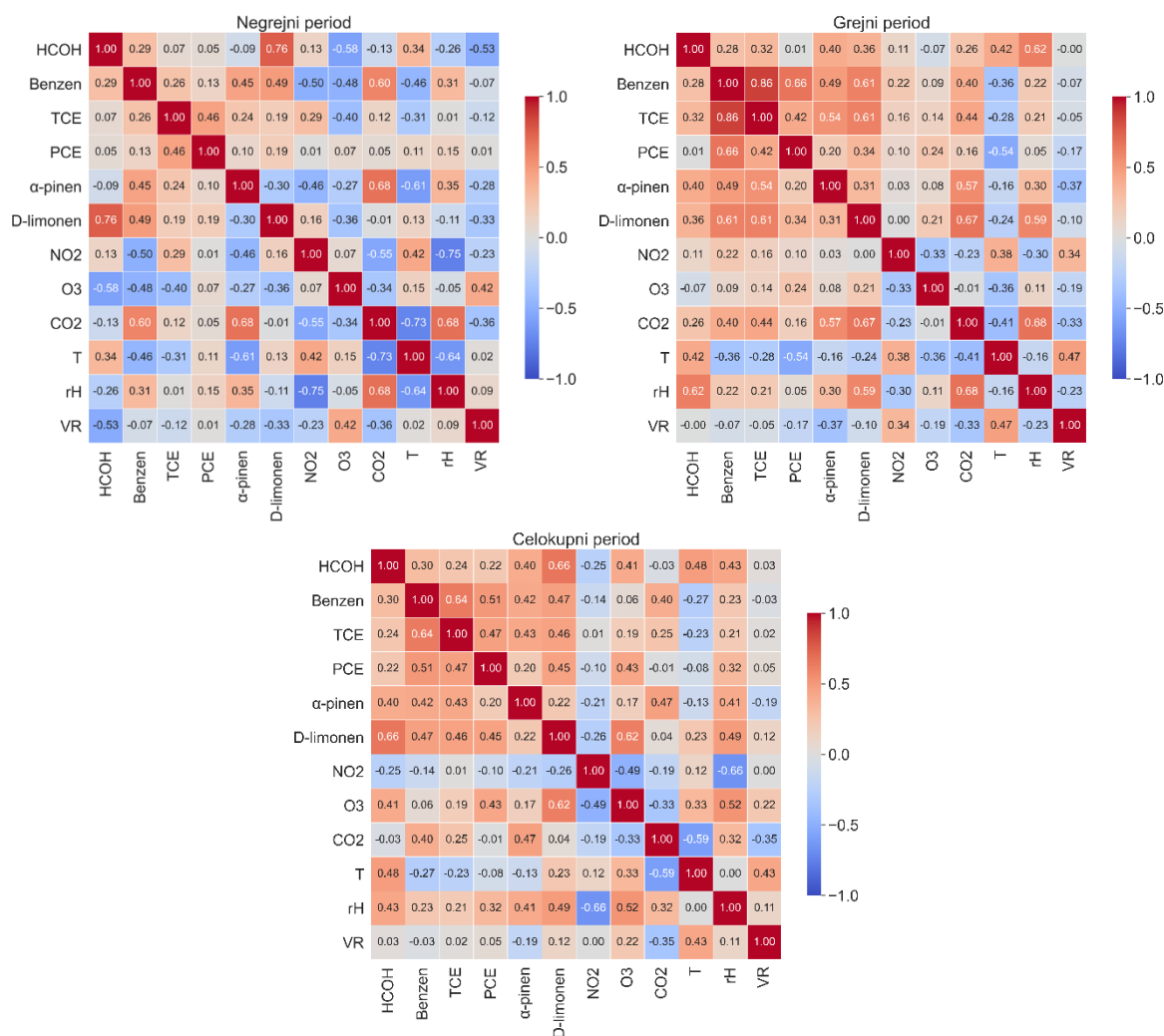
4.2.1. Izvori VOC-ova, NO_2 i O_3

Odnos I/O (Indoor/Outdoor) predstavlja odnos koncentracija nekog zagađivača u unutrašnjoj sredini i spoljašnjem prostoru. Određivanje I/O odnosa se često koristi u literaturi vezanoj za kvalitet vazduha unutrašnjeg prostora, a informacije o I/O odnosu omogućavaju da se na lak i brz način proceni odnos između unutrašnjih i spoljašnjih koncentracija zagađujućih materija. I/O odnos koji je niži i/ili blizu jedan ukazuju na dominantne izvore u spoljašnjoj sredini, dok I/O odnosi iznad jedan ukazuju na to da su uglavnom izvori emisije koji su prisutni u unutrašnjem prostoru odgovorni za kvalitet vazduha u njemu.

Tokom grejnog perioda, srednja vrednost I/O odnosa za HCHO iznosila je $3,0 \pm 2,8$ (medijana 1,7), a tokom negrejnog perioda je bila $5,7 \pm 1,4$ (medijana 5,9). Srednja vrednost I/O odnosa

za benzen tokom grejnog perioda je bila $3,4 \pm 2,2$ (medijana 3,1) i $11,7 \pm 16,5$ (medijana 4,4) tokom negrejnog perioda. Vrednosti I/O odnosa za ostale VOC-ove bile su u većini slučajeva značajno iznad jedan, obzirom da mnogi nisu uopšte detektovani u spoljašnjoj sredini. Ovo ukazuje na dominantno prisustvo unutrašnjih izvora HCHO i ostalih VOC-ova, a same razlike između I/O odnosa u školama i učionicama mogu da ukazuju na postojanje različitih izvora emisije u ovim mikrosredinama. Medijana I/O odnosa za NO₂ tokom grejnog perioda je bila 0,7, a tokom negrejnog 1,0. Medijana I/O odnosa za O₃ bila je 0,1 tokom grejnog i 0,2 tokom negrejnog perioda. Ovo ukazuje da NO₂ i O₃ u unutrašnjem prostoru škola potiču iz spoljašnjih izvora emisije.

U cilju određivanja izvora HCHO, VOC-ova, NO₂ i O₃ u školama, primenjena je PCA analiza na 3 skupa podataka, koji su predstavljali grejni i negrejni period odvojeno, kao i njihov skup zajedno. U analizu su uključeni i temperatura, relativna vlažnost i broj izmena vazduha (VR), kako bi se procenio uticaj ovih parametara na aerozagađenje unutrašnjeg prostora. Takođe, u cilju što bolje interpretacije rezultata, određeni su i Spirmanovi koeficijenti korelacije između zagađivača (Slika 19.).



Slika 19. Spearmanov koeficijent korelacije između VOC-ova, NO₂, O₃, T i rH i VR za grejni i negrejni period, kao i za oba perioda zajedno.

PCA analiza je izdvojila po četiri glavne komponente (PC) za grejni i negrejni period, dok je za oba perioda zajedno izdvojila tri glavne komponente. Svaka od komponenti može se posmatrati kao potencijalni izvor emisije jednog ili više zagađivača, u zavisnosti od faktora opterećenja koji je pripisan svakom zagađivaču (Tabela 17.). Kao što je navedeno u poglavlju 3.6., KMO vrednost, koja se koristi za adekvatnost uzorkovanja za ceo skup podataka, uzet je u obzir tokom PCA analize. Za skup podataka koji je predstavljao negrejni sezonu, dobijena vrednost KMO je iznosila 0,49, usled nedovoljno velikog broja podataka koji su korišćeni za PCA analizu ovog skupa. Vrednosti KMO za skup podataka koji je predstavljao negrejni sezonu je iznosio 0,61, a za skup podataka koji je obuhvatio obe sezone, KMO je bio 0,63.

Za negrejni period, PC1 opisuje 25 % varijabilnosti, sa najvećim pozitivnim opterećenjima za HCHO, benzen i α -pinen i negativnim opterećenjem za O_3 i broj izmena vazduha (VR). Na osnovu Spearmanovih koeficijenata korelacije, nađeno je da postoji visoka korelacija D-limonena sa HCHO, benzenom i O_3 . Takođe, O_3 dobro koreliše i sa CO_2 (Slika 19.). Ova komponenta se zato može pripisati fotohemijskim reakcijama, koje su izražene tokom negrejnog perioda. PC2, koja opisuje 21% varijabilnosti, može se pripisati emisiji iz sredstava za čišćenje, zbog visokog pozitivnog opterećenja za D-limonen (Wolkoff, 2020; World Health Organization, 2010). PC3 ima visoko pozitivno opterećenje za NO_2 i negativno opterećenje za VR, a opisuje 20% varijabilnosti. Ovoj komponenti se mogu pripisati spoljašnji izvori emisije. PC4 opisuje 15% varijabilnosti i ima visoko opterećenje jedino za TCE. Nisu nađene značajne korelacije TCE sa drugim zagađivačima za negrejni period. TCE je organski rastvarač i koristi se za suvo i završno čišćenje, pa se ova komponenta može označiti kao emisija organskih rastvarača (World Health Organization, 2010).

Za grejni period, PC1 ima visoko opterećenje za benzen, TCE, PCE i α -pinen. Ova komponenta opisuje 27% varijabilnosti i može predstavljati izvore iz građevinskih materijala i rastvarače. Na osnovu Spearmanovih koeficijenata može se videti da između ovih jedinjenja postoje značajne korelacije (Slika 19.). PC2 ima visoko opterećenje jedino za HCHO i T, a opisuje 19% varijabilnosti. Nađene su i značajne pozitivne korelacije između HCHO i T. Ova komponenta predstavlja izvore emisije HCHO u unutrašnjem prostoru, koji uključuju emisiju iz građevinskih materijala, nameštaja, lepkova, boja, ali se ne može isključiti ni nastajanje HCHO iz terpena, jer je nađena korelacija sa D-limonenom (Slika 19.). PC3, slično kao i PC3 za negrejni period, predstavlja spoljašnje izvore emisije, opisujući 16% varijabilnosti. PC4 ima visoka opterećenja za D-limonen i O_3 i može se označiti kao emisija iz sredstava za čišćenje (Salonen et al., 2018). Nađeno je takođe da D-limonen dobro koreliše sa HCHO, benzenom, TCE, kao i O_3 (Slika 19.).

Tabela 17. Faktorska opterećenja komponenti PCA analize za tri seta podataka (grejni, negrejni, oba perioda zajedno)

Promenljiva	negrejni period				grejni period				oba perioda zajedno		
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC1	PC2	PC3	PC4	PC1	PC2	PC3
HCHO	0,726	0,538	-0,243	-0,228	0,234	0,811	-0,193	0,335	0,424	0,187	0,673
Benzen	0,529	0,481	-0,188	0,183	0,935	-0,006	-0,056	0,206	0,911	-0,009	-0,079
TCE	-0,112	0,459	0,361	0,788	0,913	0,030	0,018	0,019	0,871	-0,034	0,005
PCE	0,109	0,745	0,320	0,089	0,607	-0,376	0,233	0,379	0,652	0,299	0,031
pinen	0,769	-0,110	-0,132	0,428	0,746	-0,010	-0,310	-0,089	0,708	0,274	-0,134
D-limonen	0,083	0,836	-0,240	0,138	0,421	0,379	-0,112	0,699	0,601	0,366	0,453
NO_2	-0,05	0,173	0,923	0,065	0,209	0,311	0,762	-0,264	-0,015	-0,915	0,129
O_3	-0,661	-0,332	0,314	-0,075	-0,031	0,077	-0,054	0,900	0,119	0,668	0,411
T	-0,293	-0,023	0,420	-0,829	-0,192	0,898	0,288	0,052	-0,103	-0,036	0,930
rH	0,167	0,377	-0,832	0,245	0,209	0,135	-0,825	-0,040	0,316	0,831	0,140
VR	-0,876	-0,003	-0,159	0,019	-0,175	0,467	0,473	0,003	-0,182	0,062	0,632
Varijansa %	25,0	20,73	20,41	15,22	27,45	18,99	16,12	15,26	29,21	21,05	19,58

Kada se uzmu u obzir obe sezone, PCA je izdvojila tri glavne komponente. PC1 ima veliko opterećenje za benzen, TCE, PCE, α -pinen, i D-limonen, a opisuje 29% varijabilnosti. Ova komponenta se može označiti kao unutrašnji izvori VOC-va, uključujući emisije iz građevinskog materijala, nameštaja i sredstva za čišćenje. PC2 opisuje 21% varijabilnosti i može se povezati sa izvorima u spoljašnjoj sredini i reakcijama NO_2 i O_3 u unutrašnjem prostoru, jer su nađene korelacije između NO_2 i O_3 , ali i između O_3 i HCHO, PCE, D-limonena i CO_2 (Slika 19.). PC3 ima visoko opterećenje jedino za HCHO i T i opisuje 20% varijabilnosti podataka, ukazujući na unutrašnje izvore HCHO. Ove izvore HCHO ne predstavljaju samo emisije iz različitih građevinskih materijala, nameštaja, lepkova i boja, jer se HCHO takođe može formirati ozonolizom ili procesom fotooksidacije terpena prisutnih u vazduhu unutrašnjeg prostora (Hu et al., 2022; Ruiz-Jimenez et al., 2022; Sakamoto et al., 1999). Tome ide u prilog i pozitivna korelacija HCHO sa pinenom, limonenom, ozonom, T i rH (Slika 19.).

Iako merenja tokom jedne radne nedelje u grejnom i negrejnog periodu nisu adekvatna da bi se procenili i okarakterisali izvori emisije ovih zagađivača u školama, ovaj nalaz daje dobru indicaciju važnosti hemije vazduha u unutrašnjem prostoru za koncentracije različitih VOC-ova.

4.2.1. Izvori respirabilnih čestica

Odnos između koncentracija PM u unutrašnjem prostoru i spoljašnjoj sredini razmatran je korišćenjem I/O odnosa, koji su prikazani u Tabeli 18. Tokom grejnog perioda, vrednosti I/O odnosa za sve frakcije PM bile su iznad jedan u školama Š1, Š3 i Š5. Kao što je ranije napomenuto, u školi Š3 zbog vremenskih uslova nije bilo moguće uzorkovati $\text{PM}_{2,5}$ u drugom periodu dana, tj. nakon nastave. U ostalim školama i vrtićima, vrednosti I/O odnosa za sve frakcije PM bile su ispod jedan, sem u Š2 i Š8, gde su vrednosti I/O odnosa bile iznad jedan za TSP. S druge strane, tokom negrejnog perioda, sve vrednosti I/O odnosa su bili iznad jedan.

Tabela 18. Srednja vrednost $\pm$ standardna devijacija i (medijana) I/O odnosa za PM tokom grejnog i negrejnog perioda u školama

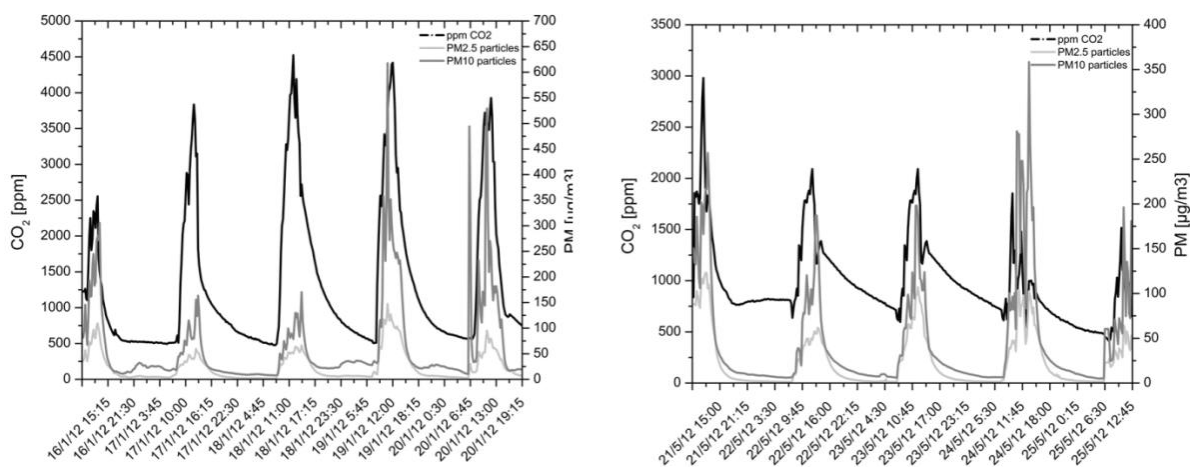
Škola/vrtić	$\text{PM}_{2,5}$	PM_{10}	TSP
grejni period			
Š1	$1,4 \pm 0,4$ (1,2)	$1,6 \pm 0,3$ (1,6)	$3,0 \pm 0,7$ (2,7)
Š2	$0,7 \pm 0,1$ (0,7)	$0,7 \pm 0,1$ (0,7)	$1,4 \pm 0,6$ (1,2)
Š3	0,6*	$1,1 \pm 0,2$ (1,1)	$1,4 \pm 0,6$ (1,2)
Š4	$0,6 \pm 0,1$ (0,6)	$0,8 \pm 0,1$ (0,8)	$0,9 \pm 0,3$ (0,8)
Š5	$1,1 \pm 0,2$ (1,0)	$1,9 \pm 0,9$ (1,3)	$2,4 \pm 1,4$ (1,6)
V6	$0,6 \pm 0,2$ (0,5)	$0,9 \pm 0,2$ (0,9)	$0,7 \pm 0,4$ (0,8)
V7	$0,5 \pm 0,1$ (0,5)	$0,9 \pm 0,2$ (0,9)	$0,7 \pm 0,4$ (0,7)
Š8	$0,9 \pm 0,5$ (0,7)	$0,9 \pm 0,6$ (0,8)	$1,1 \pm 0,7$ (0,8)
negrejni period			
Š2	$2,6 \pm 0,8$ (2,5)	$1,6 \pm 0,7$ (1,2)	$1,9 \pm 0,5$ (2,1)
Š3	$1,7 \pm 0,5$ (1,4)	$2,7 \pm 1,6$ (1,8)	$7,1 \pm 4,6$ (6,2)
Š4	$1,2 \pm 0,5$ (1,2)	$2,9 \pm 0,8$ (2,4)	$3,5 \pm 2,1$ (4,3)
Š5	$2,2 \pm 0,7$ (1,9)	$4,5 \pm 2,1$ (3,8)	$5,3 \pm 2,1$ (5,3)

*samo jedna vrednost

Vrednosti I/O odnosa veći od jedan sugerišu na prisustvo izvora emisije PM u unutrašnjem prostoru škola. Škole Š1, Š3 i Š8 poseduju sopstveni kotao za grejanje, tako da visoki nivoi

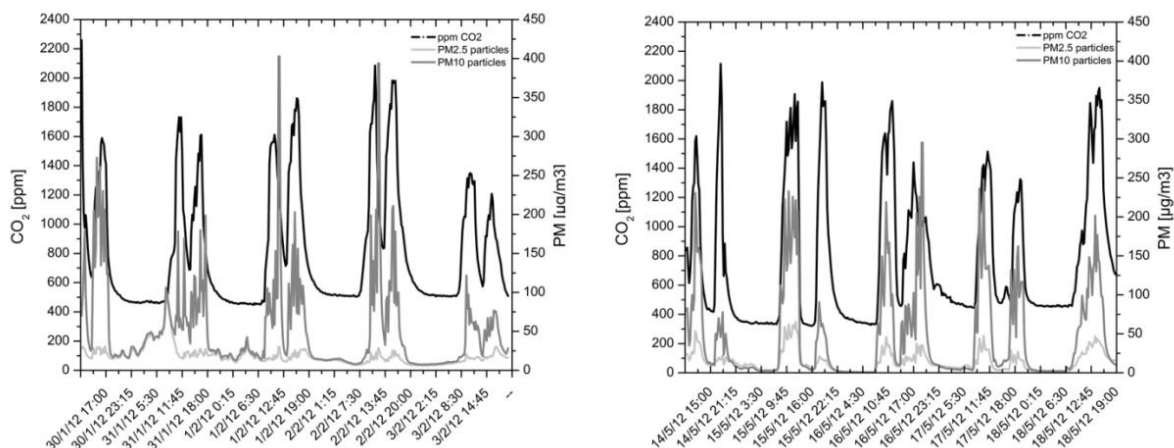
PM u unutrašnjem prostoru ovih škola mogu biti posledica lokalnog grejanja tokom zimskih meseci. S druge strane, kuvanje takođe može doprineti povećanju koncentracija PM u unutrašnjem prostoru (Oliveira et al., 2019). Jedina škola koja poseduje kuhinju je škola Š5 i vrtići V6 i V7. Kako je u vrtićima vrednost I/O odnosa bila ispod jedan, kuvanje se može isključiti kao dominantan izvor PM u unutrašnjem prostoru tokom grejnog perioda. Duvanski dim kao izvor PM se takođe može isključiti, jer je pušenje zabranjeno u svim školama. Čini se da lokacija škole ima uticaj na nivoe $PM_{2,5}$ u unutrašnjem prostoru, jer su najveće vrednosti I/O odnosa zabeležene u školi Š2 tokom negrejnog perioda. Ova škola se nalazi na glavnoj gradskoj raskrsnici i pod direktnim je uticajem saobraćaja. Uticaj udaljenosti škole od puteva sa velikom gustinom saobraćaja ima značajan uticaj na nivoe PM u unutrašnjem prostoru (Morawska et al., 2017; Pegas et al., 2012; Stranger et al., 2008).

Kao što je navedeno u brojnim studijama, resuspenzija je veoma značajan izvor čestica u unutrašnjem prostoru u školama i verovatno glavni razlog za povišene koncentracije PM u učionicama (González-Martín et al., 2021; Morawska et al., 2017; Oliveira et al., 2019; World Health Organization, 2010). U cilju ispitivanja uticaja aktivnosti dece na nivoe $PM_{2,5}$ i PM_{10} u učionicama, u dve škole (Š3 i Š4), vršeno je uporedo merenje brojačem čestica tokom grejnog i negrejnog perioda i poređeno sa nivoima CO_2 . Na Slikama 20. i 21. prikazana je promena u koncentracijama $PM_{2,5}$, PM_{10} i CO_2 tokom dana. Može se videti da su koncentracije rasle kada deca uđu u učionicu i dostizale su maksimum na kraju prepodnevne smene. Takođe, koncentracija CO_2 je opadala u pauzama između smena, dok se u nekim učionicama koncentracija PM povećavala. Sa početkom popodnevne nastave u školi Š4, koncentracije PM i CO_2 su ponovo rasle. Na kraju školskog dana, koncentracije PM i CO_2 su opadale. U školi Š3, nastava se odvijala samo u jednoj smeni. Tokom grejnog perioda, zbog loših vremenskih uslova, nastava je bila skraćena u ovoj školi (časovi su trajali 30 minuta).



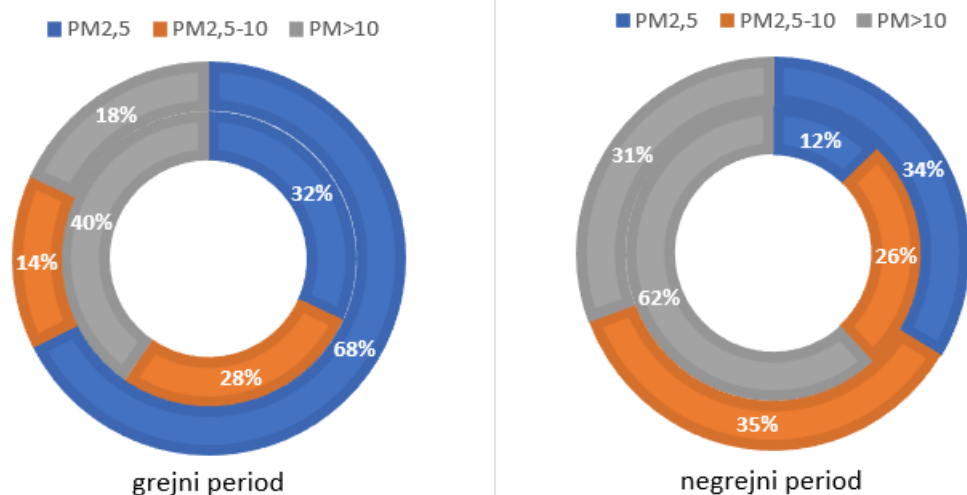
Slika 20. Koncentracije CO_2 , $PM_{2,5}$ i PM_{10} u učionicama škole Š3 tokom grejnog (levo) i negrejnog (desno) perioda.

Ovi porasti u nivoima PM tokom školskih sati jasno ukazuju na doprinos resuspenzije čestica na nivoe PM u unutrašnjem prostoru škola, tj. da fizička aktivnost dece dovodi do resuspenzije PM i povećanja njihovih nivoa u učionicama. Pored toga, viši nivoi PM tokom nastave i njihova korelacija sa visokim vrednostima CO_2 ukazuje na značajan doprinos ventilacije, tj. da neadekvatna ventilacija doprinosi lošem kvalitetu vazduha u učionicama. Različiti nivoi PM tokom grejnog i negrejnog perioda mogu biti posledica različitih praksi provetravanja, jer se u zimskim mesecima ređe otvaraju prozori, pa može doći do akumulacije PM u učionicama. Ovi rezultati su publikovani u radu (Lazović et al., 2015).



Slika 21. Koncentracije CO₂, PM_{2,5} i PM₁₀ u učionicama škole Š4 tokom grejnog (levo) i negrejnog (desno) perioda.

Na Slici 22. prikazani su doprinosi različitih frakcija PM u masi ukupnih čestica (TSP). Primećeno je da je najveći udeo u masi u učionicama činila frakcija respirabilnih čestica većih od 10 µm (40% tokom grejnog i 62% tokom negrejnog perioda). Ovaj nalaz ide u prilog da resuspenzija ima najveći uticaj na povećanje nivoa PM u unutrašnjem prostoru. S druge strane, najveći udeo u masi TSP u spoljašnjoj sredini, tokom grejnog perioda, činila je frakcija PM_{2,5} (68%), dok tokom negrejnog perioda skoro su sve frakcije bile slično zastupljene. Visoki nivoi PM_{2,5}, kao i njihov značajan udeo u TSP su očigledno posledica sagorevanja uglja i biomase za grejanje tokom zimskih meseci.



Slika 22. Udeo različitih frakcija PM u ukupnoj masi TSP u učionicama (unutrašnji krug) i spoljašnjoj sredini (spoljašnji krug), tokom grejnog i negrejnog perioda.

4.2.2. Izvori policikličnih aromatičnih ugljovodonika

4.2.2.1. I/O odnosi

Poređenjem koncentracija (medijana) PAH-ova tokom grejnog perioda, uočeno je da su vrednosti I/O odnosa bile veće od 1 za Nap, Ane i Phe u čestičnoj fazi, kao i za Phe, BaA i Chy u gasnoj fazi (Tabela 15.). Tokom negrejnog perioda, većina PAH-ova u čestičnoj fazi je imala vrednosti I/O odnosa veće od 1 (Nap, Ace, Ane, Flu, Phe, Ant, Fla, Ind i DbA), dok u gasnoj fazi, vrednosti I/O odnosa iznad jedan su zabeleženi za Ane, Flu i Phe (Tabela 16.). Takođe, tokom negrejnog perioda vrednost I/O odnosa za ΣPAH bila je iznad 1.

Ispitivanje I/O odnosa tokom grejnog perioda u školama je pokazalo da su vrednosti svih I/O odnosa za ΣPAH bili manji od 1, izuzev u školi Š8 (Tabela 19.), što ukazuje da PAH-ovi u unutrašnjem prostoru potiču uglavnom iz spoljašnje sredine. Međutim, vrednosti I/O odnosa pojedinih PAH-ova bile su veće od 1. U školama Š2 i Š4, zabeležene su najveće vrednosti I/O odnosa za BaA i Chy u gasnoj fazi. Ovako visoke vrednosti I/O odnosa PAH-ova ukazuju na postojanje nekog izvora emisije u unutrašnjem prostoru ovih škola. Autori nekih studija prijavili su različite aktivnosti dece kao što su slikanje, topljenje voska, paljenje sveća, isparavanje iz građevinskih materijala i čišćenje soba kao moguće izvore PAH-ova u unutrašnjem prostoru (Alves et al., 2014; Krugly et al., 2014; Morawska et al., 2017; Oliveira et al., 2019). Takođe, u ostalim školama u gasnoj fazi vrednosti I/O odnosa bile su iznad jedan. S druge strane, vrednost I/O odnosa u čestičnoj fazi za BaA i Chy bila je daleko ispod jedan u svim školama. Veće prisustvo ovih PAH-ova u gasnoj fazi može se objasniti njihovim isparavanjem na sobnoj temperaturi nakon prodora vazduha iz spoljašnje sredine, jer je više PAH-ova adsorbovano na česticama kada je temperatura vazduha niža (Krugly et al., 2014). Vrednosti I/O odnosa za PAH-ove sa 5 i 6 benzenovih prstenova, bile su ispod jedan, izuzev u školi Š8, u kojoj su vrednosti I/O odnosa iznad jedan verovatno posledica nepotpunog sagorevanja u ložištu kotla (Jovanović et al., 2014).

Tabela 19. I/O odnosi PAH-ova u gasnoj (G) i čestičnoj (TSP) fazi u školama tokom grejnog perioda

	Š1		Š2		Š3		Š4		Š5		V6		V7		Š8
	G	TSP	G	TSP	G	TSP	G	TSP	G	TSP	G	TSP	G	TSP	TSP
Nap	0,4	0,9	0,3	0,6	0,4	1,0	0,1	0,9	0,4	1,2	0,2	0,7	0,9	1,3	0,6
Ace	0,3	1,2	0,3	0,2	0,3	0,7	1,4	0,6	0,3	0,9	0,3	0,9	0,5	0,8	1,3
Ane	0,5	0,9	0,4	0,1	1,3	0,3	2,6	1,5	0,6	1,9	0,6	2,7	0,6	1,7	0,8
Flu	0,9	0,7	0,6	0,1	0,6	0,2	1,0	0,7	1,1	0,9	0,7	0,5	1,0	0,8	1,5
Phe	1,1	1,1	0,5	0,8	2,3	0,4	0,7	0,8	0,7	1,7	2,7	2,2	1,0	1,0	0,9
Ant	0,5	1,4	0,4	0,4	0,8	0,3	0,4	0,4	0,3	1,5	0,6	0,9	0,7	1,0	0,9
Fla	0,5	0,4	0,5	0,1	2,0	0,2	0,5	0,7	0,5	1,2	1,1	0,2	0,7	0,4	0,7
Pyr	0,5	0,4	0,6	0,1	1,3	0,2	0,7	0,6	0,6	0,8	1,1	0,2	0,6	0,5	1,0
BaA	1,2	0,3	31,8	0,2	1,2	0,2	53,6	0,4	2,3	0,4	1,2	0,2	2,2	0,6	1,0
Chy	1,1	0,3	31,3	0,2	1,0	0,3	71,9	0,4	1,5	0,5	1,1	0,2	2,1	0,5	1,0
BbF	/	0,6	/	0,7	/	0,5	/	0,5	/	0,7	/	0,4	/	0,8	1,4
BkF	/	0,8	/	0,6	/	0,5	/	0,5	/	0,8	/	0,5	/	0,9	1,4
BaP	/	0,9	/	0,6	/	0,6	/	0,7	/	0,8	/	0,7	/	0,7	1,6
InP	/	1,0	/	0,7	/	0,7	/	0,8	/	0,9	/	0,9	/	1,0	1,8
DbA	/	1,1	/	0,6	/	0,7	/	0,7	/	0,9	/	0,9	/	0,9	1,4
BgP	/	0,9	/	0,7	/	0,6	/	0,8	/	0,8	/	0,9	/	0,9	2,0
ΣPAH	0,6	0,7	0,5	0,4	1,0	0,4	0,6	0,6	0,5	0,8	0,9	0,4	0,8	0,8	1,3

Tokom negrejnog perioda, vrednosti I/O odnosa za većinu PAH-ova bile su veće od jedan. Vrednosti I/O odnosa za ΣPAH u gasnoj fazi bile su iznad jedan u svim školama, dok u

čestičnoj fazi vrednost I/O odnosa bila je veća od jedan samo u školi Š4 (Tabela 20.). Najveće vrednosti I/O odnosa zabeležene su za PAH-ove sa 3 benzenova prstena u svim školama. Više vrednosti I/O odnosa za PAH-ove sa 2 i 3 benzenova prstena ukazuju da oni pretežno potiču iz izvora koji je prisutan u unutrašnjem prostoru, dok PAH-ovi sa 5 i 6 benzenovih prstenova potiču iz vazduha spoljašnje sredine. Takođe, vrednosti I/O odnosa tokom negrejne sezone za PM bile su veće od jedan u svim školama (Tabela 18.), tako da aktivnosti dece, resuspenzija i infiltracija mogu imati uticaj na veće nivoe PAH-ova u unutrašnjem prostoru.

Tabela 20. I/O odnosi PAH-ova u gasnoj (G) i čestičnoj (TSP) fazi u školama tokom negrejnog perioda

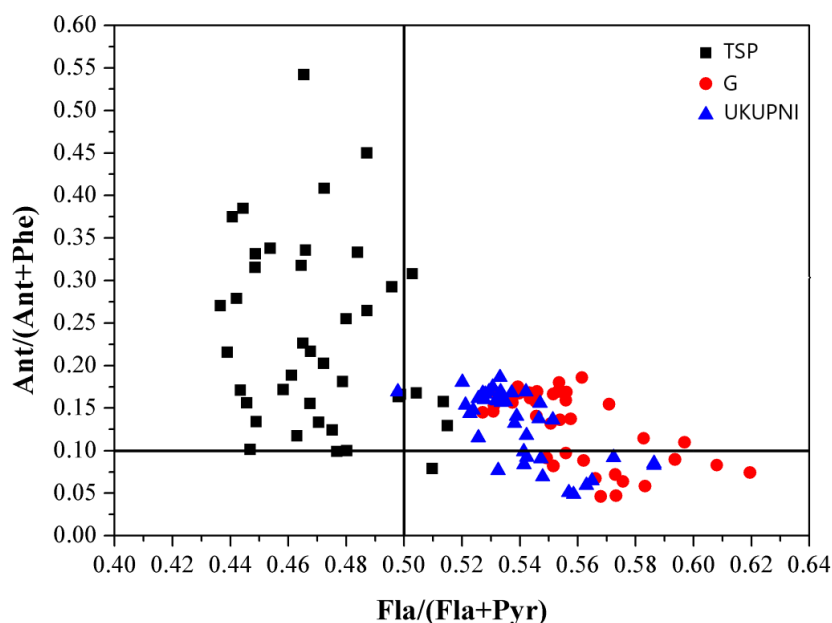
	Š2		Š3		Š4		Š5	
	G	TSP	G	TSP	G	TSP	G	TSP
Nap	0,7	1,1	0,9	1,7	1,1	1,5	0,7	1,0
Ace	0,9	2,7	0,7	0,7	0,6	2,0	0,6	1,1
Ane	0,9	2,0	3,4	6,2	4,5	3,2	1,3	4,6
Flu	2,1	1,0	3,0	2,7	2,6	1,9	2,7	1,1
Phe	1,8	1,0	2,9	1,7	1,6	1,3	1,8	1,0
Ant	0,7	1,5	0,6	4,1	0,6	3,8	1,3	1,2
Fla	1,2	0,8	3,8	1,8	0,6	1,3	0,9	1,1
Pyr	1,0	0,6	1,9	1,3	0,7	1,7	0,8	0,8
BaA	1,1	0,3	/	0,4	/	1,5	/	0,5
Chy	0,9	0,2	/	0,6	/	1,0	/	0,8
BbF	/	0,4	/	0,6	/	0,8	/	0,8
BkF	/	0,4	/	0,9	/	1,0	/	0,7
BaP	/	0,6	/	0,7	/	1,6	/	0,5
InP	/	0,8	/	0,9	/	1,4	/	0,5
DbA	/	0,7	/	1,0	/	1,2	/	0,3
BgP	/	0,5	/	0,8	/	1,6	/	0,4
ΣPAH	1,3	0,7	1,4	0,9	1,5	1,3	1,6	0,7

4.2.2.2. Dijagnostički odnosi

Pored I/O odnosa, u cilju određivanja porekla PAH-ova, koriste se i dijagnostički odnosi (eng. diagnostic ratio, DR). Pojedinačni PAH-ovi ili grupa PAH-ova karakteristični su za pojedine tipove emisije i kao takvi definisani su kao izvor-markeri. DR predstavlja odnos koncentracija ovih izvor-markera, a vrednost DR ukazuje na određeni izvor emisije PAH-ova u životnoj sredini (Mishra et al., 2015; Ravindra et al., 2008a). Iako se DR često koriste u literaturi, nije uvek moguće uočiti granicu između pojedinih izvora emisije, tako da DR treba tumačiti s posebnom pažnjom, jer postoje određena ograničenja (Dvorská et al., 2011; Ravindra et al., 2008a; Tobiszewski and Namieśnik, 2012). PAH-ovi mogu da se podvrgnu fotolizi i oksidaciji sa OH radikalima, O₃, azotovim oksidima ili drugim oksidacionim agensima, pa se njihove vrednosti DR mogu promeniti u različitoj meri usled atmosferskih reakcija, kao i usled njihove raspodele između gasne i čestične faze (Dvorská et al., 2011; Katsoyiannis and Breivik, 2014; Liu et al., 2015; Tobiszewski and Namieśnik, 2012).

Ovo se jasno vidi na Slici 23. na kojoj su prikazane vrednosti DR za gasnu i čestičnu fazu, kao i DR za ukupne PAH-ove (zbir PAH-ova u gasnoj i čestičnoj fazi). Vrednosti Ant/(Ant+Phe) su se razlikovale između čestične i gasne faze. Takođe, uočena je i razlika u Flu/(Flu+Pyr), čije vrednosti ukazuju da je emisija benzina bila glavni izvor čestičnih PAH-ova, dok je emisija dizela bila glavni izvor gasovitih PAH-ova. Interpretacija vrednosti DR može dovesti do pogrešnih zaključaka ako se posmatraju vrednosti DR posebno za svaku fazu. Zato će se

nadalje razmatrati DR koji su dobijeni za zbir ove dve faze, jer predstavljaju ukupne koncentracije PAH-ova, kao što je predloženo od strane nekih autora (Dvorská et al., 2011; Tobiszewski and Namieśnik, 2012).



Slika 23. Prikaz vrednosti dijagnostičkih odnosa $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe})$ i $\text{Flu}/(\text{Flu}+\text{Pyr})$ za PAH-ove na TSP (TSP), PAH-ove u gasnoj fazi (G) i ukupne PAH-ove (UKUPNI).

Vrednosti DR u školama su prikazane u Tabeli 21. tokom grejnog i Tabeli 22. tokom negrejnog perioda. Primećeno je da nema značajne razlike u vrednostima DR između unutrašnjeg prostora i spoljašnje sredine tokom oba perioda. Vrednost za $\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{Chy})$ kretala se oko 0,37-0,45, tokom obe sezone, bez značajnih razlika u unutrašnjem prostoru i spoljašnjoj sredini. Vrednosti ovog odnosa $> 0,35$ ukazuju na izvore emisije iz sagorevanja (Dvorská et al., 2011; Tobiszewski and Namieśnik, 2012; Yunker et al., 2002). Takođe, na iste izvore ukazuje i vrednost $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe}) > 0,1$, dok vrednost ovog odnosa $< 0,1$, ukazuje na izvore petrogenih PAH-ova, tj. PAH-ova koji potiču iz nesagorelog goriva ili isparavanja sirove nafte i derivata (Ravindra et al., 2008a; Tobiszewski and Namieśnik, 2012; Yunker et al., 2002). Tokom grejnog perioda, vrednosti $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe}) > 0,1$ zabeležene su u spoljašnjoj sredini svih škola i u unutrašnjem prostoru škole Š2, dok je u vrtićima ova vrednost bila $< 0,1$. Tokom negrejnog perioda, vrednosti ovog odnosa $> 0,1$ zabeležene su u unutrašnjem prostoru škole Š2 i spoljašnjoj sredini škole Š3. Vrednosti DR za gasnu i čestičnu fazu u školama Š2, Š3, Š4 i Š5 detaljno je opisan u publikovanom radu (Živković et al., 2015).

Tokom oba perioda vrednost $\text{Fla}/(\text{Fla}+\text{Pyr})$ bila je $> 0,5$, ukazujući na emisije tokom sagorevanja uglja i biomase (Tobiszewski and Namieśnik, 2012; Yunker et al., 2002). Vrednosti $\text{InP}/(\text{InP}+\text{BgP})$ bile su $< 0,5$ tokom oba perioda, sem u unutrašnjem prostoru škole Š4 tokom negrejnog perioda. Vrednosti ovog odnosa u opsegu 0,2–0,5, vezuju se za procese sagorevanja goriva (u motorima vozila) (Tobiszewski and Namieśnik, 2012; Yunker et al., 2002). Odnos $\text{Flu}/(\text{Flu}+\text{Pyr})$ veći od $> 0,5$ označava emisije dizel goriva, dok $< 0,5$ označava emisije benzinskih motora (Ravindra et al., 2008a; Rogge et al., 1993; Tobiszewski and Namieśnik, 2012). U svim školama, tokom oba perioda vrednost ovog odnosa bila je $> 0,5$, što ukazuje da su emisije iz dizela dominantan izvor PAH-ova u svim školama.

U literaturi se može naći da odnosi Fla/(Fla+Pyr) i Ant/(Ant+Phe) zavise od fotooksidacije i prisustva NO₂ u vazduhu. Ant brže stupa u reakciju sa NO₂ u poređenju sa Pyr, dok Pyr brže reaguje sa NO₂ u odnosu na Fla (Tobiszewski and Namieśnik, 2012). S druge strane, Fla je manje termodinamički stabilan u odnosu na Pyr (Alves et al., 2014). Takođe, različita jedinjenja u zavisnosti od svojih karakteristika i fizičko-hemijskih osobina, iako pripadaju istoj klasi jedinjenja, mogu da ispolje različite afinitete za adsorpciju i reemisiju sa različitih površina i materijala (Alves et al., 2014). Sve ovo dalje dovodi do promene ovih odnosa i poteškoća prilikom njihovog tumačenja.

Tabela 21. Vrednosti DR u unutrašnjem prostoru (U) i spoljašnjoj sredini (S) u školama tokom grejnog perioda

DR		Š1	Š2	Š3	Š4	Š5	Š6	Š7
BaA/(BaA+Chy)	U	0,43 ± 0,02	0,45 ± 0,02	0,43 ± 0,04	0,41 ± 0,01	0,38 ± 0,02	0,38 ± 0,02	0,38 ± 0,03
	S	0,43 ± 0,04	0,45 ± 0,01	0,42 ± 0,02	0,38 ± 0,02	0,34 ± 0,05	0,39 ± 0,03	0,37 ± 0,04
Flu/(Flu+Pyr)	U	0,81 ± 0,02	0,77 ± 0,06	0,74 ± 0,09	0,41 ± 0,11	0,60 ± 0,15	0,73 ± 0,04	0,66 ± 0,17
	S	0,67 ± 0,04	0,64 ± 0,06	0,57 ± 0,12	0,56 ± 0,01	0,63 ± 0,05	0,59 ± 0,02	0,60 ± 0,06
Fla/(Fla+Pyr)	U	0,55 ± 0,01	0,52 ± 0,02	0,57 ± 0,07	0,60 ± 0,05	0,52 ± 0,02	0,52 ± 0,01	0,58 ± 0,03
	S	0,54 ± 0,01	0,53 ± 0,01	0,52 ± 0,02	0,53 ± 0,01	0,56 ± 0,03	0,55 ± 0,01	0,55 ± 0,01
Ant/(Ant+Phe)	U	0,08 ± 0,02	0,11 ± 0,03	0,09 ± 0,05	0,05 ± 0,02	0,07 ± 0,02	0,05 ± 0,02	0,03 ± 0,02
	S	0,16 ± 0,01	0,17 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,10 ± 0,02	0,08 ± 0,01	0,07 ± 0,02
BaP/(BaP+Chr)	U	0,49 ± 0,08	0,46 ± 0,06	0,47 ± 0,05	0,56 ± 0,05	0,44 ± 0,06	0,40 ± 0,05	0,47 ± 0,05
	S	0,34 ± 0,12	0,37 ± 0,02	0,34 ± 0,03	0,33 ± 0,06	0,34 ± 0,02	0,39 ± 0,06	0,41 ± 0,04
Ind/(Ind+BgP)	U	0,47 ± 0,00	0,46 ± 0,03	0,46 ± 0,01	0,46 ± 0,01	0,44 ± 0,02	0,46 ± 0,01	0,48 ± 0,06
	S	0,46 ± 0,03	0,47 ± 0,01	0,45 ± 0,01	0,45 ± 0,01	0,45 ± 0,01	0,46 ± 0,02	0,43 ± 0,01

Tabela 22. Vrednosti DR u unutrašnjem prostoru (U) i spoljašnjoj sredini (S) u školama tokom negrejnog perioda

DR		Š2	Š3	Š4	Š5
BaA/(BaA+Chr)	U	0,43 ± 0,01	0,35 ± 0,05	0,44 ± 0,03	0,37 ± 0,08
	S	0,39 ± 0,01	0,44 ± 0,07	0,46 ± 0,08	0,38 ± 0,03
Flu/(Flu+Pyr)	U	0,69 ± 0,23	0,67 ± 0,12	0,82 ± 0,06	0,90 ± 0,02
	S	0,63 ± 0,10	0,52 ± 0,14	0,70 ± 0,10	0,72 ± 0,11
Fla/(Fla+Pyr)	U	0,58 ± 0,01	0,69 ± 0,01	0,55 ± 0,02	0,57 ± 0,04
	S	0,52 ± 0,02	0,51 ± 0,02	0,59 ± 0,07	0,55 ± 0,03
Ant/(Ant+Phe)	U	0,14 ± 0,23	0,03 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,03 ± 0,01
	S	0,07 ± 0,02	0,11 ± 0,02	0,09 ± 0,01	0,05 ± 0,04
BaP/(BaP+Chr)	U	0,34 ± 0,10	0,71 ± 0,09	0,60 ± 0,16	0,42 ± 0,11
	S	0,30 ± 0,06	0,44 ± 0,11	0,48 ± 0,18	0,46 ± 0,22
Ind/(Ind+BgP)	U	0,45 ± 0,04	0,42 ± 0,02	0,52 ± 0,06	0,50 ± 0,02
	S	0,39 ± 0,01	0,40 ± 0,01	0,48 ± 0,03	0,44 ± 0,02

Na osnovu prikazanih vrednosti DR, može se zaključiti da PAH-ovi u unutrašnjem prostoru i spoljašnjoj sredini ovih škola potiču iz saobraćaja i sagorevanja uglja i biomase. DR su bili slični između škola, kao i između različitih perioda, pa nije bilo moguće preciznije odrediti njihovo poreklo. Deluje da ovi DR ne odražavaju bitne razlike u izvorima, u prostoru i vremenu

za ove škole. S druge strane, moguće je da u okolini škola ne dominira jedan jasan i jak tip izvora PAH-ova, već verovatno više različitih (tačkastih) izvora PAH-ova utiču da se u vazduhu formira smeša različitih PAH-ova, koja usled atmosferskih reakcija i raspodele između faza čini da se njihovi odnosi koncentracija ne mogu koristiti u metodi DR. Pojedini autori naglasili su da se DR ne preporučuju za identifikaciju izvora PAH-ova, osim ako se merenja PAH-ova ne vrše blizu poznatog i jakog izvora (Dvorská et al., 2011; Katsoyiannis and Breivik, 2014). Takođe, opsezi DR za različite izvore se često preklapaju u literaturi. Ipak, glavna prednost DR je lakoća primene, pa se DR često koristi za preliminarnu identifikaciju potencijalnih izvora emisije PAH-ova.

4.2.2.3. PCA-MLR

PCA je bila primenjena odvojeno na PAH-ove iz gasne faze, PAH-ove adsorbovane na svaku od frakcija PM ($PM_{2,5}$, PM_{10} i TSP), kao i na ukupne PAH-ove. Setovi podataka su zatim bili podeljeni na periode (grejni i negrejni), a svaki period dodatno na unutrašnji prostor i spoljašnju sredinu. Ukupno je bilo 20 setova podataka za PCA.

Za skup podataka koji su činili PAH-ovi na $PM_{2,5}$, PCA je izdvojila je tri glavne komponente za unutrašnji prostor i spoljašnju sredinu za grejni period. Za negrejni period, izdvojene su bile četiri glavne komponente za unutrašnji prostor, dok za spoljašnju sredinu dobijena korelaciona matrica nije bila pozitivno definisana, tako da rezultati nisu zadovoljili date kriterijume PCA (Tabela 23.).

Tabela 23. Faktorska opterećenja komponenti PCA analize za PAH-ove na $PM_{2,5}$ u unutrašnjem prostoru (U) i spoljašnjoj sredini (S) škola tokom grejnog i negrejnog perioda

PAH-ovi	grejni period						negrejni period			
	U			S			U			
	PC1	PC2	PC3	PC1	PC2	PC3	PC1	PC2	PC3	PC4
Nap	0,56	0,31	-0,28	0,13	0,16	-0,60	0,19	0,28	0,05	0,75
Ace	0,32	0,16	0,84	0,48	0,38	0,53	0,36	0,01	0,77	-0,15
Ane	-0,35	0,66	-0,32	0,19	0,12	0,71	-0,01	0,01	0,14	-0,91
Flu	0,20	0,19	0,86	0,57	0,29	0,47	-0,02	0,15	0,90	-0,08
Phe	0,14	0,84	0,33	0,30	0,81	0,01	0,44	0,60	0,28	-0,26
Ant	0,21	0,84	0,18	0,10	0,88	0,05	0,39	0,18	0,66	0,12
Fla	0,61	0,62	0,25	0,69	0,60	0,03	0,29	0,87	0,13	0,08
Pyr	0,75	0,47	0,23	0,74	0,54	0,01	0,34	0,87	0,26	0,13
BaA	0,93	0,19	0,11	0,94	0,20	0,03	0,57	0,71	-0,02	0,27
Chy	0,89	0,37	0,12	0,93	0,30	0,05	0,40	0,73	0,03	0,37
BbF	0,95	0,12	0,23	0,94	0,22	0,17	0,83	0,51	0,00	0,02
BkF	0,96	0,17	0,19	0,96	0,24	0,05	0,84	0,37	0,12	-0,07
BaP	0,96	0,01	0,24	0,96	0,20	0,09	0,88	0,32	0,22	0,13
InP	0,93	-0,04	0,28	0,95	0,17	0,13	0,87	0,29	0,32	0,14
DbA	0,90	-0,10	0,33	0,92	0,17	0,14	0,67	0,33	0,35	0,27
BgP	0,93	-0,02	0,26	0,93	0,19	0,16	0,86	0,27	0,33	0,16
Varijansa %	53,1	17,7	14,4	55,4	16,9	9,2	33,2	23,8	15,1	11,7

Slična faktorska opterećenja za unutrašnji prostor i spoljašnju sredinu dobijena su za grejni period. PC1 za unutrašnji prostor, kao i PC1 za spoljašnju sredinu, imale su najveća pozitivna

opterećenja za PAH-ove sa 5 i 6 benzenova prstenova i opisivale su 53,1% i 55,4% varijabilnosti. Smatra se da PAH-ovi veće molekulske težine nastaju tokom procesa na višim temperaturama, kao što je sagorevanje goriva u motorima, pa se ovim komponentama kao izvor mogu pripisati izduvni gasovi vozila (Ravindra et al., 2008a; Tobiszewski and Namieśnik, 2012). PC2 su takođe bile slične za unutrašnji prostor i spoljašnju sredinu i imale su najveća faktorska opterećenja za Phe i Ant, a nešto niža opterećenja za Fla, Ane i Pyr. U literaturi se može naći da Ant, Phe, Fla i Pyr predstavljaju markere za sagorevanje uglja (Harrison et al., 1996; Larsen and Baker, 2003), pa se ovim komponentama može pripisati sagorevanje uglja kao izvor PAH-ova, što je i očekivano za grejni period. Ove komponente su opisivale 17,7% i 16,9% varijabilnosti. PC3 je imala visoka faktorska opterećenja za Ace i Flu u unutrašnjem prostoru, i umerena opterećenja za Nap, Ace, Ane u spoljašnjoj sredini. PAH-ovi manje molekulske težine, nastaju tokom procesa na nižim temperaturama, kao što je sagorevanje drveta i biomase (Tobiszewski and Namieśnik, 2012). Ove komponente su opisivale 14,4% i 9,2% varijabilnosti. U literaturi je prijavljeno da su Ace, Ane, Flu, Phe i Ant označeni kao markeri za emisije iz individualnih ložišta (Cvetković et al., 2015; Mari et al., 2010). Stoga deluje logično da ove dve komponente zajedno, PC2 i PC3 ukazuju na individualna ložišta kao izvore PAH-ova tokom grejnog perioda.

Za negrejni period, PC1 opisivala je 33,2% varijabilnosti i imala je visoka faktorska opterećenja za BbF, BkF, BaP, InP i BgP, i umereno faktorsko opterećenje za DbA, ukazujući na emisije iz izduvnih gasova vozila. Visoka faktorska opterećenja za Fla i Pyr, kao i umerena faktorska opterećenja za BaA, Chy, Phe i BbF uočena su za PC2, koja je opisivala 23,8% varijabilnosti. Ovi PAH-ovu se vezuju za stacionarne izvore (Cvetković et al., 2015). PC3 imala je visoko faktorsko opterećenje za Flu i umereno za Ace i Ant, a opisivala je 15,1% varijabilnosti. Deluje da je i ova komponenta vezana za emisije iz saobraćaja, jer su ovi PAH-ovi takođe prijavljeni kao markeri za saobraćaj (Larsen and Baker, 2003; Masih et al., 2010; Ravindra et al., 2008a, 2008b). Međutim, kako se radi o unutrašnjem prostoru ne može se isključiti prisustvo nekog izvora emisije u unutrašnjem prostoru. S druge strane, kao što je prikazano, ovi PAH-ovi su raspodeljeni između gasne i čestične faze, pa se čini da je interpretacija rezultata nepotpuna bez uključivanja gasne faze. Visoko negativno faktorsko opterećenje za Ane i umereno pozitivno za Nap primećeno je za PC4, koja je opisivala 11,7% varijabilnosti. Slični nivoi opterećenja prijavljeni su u literaturi za nesagorelo gorivo (nafta, benzin) i sagorevanje ulja (Mishra et al., 2016). Ovo ukazuje na izvore petrogenih PAH-ova.

Za skupove podataka koji su činili PAH-ovi na PM₁₀, PCA je izdvojila tri PC za unutrašnji prostor i dve PC za spoljašnju sredinu za grejni period (Tabela 24.). Za grejni period, dobijena su slična faktorska opterećenja za unutrašnji prostor za sve tri PC kao i kod PAH-ova na PM_{2,5}. PC1 opisivala 54,3% varijabilnosti i zbog visokog faktorskog opterećenja PAH-ova sa 5 i 6 benzenova prstenova, ukazivala je na emisije iz izduvnih gasova vozila. Visoka faktorska opterećenja za Phe i Ant, kao i umerena faktorska opterećenja za Fla, Pyr i Ane, ukazivala su da PC2 označava sagorevanje uglja. Ova komponenta je opisivala 19,7% varijabilnosti. PC3 opisivala je 9,7% varijabilnosti i imala je visoko faktorsko opterećenje za Nap i umereno za Flu, ukazujući na izvore iz sagorevanja ulja i mazuta (Larsen and Baker, 2003). Za spoljašnju sredinu, za PC1 uočena su visoka faktorska opterećenja za PAH-ove sa 5 i 6 benzenovih prstenova, ali i umerena faktorska opterećenja za PAH-ove koji sadrže 3 i 4 benzenova prstena. Ova komponenta je opisivala 62% varijabilnosti i deluje da su ovde bila preklapljeni dva izvora, jedan koji ukazuje na saobraćaj i drugi koji ukazuje na individualna ložišta (Mari et al., 2010). Za PC2 primećeno je veliko faktorsko opterećenje za Phe i Ant, kao i umerena faktorska opterećenja za Fla, Pyr i Nap, ukazujući na izvore emisija od sagorevanja uglja. Ova komponenta je opisivala 20,6% varijabilnosti.

Tabela 24. Faktorsko opterećenja komponenti PCA analize za PAH-ove na PM₁₀ u unutrašnjem prostoru (U) i spoljašnjoj sredini (S) škola tokom grejnog i negrejnog perioda

PAH-ovi	grejni period						negrejni period					
	U			S			U			S		
	1	2	3	1	2	1	2	3	4	1	2	3
Nap	0,03	0,13	0,83	0,37	0,50	-0,08	-0,24	0,68	-0,39	-0,10	0,68	0,41
Ace	0,51	0,09	0,48	0,61	0,42	0,39	-0,35	0,11	0,67	0,35	0,63	-0,54
Ane	-0,49	0,53	0,19	0,56	0,32	-0,32	0,12	-0,02	0,69	0,01	0,90	-0,09
Flu	0,29	0,22	0,54	0,80	0,27	0,11	0,11	0,90	0,23	0,13	0,82	0,09
Phe	-0,03	0,92	0,15	-0,05	0,91	0,35	0,77	-0,04	0,30	0,31	0,76	0,23
Ant	0,24	0,87	0,22	0,30	0,89	0,37	0,36	0,51	0,06	0,79	0,31	-0,01
Fla	0,71	0,64	0,03	0,73	0,59	0,24	0,90	0,02	-0,14	0,41	0,15	0,83
Pyr	0,76	0,60	0,05	0,76	0,55	0,43	0,82	0,06	0,01	0,54	0,25	0,75
BaA	0,91	0,35	0,15	0,95	0,27	0,57	0,51	0,40	-0,24	0,84	0,16	0,37
Chy	0,87	0,43	0,11	0,93	0,33	0,54	0,63	0,32	-0,26	0,85	0,19	0,40
BbF	0,94	0,12	0,25	0,95	0,21	0,83	0,47	0,00	0,01	0,95	-0,07	0,16
BkF	0,92	0,26	0,17	0,93	0,28	0,77	0,46	-0,05	-0,04	0,96	-0,02	0,17
BaP	0,97	0,05	0,20	0,97	0,20	0,90	0,30	0,15	-0,16	0,94	0,12	0,25
InP	0,96	-0,06	0,15	0,96	0,19	0,95	0,21	0,13	-0,02	0,98	0,10	0,09
DbA	0,94	-0,13	0,18	0,97	0,14	0,92	0,29	0,10	0,07	0,88	0,30	-0,05
BgP	0,95	-0,06	0,15	0,95	0,20	0,96	0,19	0,13	0,03	0,97	0,05	0,12
Varijansa %	54,3	19,7	9,7	62,0	20,6	38,5	23,6	11,6	8,8	51,0	20,5	13,9

Tokom negrejnog perioda, PCA je izdvojila četiri PC za unutrašnji prostor i tri PC za spoljašnju sredinu. Faktorska opterećenja za unutrašnji prostor slična su faktorskim opterećenjima dobijenim za PAH-ove u PM_{2,5}. PC1 opisivala je 38,5% varijabilnosti i ukazivala na emisije iz izduvnih gasova vozila. S druge strane, PC2 se mogla označiti kao emisije iz stacionarnih izvora, a opisivala je 23,6% varijabilnosti. Visoko faktorsko opterećenje za Flu i umerena opterećenja za Nap i Ant uočeno je za PC3, koja je opisivala 11,6% varijabilnosti i mogla se označiti kao nesagorelo gorivo (Cao et al., 2011). PC4 je imala umerena faktorska opterećenja za Ace i Ane, što je ukazivalo na industrijske izvore, jer Ace, Ane i Phe predstavljaju markere za sinterovanje, preradu koksa i petrohemijsku industriju (Mohammed et al., 2016). Ova komponenta je opisivala 13,9% varijabilnosti. Za spoljašnju sredinu, PC1 se mogla označiti kao emisije izduvnih gasova vozila i opisivala je 51% varijabilnosti. Visoka faktorska opterećenja za PAH-ove sa 2 i 3 benzenova prstena primećeni su za PC2, koja je opisivala 20,5% varijabilnosti i mogla se povezati sa petrogenim poreklom, verovatno isparavanjem i nesagorelim gorivom (Mohammed et al., 2016). PC3 je imala visoka faktorska opterećenja za Fla i Pyr i umereno opterećenje za Ace, a opisivala je 13,9% varijabilnosti. Fla i Pyr su označeni kao markeri za sagorevanje uglja (Cao et al., 2011; Larsen and Baker, 2003), ali se u ovom slučaju mogu povezati pre sa stacionarnim izvorima emisije (Zhang et al., 2009).

Za skupove podataka PAH-ova na TSP, izdvojen je isti broj PC sa sličnim faktorskim opterećenjem kao za PAH-ove na PM₁₀ (Tabela 25.). Za grejni period, sve PC za unutrašnji prostor i spoljašnju sredinu mogle su se označiti na isti način kao i PC dobijene za PAH-ove na PM₁₀.

Za negrejni period, PC1 za unutrašnji prostor opisivala je 54,0% varijabilnosti i označena je kao izvori iz izduvnih gasova vozila. Velika faktorska opterećenja za Flu i Ant uočena su za

PC2. Slično kao PC3 u setu podataka za PAH-ove na PM_{2,5}, i ovde deluje da je ova komponenta vezana za emisije iz saobraćaja, mada se ne može isključiti prisustvo izvora emisije u unutrašnjem prostoru (Larsen and Baker, 2003; Masih et al., 2010; Ravindra et al., 2008a, 2008b). PC3 je označena kao petrogeni izvori PAH-ova, tj. nesagorelo gorivo i opisivala je 10,1% varijabilnosti. PC4 opisivala je 8% varijabilnosti i označena je kao unutrašnji izvor acenaftena, pošto je imala visoko faktorsko opterećenje samo za njega. Za spoljašnju sredinu, PC1 opisivala je 43,3% varijabilnosti i označena je kao emisije iz izduvnih gasova vozila. PC2 označena je kao isparavanje i nesagorelo gorivo i opisivala je 23,8% varijabilnosti, dok je PC3 označena kao stacionarni izvori i opisivala je 20,5% varijabilnosti.

Tabela 25. Faktorsko opterećenja komponenti PCA analize za PAH-ove na TSP u unutrašnjem prostoru (U) i spoljašnjoj sredini (S) škola tokom grejnog i negrejnog perioda

PAH-ovi	grejni period						negrejni period						
	U			S			U				S		
	PC1	PC2	PC3	PC1	PC2	PC3	PC1	PC2	PC3	PC4	PC1	PC2	PC3
Nap	0,04	0,18	0,92	0,26	0,08	-0,15	0,36	-0,74	0,02	-0,45	0,57	0,16	
Ace	0,66	0,18	-0,14	0,65	0,50	0,15	0,12	0,10	0,84	0,18	0,73	0,30	
Ane	-0,41	0,61	0,06	0,14	0,80	-0,18	0,24	0,66	0,31	-0,31	0,84	0,07	
Flu	0,36	0,62	-0,38	0,79	0,38	0,17	0,80	-0,01	0,26	-0,18	0,89	0,21	
Phe	-0,06	0,92	0,10	-0,17	0,87	0,45	0,51	0,52	-0,15	-0,26	0,82	0,28	
Ant	0,28	0,71	0,24	0,26	0,85	0,37	0,74	-0,04	-0,03	0,58	0,41	0,45	
Fla	0,65	0,65	0,04	0,83	0,45	0,77	0,29	0,36	-0,29	-0,19	0,37	0,88	
Pyr	0,72	0,60	-0,01	0,86	0,42	0,80	0,32	0,35	-0,23	0,04	0,28	0,94	
BaA	0,94	0,28	0,03	0,98	0,08	0,92	0,14	-0,20	-0,02	0,58	0,17	0,74	
Chy	0,89	0,33	0,07	0,97	0,17	0,94	0,15	-0,07	-0,19	0,61	0,09	0,75	
BbF	0,96	0,13	0,02	0,97	0,05	0,96	0,18	0,04	0,11	0,92	-0,34	0,11	
BkF	0,97	0,16	0,00	0,96	0,13	0,94	0,18	0,11	-0,04	0,94	-0,27	0,14	
BaP	0,99	0,02	-0,02	0,99	0,04	0,96	0,17	-0,02	0,09	0,95	-0,21	0,12	
InP	0,98	-0,04	0,00	0,98	0,03	0,91	0,23	0,07	0,25	0,97	-0,22	0,02	
DbA	0,94	-0,11	0,07	0,98	0,01	0,92	0,11	0,16	0,25	0,95	0,07	0,07	
BgP	0,98	-0,02	-0,06	0,97	0,07	0,91	0,15	0,10	0,27	0,96	-0,26	0,05	
Varijansa %	56,6	19,9	6,9	64,1	18,5	54,0	12,9	10,1	8,0	43,3	23,8	20,5	

Pre PCA analize PAH-ova u gasnoj fazi, iz svakog skupa podataka bili su isključeni Chy, BbF, BkF, BaP, Ind, DbA i BgP, jer je njihovo prisustvo bilo ispod LD u više od 70% uzoraka. Za grejni period, tri PC bile su izdvojene za unutrašnji prostor i dve PC za spoljašnju sredinu (Tabela 26.). Visoka faktorska opterećenja za Phe, Ant, Fla i Pyr u PC1 ukazivala su na sagorevanje uglja (Harrison et al., 1996; Larsen and Baker, 2003). Ova komponenta opisivala je 34,3% varijabilnosti. Druga komponenta, PC2, opisivala je 26,4% varijabilnosti i imala je visoka faktorska opterećenja za Ane, Ace i Flu i umereno opterećenje za Nap, ukazujući na petrogeno poreklo PAH-ova, dok je PC3 imala visoka faktorska opterećenja za BaA i Chy, kao i umereno opterećenje za Ace. S jedne strane, prisustvo BaA može ukazivati na emisije iz izduvnih gasova, a s druge strane Chy predstavlja marker za sagorevanje gasa (za grejanje), ukazujući na kombinovane izvore emisije iz izduvnih gasova vozila i grejanja.

Sve ostale izdvojene glavne komponente, za spoljašnju sredinu za grejni period, kao i za unutrašnji prostor i spoljašnju sredinu za negrejni period, imale su skoro ista faktorska opterećenja. Kod svih PC1 uočena su visoka faktorska opterećenja za PAH-ove sa 2 i 3

benzenova prstena, dok su sve PC2 imale visoka faktorska opterećenja za BaA i Chy. Ovo ukazuje da su PC2 verovatno povezane sa stacionarnim izvorima. S druge strane, PC1 za negrejni period verovatno je u vezi sa izvorima iz izduvnih gasova motora, dok za grejni period PC1 ukazuje na kombinovane izvore saobraćaja i grejanja.

Tabela 26. Faktorska opterećenja komponenti PCA analize za PAH-ove u gasnoj fazi u unutrašnjem prostoru (U) i spoljašnjoj sredini (S) škola tokom grejnog i negrejnog perioda

PAH-ovi	grejni period					negrejni period				
	U			S		U			S	
	PC1	PC2	PC3	PC1	PC2	PC1	PC2	PC1	PC2	PC3
Nap	0,05	0,67	0,21	0,36	-0,59	0,93	-0,02	0,80	0,48	
Ace	0,30	0,74	0,56	0,94	-0,06	0,95	0,18	0,92	0,30	
Ane	0,13	0,92	0,01	0,96	0,03	0,71	0,04	0,54	0,67	
Flu	0,26	0,72	0,47	0,97	-0,03	0,92	0,20	0,79	0,49	
Phe	0,97	0,09	0,10	0,98	-0,15	0,59	-0,28	0,93	0,30	
Ant	0,71	0,36	0,42	0,98	-0,06	0,80	-0,06	0,87	0,07	
Fla	0,95	0,15	0,08	0,95	0,10	0,92	0,10	0,94	0,29	
Pyr	0,92	0,12	0,19	0,94	0,17	0,88	0,18	0,93	0,31	
BaA	0,19	0,26	0,94	0,17	0,96	0,06	0,99	0,21	0,94	
Chy	0,15	0,21	0,95	0,11	0,97	0,08	0,99	0,20	0,94	
Varijansa %	34,3	26,4	26,0	66,3	22,6	57,2	21,5	58,5	30,6	

Za ukupne PAH-ove, za grejni period, PCA je izdvojila tri PC za unutrašnji prostor, dok je za spoljašnju sredinu izdvojila samo jednu PC, koja nije uzeta u obzir, obzirom da je imala visoka faktorska opterećenja za sve PAH-ove izuzev Nap (Tabela 27.). Slična faktorska opterećenja dobijena su za unutrašnji prostor za sve tri PC kao i kod PAH-ova na PM_{2,5} i PM₁₀. PC1 opisivala je 46% varijabilnosti i zbog visokog faktorskog opterećenja PAH-ova sa 5 i 6 benzenova prstenova, ukazivala je na emisije iz izduvnih gasova vozila. Visoka faktorska opterećenja za Phe, Ant, Fla i Pyr, ukazivala su na sagorevanje uglja. Ova komponenta je opisivala 24,1% varijabilnosti. PC3 opisivala je 17,2% varijabilnosti i imala je visoko faktorsko opterećenje za Ane, Flu i Ace, ukazujući na sagorevanje biomase. Ove dve komponente zajedno, ukazuju na grejanje kao izvore PAH-ova tokom grejnog perioda.

Za negrejni period, visoka faktorska opterećenja za PAH-ove sa 5 i 6 benzenovih prstenova uočena su za PC1 za unutrašnji prostor. Ova komponenta je opisivala 42% varijabilnosti i može se povezati sa izvorima emisije iz izduvnih gasova vozila. PC2 je imala visoka faktorska opterećenja za Fla, Pyr, Nap, Ace i Flu, kao i umerena opterećenja za Ant i Ane, što takođe može ukazivati na emisije iz izduvnih gasova vozila (Khalili et al., 1995). Teško je uočiti razliku između emisija iz vozila koja koriste dizel ili benzin kao gorivo, jer su markeri za benzin i dizel emisije slični. Neki autori su prijavili veće opterećenje za BbF i BkF, uz ostale PAH-ove, kao indikacija za emisije iz dizela i veće opterećenje BaP za emisije iz benzina (Khalili et al., 1995; Park et al., 2011; Zhang et al., 2009). Pošto je PC1 imala visoka opterećenja za BbF i BkF, ona je povezana sa emisijama iz dizela, a PC2 sa emisijama iz benzina. Umerena faktorska opterećenja uočena su za Phe, BaA i Chy za PC3, koja je opisivala 9,2% varijabilnosti i mogla se povezati sa stacionarnim izvorima. Za spoljašnju sredinu, PC1 se mogla povezati sa izvorima emisije izduvnih gasova vozila (zajedno benzin i dizel), a opisivala je 55,3% varijabilnosti. PC2 se mogla označiti kao kombinovani izvori i to stacionarni i nesagorelo gorivo, a opisivala je 36,5% varijabilnosti.

Tabela 27. Faktorska opterećenja komponenti PCA analize za ukupne PAH-ove u unutrašnjem prostoru (U) i spoljašnjoj sredini (S) škola tokom grejnog i negrejnog perioda

PAH-ovi	grejni period			negrejni period				
	U			U		S		
	PC1	PC2	PC3	PC1	PC2	PC3	PC1	PC2
Nap	0,62	-0,01	0,37	0,34	0,86	0,19	0,49	0,81
Ace	0,57	0,27	0,72	0,36	0,86	0,18	0,80	0,54
Ane	0,17	0,09	0,87	0,31	0,53	0,47	0,19	0,94
Flu	0,31	0,26	0,84	0,19	0,88	0,20	0,46	0,85
Phe	0,13	0,96	0,10	0,15	0,42	0,67	0,75	0,61
Ant	0,33	0,72	0,41	0,17	0,76	0,18	0,86	0,29
Fla	0,29	0,91	0,07	0,29	0,91	-0,04	0,80	0,57
Pyr	0,22	0,90	0,15	0,30	0,89	-0,14	0,77	0,60
BaA	0,85	0,16	0,33	0,71	0,15	-0,56	0,56	0,74
Chy	0,88	0,05	0,23	0,77	0,20	-0,50	0,56	0,76
BbF	0,93	0,26	0,13	0,94	0,27	0,04	0,86	0,48
BkF	0,92	0,28	0,14	0,90	0,28	0,05	0,88	0,43
BaP	0,89	0,31	0,26	0,94	0,25	0,07	0,85	0,43
InP	0,87	0,36	0,25	0,93	0,29	0,16	0,92	0,36
DbA	0,85	0,34	0,15	0,89	0,36	0,15	0,85	0,28
BgP	0,88	0,34	0,26	0,90	0,38	0,16	0,88	0,46
Varijansa %	46,0	24,1	17,2	42,0	34,7	9,2	55,3	36,5

Nakon PCA analiza, na svaki set podataka, primenjena je MLR analiza. Regresione jednačine, doprinosi i koeficijenti determinacije za svaki od izvora prikazani su u Tabeli 28. MLR model mogao je da objasni većinu dobijenih faktora za sve skupove podataka, ali čini se da je najbolje opisivao setove podataka PAH-ova na PM_{2,5}. Uopšteno, PCA-MLR je pokazala da su PAH-ovi u unutrašnjem prostoru i spoljašnjoj sredini posmatranih škola, u najvećoj meri poticali iz saobraćaja i individualnih ložišta tokom grejnog perioda (>70%), dok tokom negrejnog perioda saobraćaj je bio glavni izvor emisije PAH-ova (46-87%).

Identifikovanje svakog faktora, tj. izvora, bilo je malo lakše kada su se zasebno koristili setovi podataka za PAH-ove adsorbovane na različitim frakcijama PM, nego u slučaju ukupnih PAH-ova. S druge strane, u slučaju ukupnih PAH-ova tokom negrejnog perioda, PCA analiza je uspešno razdvojila dva izvora iz saobraćaja, emisije iz dizela i emisije iz benzina, što nije bio slučaj kada su se posmatrali odvojeno PAH-ovi na različitim frakcijama PM i gasnoj fazi. U poređenju sa metodom DR, PCA-MLR analiza je dala mnogo bolji uvid u potencijalne izvore emisije PAH-ova u unutrašnjem prostoru i spoljašnjoj sredini, a uz to i kvantifikovala doprinose svakog izvora.

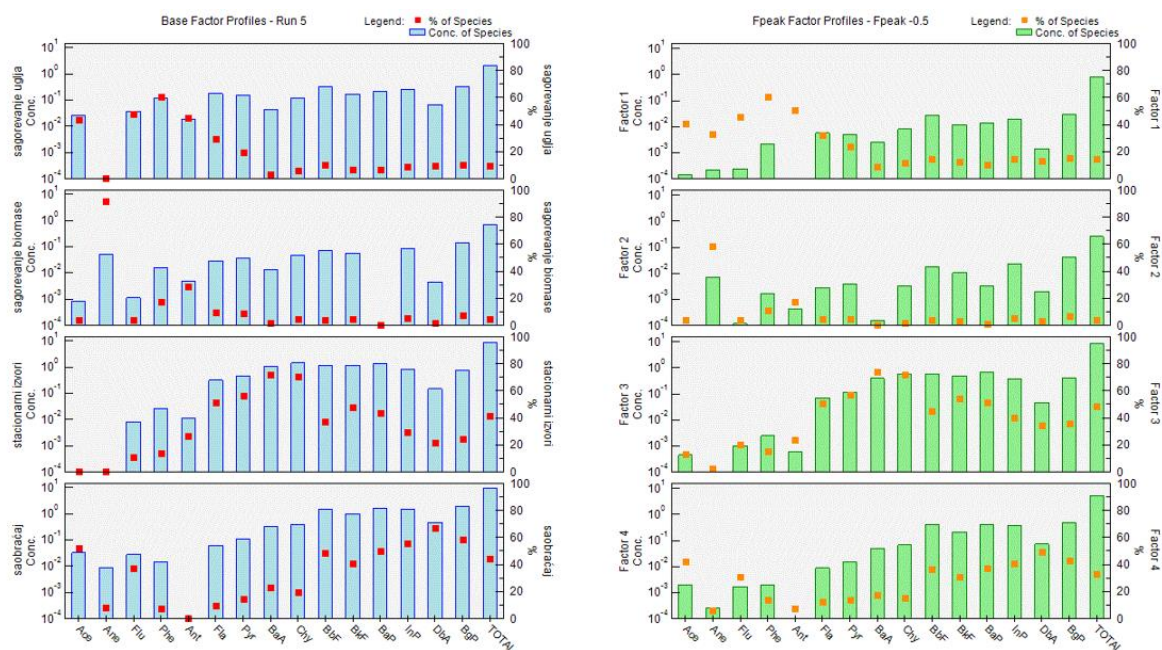
Tabela 28. Jednačine regresionih modela, udeo faktora i regresioni koeficijenti (R) za svaki set podataka, u unutrašnjem prostoru (U) i spoljašnjoj sredini (S) škola tokom grejnog (G) i negrejnog (NG) perioda za PAH-ove prisutne na česticama frakcija PM_{2,5}, PM₁₀, TSP, PAH-ove u gasnoj fazi i ukupne PAH-ove

Skup podataka	Standardizovan regresioni model	Naziv faktora (izvora)	Udeo, %	R ²
PAH-ovi na PM _{2,5} (U, G)	$\Sigma PAH = 1,147 + 0,952F_1 + 0,251F_2 + 0,15F_3$	izduvni gasovi sagorevanje uglja sagorevanje biomase	F1=70 F2=19 F3=11	0,992
PAH-ovi na PM _{2,5} (S, G)	$\Sigma PAH = 1,302 + 0,954F_1 + 0,273F_2 + 0,111F_3$	izduvni gasovi sagorevanje uglja sagorevanje biomase	F1=71 F2=20 F3=9	0,996
PAH-ovi na PM _{2,5} (U, NG)	$\Sigma PAH = 0,38 + 0,839F_1 + 0,444F_2 + 0,297F_3$	izduvni gasovi stacionarni izvori saobraćaj/unutrašnji izvori	F1=53 F2=28 F3=19	0,989
PAH-ovi na PM ₁₀ (U, G)	$\Sigma PAH = 1,33 + 0,953F_1 + 0,216F_2 + 0,192F_3$	izduvni gasovi sagorevanje uglja sagorevanje ulja/mazuta	F1=70 F2=16 F3=14	0,992
PAH-ovi na PM ₁₀ (S, G)	$\Sigma PAH = 1,528 + 0,94F_1 + 0,332F_2$	saobraćaj/individualna ložišta sagorevanje uglja	F1=74 F2=26	0,993
PAH-ovi na PM ₁₀ (U, NG)	$\Sigma PAH = 0,55 + 0,888F_1 + 0,369F_2 + 0,175F_3$	izduvni gasovi stacionarni izvori petrogeno poreklo/nesagorelo gorivo	F1=62 F2=26 F3=12	0,956
PAH-ovi na PM ₁₀ (S, NG)	$\Sigma PAH = 0,645 + 0,953F_1 + 0,21F_2 + 0,187F_3$	izduvni gasovi petrogeno poreklo/nesagorelo gorivo stacionarni izvori	F1=71 F2=15 F3=14	0,988
PAH-ovi na TSP (U, G)	$\Sigma PAH = 1,446 + 0,967F_1 + 0,229F_2 + 0,112F_3$	izduvni gasovi saobraćaj/unutrašnji izvori petrogeno poreklo/nesagorelo gorivo	F1=74 F2=17 F3=9	0,988
PAH-ovi na TSP (S, G)	$\Sigma PAH = 1,66 + 0,975F_1 + 0,207F_2$	izduvni gasovi petrogeno poreklo/nesagorelo gorivo	F1=82 F2=18	0,993
PAH-ovi na TSP (U, NG)	$\Sigma PAH = 0,695 + 0,935F_1 + 0,257F_2 + 0,173F_4$	izduvni gasovi saobraćaj unutrašnji izvori	F1=68 F2=19 F4=13	0,970
PAH-ovi na TSP (S, NG)	$\Sigma PAH = 0,786 + 0,746F_1 + 0,466F_2 + 0,425F_3$	izduvni gasovi petrogeno poreklo/nesagorelo gorivo stacionarni izvori	F1=46 F2=28 F3=26	0,946
Gasna faza PAH-ova (U, G)	$\Sigma PAH = 2,261 + 0,78F_1 + 0,543F_2 + 0,223F_3$	sagorevanje uglja petrogeno poreklo/nesagorelo gorivo saobraćaj/grejanje	F1=50 F2=35 F3=15	0,953
Gasna faza PAH-ova (S, G)	$\Sigma PAH = 2,429 + 0,893F_1 + 0,363F_2$	saobraćaj/grejanje stacionarni izvori	F1=71 F2=29	0,929
Gasna faza PAH-ova (U, NG)	$\Sigma PAH = 1,942 + 0,971F_1 + 0,144F_2$	izduvni gasovi stacionarni izvori	F1=87 F2=13	0,964
Gasna faza PAH-ova (S, NG)	$\Sigma PAH = 1,719 + 0,899F_1 + 0,422F_2$	izduvni gasovi stacionarni izvori	F1=68 F2=32	0,985
Ukupni PAH-ovi (U, G)	$\Sigma PAH = 2,327 + 0,744F_1 + 0,497F_2$	izduvni gasovi sagorevanje uglja	F1=46 F2=31	0,946
Ukupni PAH-ovi (U, NG)	$\Sigma PAH = 2,499 + 0,887F_1 + 0,388F_2 + 0,13F_3$	izduvni gasovi (dizel) izduvni gasovi (benzin) stacionarni izvori	F1=63 F2=28 F3=9	0,912
Ukupni PAH-ovi (S, NG)	$\Sigma PAH = 1,982 + 0,714F_1 + 0,689F_2$	izduvni gasovi stacionarni izvori/nesagorelo gorivo	F1=51 F2=49	0,954

4.2.2.4.PMF

U ovom delu prikazani su profili i procenat doprinosa izvora identifikovanih PMF modelom tokom grejnog perioda. Zbog malog broja uzoraka, nije bila moguća primena PMF modela na skupove podataka tokom negrejnog perioda. PAH-ovi iz sve tri frakcije PM bili su analizirani, kao i ukupni PAH-ovi. Iako nije bilo neophodno, radi ispitivanja rotacione dvosmislenosti uvek je pokretan F-peak run za svaki od setova podataka. Svaki od rezultata je prikazivan u odnosu na osnovni model i u odnosu na F-peak model. Radi uniformnosti, udeli izvora su izražavani uvek u odnosu na F-peak.

Nakon pokretanja PMF za skup podataka PAH-ova na PM_{2.5} za unutrašnji prostor, vrednost S/N za Nap bila je 0,6, tako da je Nap bio obeležen kao loša vrsta i model ju je isključio iz dalje analize. Vrednosti S/N za sve ostale PAH-ove bile su iznad jedan i svi su označeni kao jake vrste. Model je testiran na različit broj faktora, od 2 do 7. Dobijeno je stabilno rešenje za 4 faktora (Q_{robust} je bila 484, a Q_{true} 516). Većina PAH-ova imala je koeficijent determinacije (r^2) veći od 0,9, izuzev Ace i Flu koji su imali >0,6 i Ant i Fla koji su imali >0,7. Koeficijent determinacije za Σ PAH iznosio je 0,997. Identifikovano je četiri faktora (Slika 24.).

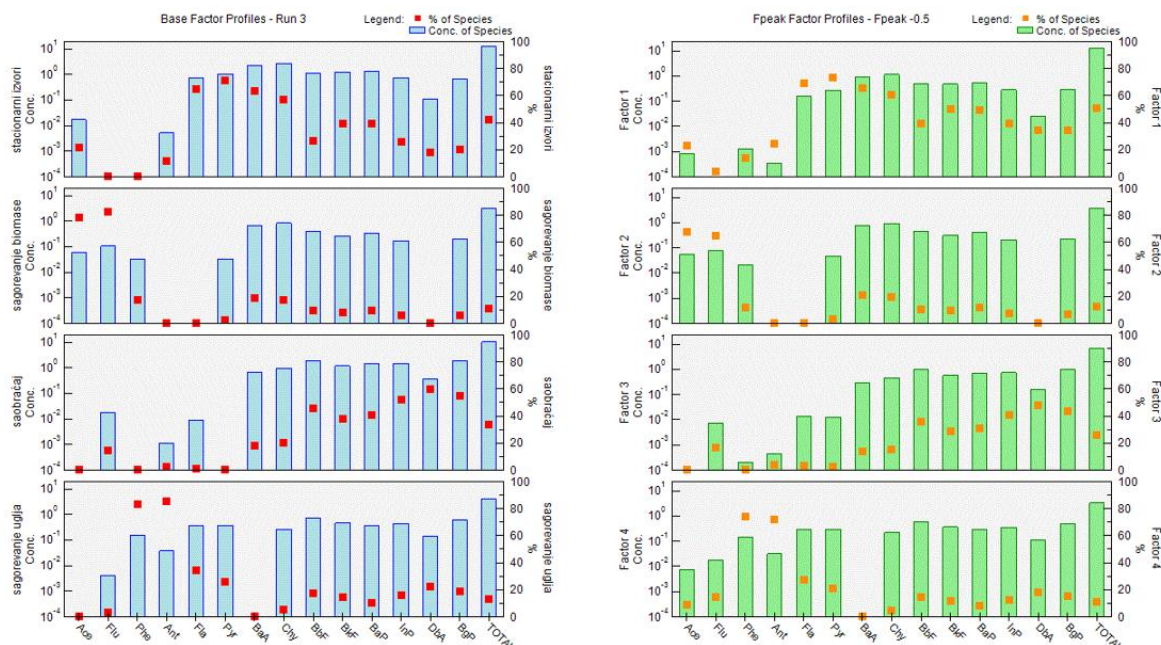


Slika 24. Kvantitativni udeo identifikovanih izvora PAH-ova na PM_{2.5} u unutrašnjem prostoru dobijen PMF osnovnim modelom (levo) i F-peak modelom (desno).

Prvi faktor identifikovan je kao sagorevanje uglja, jer su najzastupljeniji PAH-ovi bili Flu, Phe i Ant, koji predstavljaju značajne markere za sagorevanje uglja (Harrison et al., 1996; Larsen and Baker, 2003; Sofowote et al., 2010). Faktor 2, koji je karakterisala jedinstveno najveća koncentracija Ane, zajedno sa umerenim nivoima Ant i Phe, označen je kao sagorevanje biomase, pošto procesi sagorevanja na nižim temperaturama oslobađaju veću količinu PAH-ova sa 3 i 4 benzenova prstena (Harrison et al., 1996; Jang et al., 2013; Tobiszewski and Namieśnik, 2012). Treći faktor označen je kao stacionarni izvori, što je bilo povezano sa najvišim zastupljenostima BaA, Chy, Fla i Pyr, kao i nešto nižim zastupljenostima svih ostalih težih PAH-ova i Ace. BaA i Chy predstavljaju markere za sagorevanje prirodnog gasa (Callén et al., 2013; Cao et al., 2011), dok s druge strane Fla i Pyr predstavljaju markere za sagorevanje ulja i mazuta (Ravindra et al., 2008a). Takođe, ovi i ostali teži PAH-ovi povezani su sa različitim industrijskim izvorima (Callén et al., 2013; Cvetković et al., 2015; de Gennaro et al., 2014; Harrison et al., 1996; Lin et al., 2013). Faktor identifikovan kao saobraćaja, karakterisali su najviši nivoi DaA, BgP, InP, BbF, BkF, BaA, BaP i Ace. Većina ovih PAH-ova smatraju se dobrim pokazateljima emisija iz vozila bilo da koriste benzin ili dizel kao gorivo (Harrison et al., 1996; Ravindra et al., 2008a, 2008b; Sofowote et al., 2010).

Od ovih izvora, stacionarni izvori su davali najveći doprinos ukupnoj masi PAH-ova (48,5%), zatim saobraćaj (32,4%), dok su znatno manji doprinos davali sagorevanje uglja (15,3%) i sagorevanje biomase (3,8%).

Rezultati PMF za set podataka PAH-ova na PM_{2,5} u spoljašnjoj sredini bili su vrlo slični gore prikazanim rezultatima za PAH-ove na PM_{2,5} u unutrašnjem prostoru. U ovom setu Nap i Ane su imali S/N vrednost ispod 0,5 i bili su označeni kao loše vrste. Ostale vrednosti S/N bile su iznad jedan i svi PAH-ovi su označeni kao jake vrste. Stabilno rešenje je dobijeno za 4 faktora ($Q_{\text{robust}}=484$, a $Q_{\text{true}}=516$). Koeficijent determinacije (r^2) za većinu PAH-ova bio je veći od 0,9, dok je za Σ PAH iznosio je 0,991. Identifikovana su četiri faktora (Slika 25).

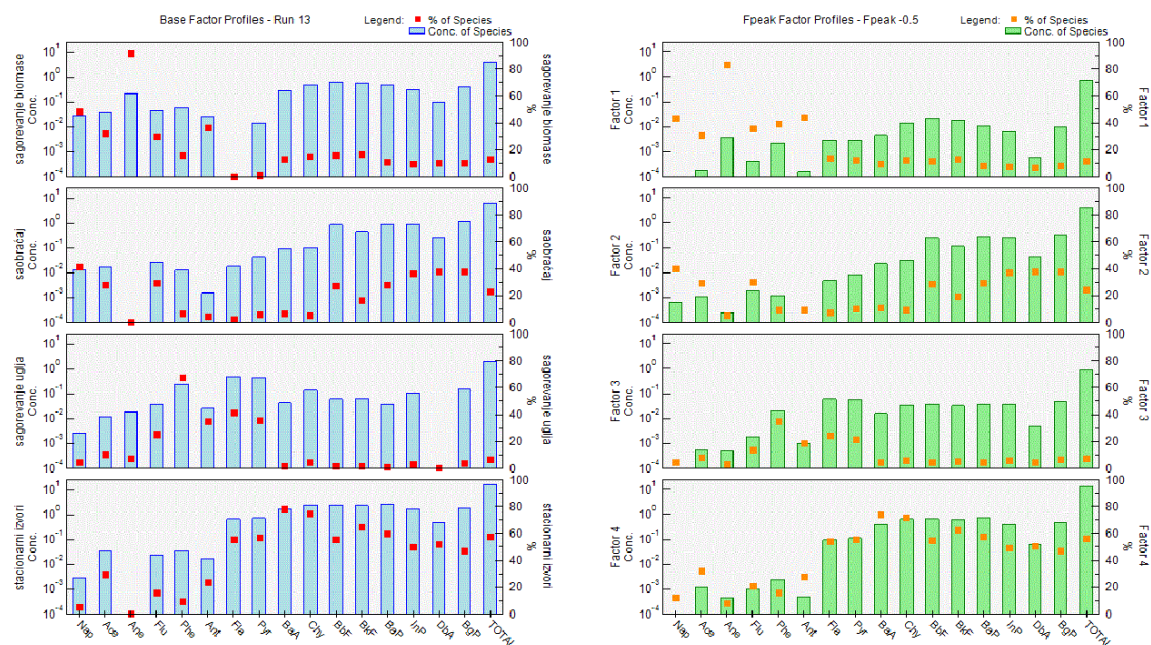


Slika 25. Kvantitativni udeo identifikovanih izvora PAH-ova na PM_{2,5} u spoljašnjoj sredini dobijen PMF osnovnim modelom (levo) i F-peak modelom (desno).

Prvi faktor identifikovan je kao stacionarni izvori i doprinosio je 45,2% ukupnoj masi Σ PAH (Slika 25.). Najzastupljeniji PAH-ovi u ovom faktorskom profilu bili su Fla, Pyr, BaA i Chy, uz nešto nižu zastupljenost ostalih težih PAH-ova. Drugi faktor označen je kao sagorevanje biomase zbog visoke zastupljenosti Ace i Flu. Ovaj faktor doprinosio je 11,7% ukupnoj masi Σ PAH, skoro duplo više nego što je iznosio njegov doprinos u unutrašnjem prostoru. Treći faktor označavao je saobraćaj i doprinosio je 27,5% ukupnoj masi Σ PAH, što je niže u poređenju za unutrašnji prostor. Karakterisali su ga visoki nivoi svih težih PAH-ova. Sagorevanje uglja je označeno za četvrti faktor, zbog visoke zastupljenosti Phe i Ant, koji predstavljaju značajne markere za sagorevanje uglja. Ovaj faktor je doprinosio 15,6% ukupnoj masi Σ PAH, što je nešto više od njegovog doprinosa određenog za PAH-ove u unutrašnjem prostoru.

Stacionarni izvori obuhvataju izvore kao što su elektrane i toplane, ali i individualna ložišta i industriju. Prema podacima SEPA-e, toplane snage manje od 50MW i individualna ložišta doprinosila su 80% emisiji PM_{2,5} čestica u Srbiji, doprinos saobraćaja bio 8%, doprinos industrije 5%, dok su proizvodnja toplotne i električne energije doprinosila sa 2% tokom 2020. godine (Jasmina Knežević et al., 2022). Kada se uzme u obzir zbir doprinosa stacionarnih izvora, sagorevanja goriva i biomase za spoljašnju sredinu, može se zaključiti da grejanje čini najveći doprinos PAH-ova na PM_{2,5} tokom grejnog perioda.

Za skup podataka PAH-ova na PM₁₀ za unutrašnji prostor, nijedan PAH-nije bio isključen iz analize, jedino je Ace bio označen kao slaba vrsta, jer je nakon prvog puštanja modela, imao nizak regresioni koeficijent (<0,2) i skalirane ostatke van opsega ±3. Nakon ponovnog puštanja i povećavanja broja faktora, 4 faktora dala su optimalno rešenje (Slika 26.). Većina PAH-ova je tako imala koeficijent determinacije veći od 0,9, izuzev Ace (0,58) i Flu (0,65), dok je koeficijent determinacije za ΣPAH bio 0,990. Vrednost Q_{robust} je bila 653, dok je vrednost Q_{true} bila 667.

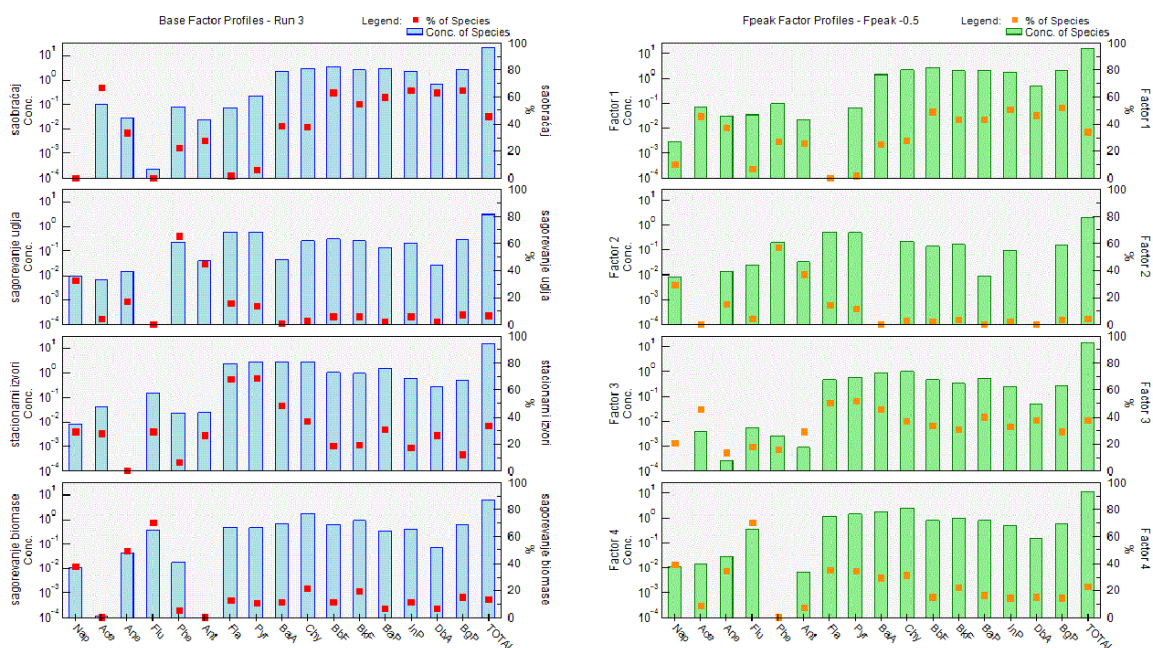


Slika 26. Kvantitativni udeo identifikovanih izvora PAH-ova na PM₁₀ u unutrašnjem prostoru dobijen PMF osnovnim modelom (levo) i F-peak modelom (desno).

I u ovom slučaju, identifikovani su isti izvori kao i za PAH-ove u PM_{2,5}. Prvi faktor, označen kao sagorevanje biomase, doprinosio je 13,3% ukupnoj masi ΣPAH. Drugi faktor označen je kao saobraćaj i doprinosio je 22,7% ukupnoj masi ΣPAH, što je značajno niže u poređenju sa njegovim doprinosom u ukupnoj masi ΣPAH na PM_{2,5}. Sagorevanje uglja je identifikovano za treći faktor, čiji je doprinos ukupnoj masi ΣPAH iznosio 6,5%. Faktor sa najvećim doprinosom, od 57,4% bio je označen kao stacionarni izvori.

U skupu podataka PAH-ova na PM₁₀ za spoljašnju sredinu, Nap je označen kao slaba vrsta, jer je njegov odnos S/N bio 0,7, dok su svi ostali PAH-ovi bili označeni kao jake vrste. Vrednost Q_{robust} je bila 546, dok je vrednost Q_{true} bila 547, maltene su bile izjednačene. Regresioni koeficijenti su bili visoki za sve PAH-ove, a koeficijent determinacije za ΣPAH bio 0,998. Dobijeni su slični faktorski profili kao za PAH-ove na PM₁₀ u unutrašnjem prostoru, s tim što su se udeli faktora u ukupnoj masi razlikovali (Slika 27.).

Najveći doprinos ukupnoj masi ΣPAH činili su stacionarni izvori sa 38,1%, zatim sledi saobraćaj sa 34,2%, dok je sagorevanje biomase činilo 23,2%, a sagorevanje uglja 4,5%.



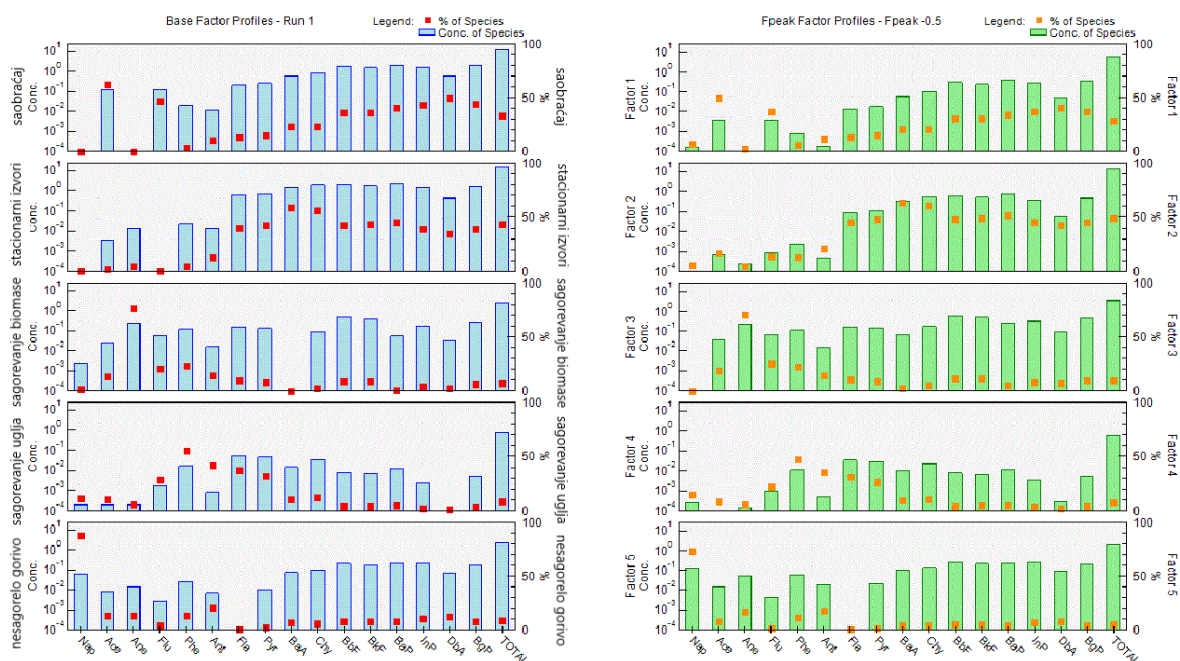
Slika 27. Kvantitativni udeo identifikovanih izvora PAH-ova na PM₁₀ u spoljašnjoj sredini dobijen PMF osnovnim modelom (levo) i F-peak modelom (desno).

Prema podacima SEPA-e, toplane snage manje od 50MW i individualna ložišta doprinosila su 65% emisiji PM₁₀ čestica u Srbiji, doprinos saobraćaja bio 9%, doprinos industrije 7%, dok su proizvodnja toplotne i električne energije doprinosila sa 3% tokom 2020. godine (Jasmina Knežević et al., 2022). I u ovom slučaju, kada se uzme u obzir zbir doprinosa stacionarnih izvora, sagorevanja goriva i biomase za spoljašnju sredinu, može se zaključiti da grejanje čini najveći doprinos PAH-ova na PM₁₀ tokom grejnog perioda.

Nakon pokretanja PMF za skup podataka PAH-ova na TSP za unutrašnji prostor, sve S/N vrednosti bile su iznad jedan i svi PAH-ovi su označeni kao jake vrste. Model je testiran na različit broj faktora, od 2 do 7. Dobijeno je stabilno rešenje za 5 faktora (Q_{robust} je bila 704, a Q_{true} 745). Većina PAH-ova imala je koeficijent determinacije (r^2) veći od 0,8, izuzev Ace koji je imao 0,56. Koeficijent determinacije za Σ PAH bio je 0,983.

Za razliku od PAH-ova na PM_{2,5} i PM₁₀, u ovom slučaju izdvojen je dodatni faktor (faktor 5), označen kao nesagorelo gorivo, zbog visoke zastupljenosti Nap i umere zastupljenosti Ace i Ane (Slika 28.). Udeo Nap u ovom faktoru je >80%, ali udeo ovog faktora u ukupnoj masi Σ PAH bio je 5,3%. Kako Nap čini značajnu frakciju sirove nafte i naftnih derivata, on predstavlja marker za nesagorelo gorivo (Cao et al., 2011; Zhang et al., 2019).

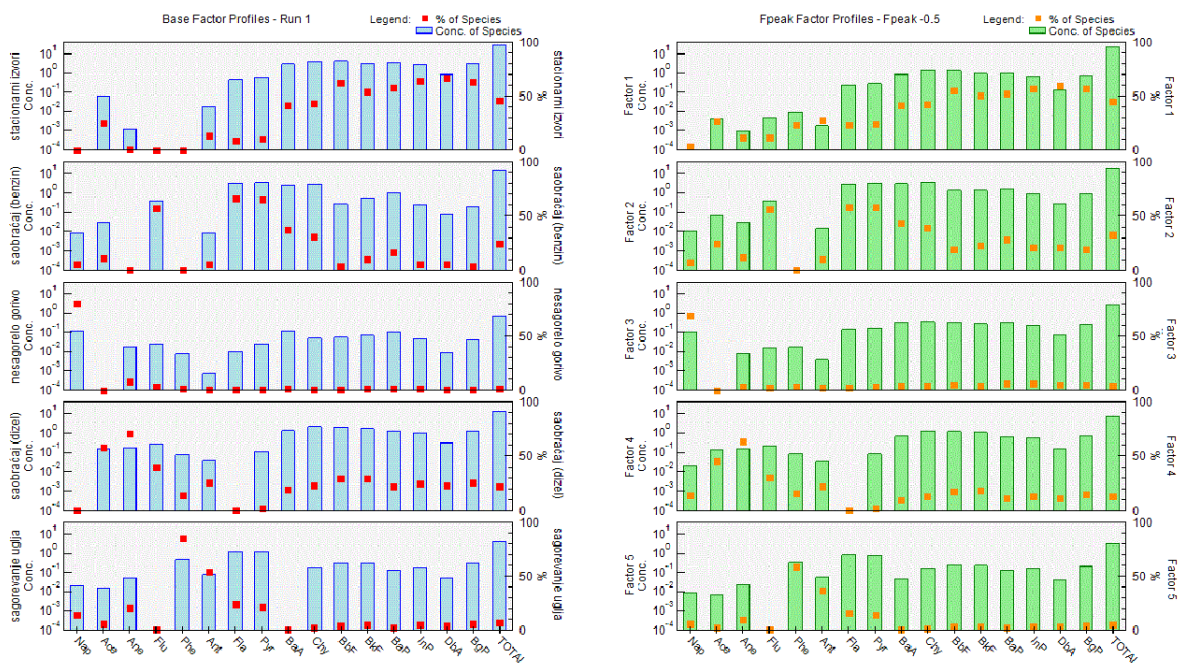
Faktor 1, koji je označavao saobraćaj, imao je doprinos ukupnoj masi Σ PAH od 28,8%. Drugi faktor, označen kao stacionarni izvori, imao je najveći doprinos ukupnoj masi Σ PAH sa 49,1%. Doprinos sagorevanja biomase (faktor 3) činio je 9,3% ukupnoj masi Σ PAH, dok je sagorevanje uglja (faktor 4) činio 7,5%.



Slika 28. Kvantitativni udeo identifikovanih izvora PAH-ova na TSP u unutrašnjem prostoru dobijen PMF osnovnim modelom (levo) i F-peak modelom (desno).

Za PAH-ove na TSP u spoljašnjoj sredini, PMF modelom je takođe dobijeno stabilno rešenje za 5 faktora (Q_{robust} je bila 630, a Q_{true} 657), ali sa nešto drugačijim faktorskim profilima (Slika 29.). Većina PAH-ova imala je koeficijent determinacije (r^2) veći od 0,8, izuzev Ace koji je imao 0,73. Koeficijent determinacije za Σ PAH bio je 0,997.

Prvi faktor identifikovan je kao stacionarni izvori i doprinosa je 45,2% ukupnoj masi Σ PAH. Drugi faktor označen je kao saobraćaj, preciznije emisije iz benzina zbog visoke zastupljenosti Fla, Pyr i Flu. Iako su profili za emisije iz benzinskih i dizel vozila slične, prijavljeno je da kod emisija iz benzina veću zastupljenost imaju Fla i Pyr (Harrison et al., 1996; Zhang et al., 2019). Ovaj faktor doprinosa je 33% ukupnoj masi Σ PAH. Treći faktor označavao je nesagorelo gorivo i doprinosa je svega 4,4% ukupnoj masi Σ PAH. Četvrti faktor je takođe bio označen kao saobraćaj, ali emisije iz dizela, zbog veće zastupljenosti BbF i BkF u odnosu na drugi faktor (Harrison et al., 1996; Zhang et al., 2019). Ovaj faktor doprinosa je 12,6% ukupnoj masi Σ PAH. Sagorevanje uglja označeno je za peti faktor, koji je doprinosa 4,8% ukupnoj masi Σ PAH.

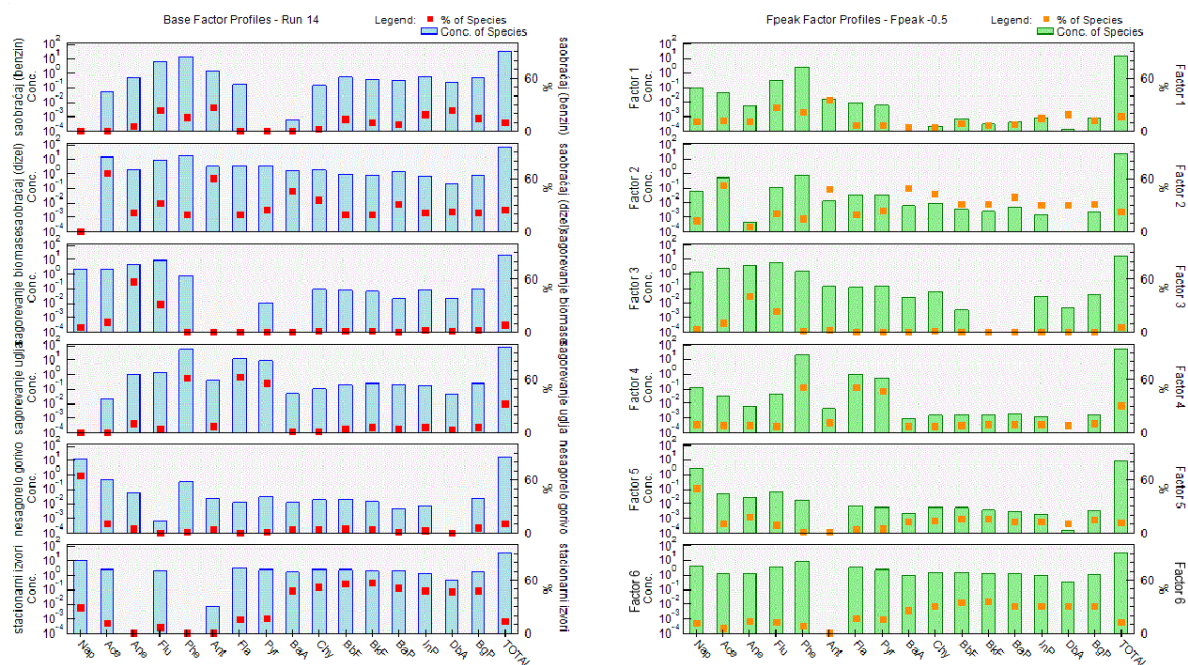


Slika 29. Kvantitativni udeo identifikovanih izvora PAH-ova na TSP u spoljašnjoj sredini dobijen PMF osnovnim modelom (levo) i F-peak modelom (desno).

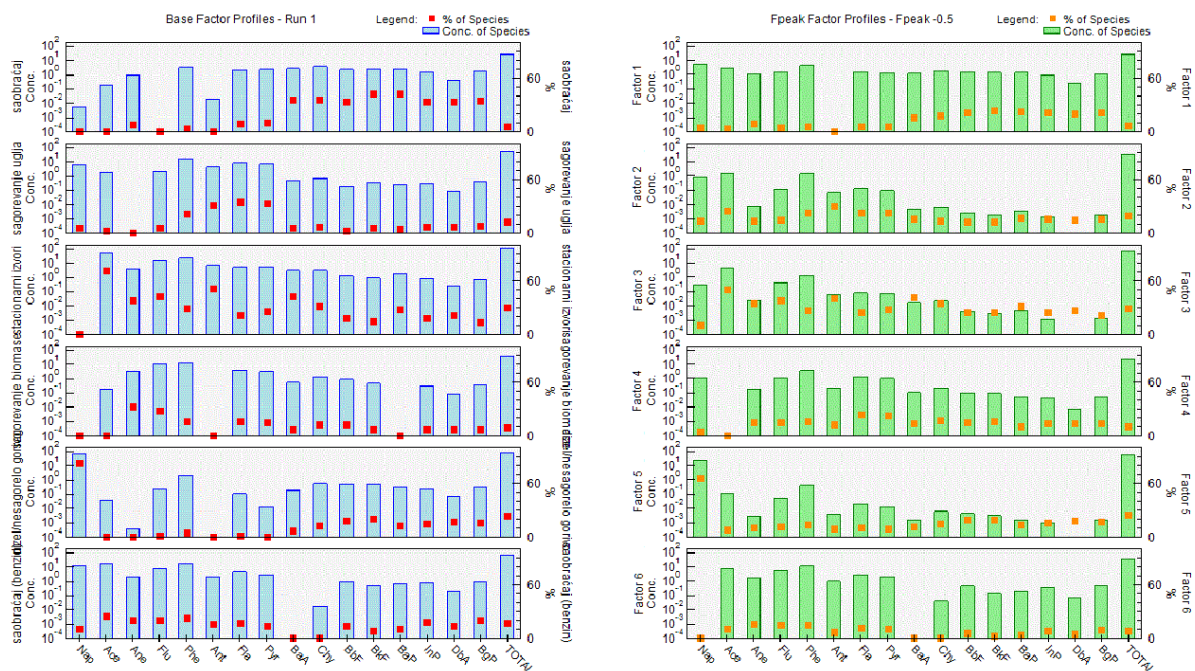
Na kraju, kada se u obzir uzmu ukupni PAH-ovi, PMF model je izdvojio po šest faktora za unutrašnju sredinu i spoljašnji prostor (Slika 30. i Slika 31.). U oba slučaja, svi PAH-ovi su bili označeni kao jake vrste, Q_{robust} je bila 439, a Q_{true} 480 za unutrašnji prostor, dok su za spoljašnju sredinu Q_{robust} bila 330, a Q_{true} 331, skoro pa izjednačene. Većina PAH-ova imala je koeficijent determinacije (r^2) veći od 0,9, dok je koeficijent determinacije za ΣPAH iznosio 0,991 za unutrašnji prostor i 0,996 za spoljašnju sredinu.

Za unutrašnji prostor (Slika 30.), prvi faktor predstavljao je emisije iz benzina, a njegov doprinos u masi ΣPAH iznosio je 17,1%. Drugi faktor je doprinosio 22,2%, a predstavljao je emisije iz dizela. Sagorevanje biomase (faktor 3) imalo je najmanji doprinos od 6,1% ukupnoj masi ΣPAH . Najveći doprinos u masi ΣPAH imao je četvrti faktor koji je predstavljao sagorevanje uglja, zbog visoke zastupljenosti Phe, Fla i Pyr. Njegov doprinos bio je 30%. Nesagorelo gorivo (faktor 5) učestvovalo je sa 11,5%. Stacionarni izvori su činili 12,9% u ukupnoj masi ΣPAH .

Za spoljašnju sredinu (Slika 31.), faktorski profili su bili nešto drugačiji. Najveći udeo u masi ΣPAH od 29,2% imali su stacionarni izvori (faktor 3). Zatim sledi faktor 5 sa 25,2%. Ovaj faktor je označen kao kombinacija izvora emisije iz dizela i nesagorelo gorivo, zbog visokog udela Nap. Emisije iz benzina (faktor 6) činile su 8,7%, sagorevanje uglja (faktor 2) 19,4%, a sagorevanje biomase (faktor 4) 10,7% u ukupnoj masi ΣPAH . Faktor 1, koji je činio 6,8%, označen je kao saobraćaj.



Slika 30. Kvantitativni udeo identifikovanih izvora ukupnih PAH-ova u unutrašnjem prostoru dobijen PMF osnovnim modelom (levo) i F-peak modelom (desno).



Slika 31. Kvantitativni udeo identifikovanih izvora ukupnih PAH-ova u spoljašnjoj sredini dobijen PMF osnovnim modelom (levo) i F-peak modelom (desno).

Na kraju, izvori PAH-ova procenjeni pomoću modela PCA-MLR i PMF su upoređeni i procenjeni sa tri aspekta. Prvo, prikladnost datih modela procenjena je na osnovu koeficijenta korelacije (r^2) predviđene i izmerene koncentracije Σ PAH dobijenog u oba modela. Oba modela su dala visoke koeficijente korelacije ($>0,9$), pa se može zaključiti da su oba modela zadovoljavajuća u pogledu receptorskog modelovanja PAH-ova. Drugo, upoređen je broj potencijalnih izvora koji je dobijen u oba modela (Tabela 29.).

Tabela 29. Identifikovani izvori i njihovi udeli (%) ukupnoj masi Σ PAH dobijeni PCA-MLR i PMF metodom u unutrašnjem prostoru (U) i spoljašnjoj sredini (S) škola tokom grejnog perioda

Skupovi podataka		PCA-MLR		PMF	
PAH-ovi na PM2.5 (U)	/	/	stacionarni izvori	48,5	
	izduvni gasovi	70	saobraćaj	32,4	
	sagorevanje uglja	19	sagorevanje uglja	15,3	
	sagorevanje biomase	11	sagorevanje biomase	3,8	
PAH-ovi na PM2.5 (S, G)	/	/	stacionarni izvori	45,2	
	izduvni gasovi	71	saobraćaj	27,5	
	sagorevanje uglja	20	sagorevanje uglja	15,6	
	sagorevanje biomase	9	sagorevanje biomase	11,7	
PAH-ovi na PM10 (U, G)	/	/	stacionarni izvori	57,4	
	izduvni gasovi	70	saobraćaj	22,7	
	sagorevanje uglja	16	sagorevanje uglja	6,5	
	sagorevanje ulja/mazuta	14	sagorevanje biomase	13,3	
PAH-ovi na PM10 (S, G)	saobraćaj/individualna ložišta	74	stacionarni izvori	38,1	
		26	saobraćaj	34,2	
		/	sagorevanje uglja	4,5	
	/	/	sagorevanje biomase	23,2	
PAH-ovi na TSP (U, G)	saobraćaj/unutrašnji izvori	17	stacionarni izvori	49,1	
	izduvni gasovi	74	saobraćaj	28,8	
	/	/	sagorevanje uglja	7,5	
	/	/	sagorevanje biomase	9,3	
PAH-ovi na TSP (S, G)	petrogeno poreklo/nesagorelo gorivo	9	nesagorelo gorivo	5,3	
	/	/	stacionarni izvori	45,2	
	izduvni gasovi	82	saobraćaj (benzin)	33	
	/	/	saobraćaj (dizel)	12,6	
Ukupni PAH-ovi (U, G)	petrogeno poreklo/nesagorelo gorivo	18	sagorevanje uglja	4,8	
	sagorevanje uglja	31	nesagorelo gorivo	4,4	
	izduvni gasovi	46	sagorevanje uglja	30,2	
	/	/	saobraćaj (benzin)	17,1	
Ukupni PAH-ovi (S, G)	/	/	saobraćaj (dizel)	22,2	
	/	/	sagorevanje biomase	6,1	
	/	/	stacionarni izvori	12,9	
	/	/	nesagorelo gorivo	11,5	
/		sagorevanje uglja	19,4		
		saobraćaj (benzin)	8,7		
		dizel/nesagorelo gorivo	25,2		
		sagorevanje biomase	10,7		
		stacionarni izvori	29,2		
		saobraćaj	6,8		

Može se videti da je PCA-MLR identifikovala manji broj izvora u odnosu na PMF, a takođe nije uspjela da izdvoji izvore ukupnih PAH-ova u spoljašnjoj sredini. Dakle, PMF je pružao veći broj izvora. Treće, u smislu identifikacije tipa izvora, oba modela dala su donekle uporedive srednje doprinose emisija iz saobraćaja i sagorevanja uglja u pogledu ukupnih PAH-ova u unutrašnjem prostoru. Doprinos kod PCA bio je 31%, a kod PMF 30,2% za sagorevanje uglja. Takođe, doprinos saobraćaja je bio 46% kod PCA, dok kod PMF, ako se uzmu u obzir zajedno doprinosi emisija iz benzina, dizela i nesagorelog goriva, dobija se da je ukupni

doprinos saobraćaja bio 50,8%. Ostali doprinosi izvora, posmatrano za PAH-ove na različitim frakcijama čestica, uglavnom se nisu mogli porediti. Čini se da je PCA davala veći značaj saobraćaju kao glavnom izvoru emisije PAH-ova. Takođe, čini se da je PMF davala veće doprinose izvorima poput sagorevanja uglja i biomase, kao i stacionarnim izvorima, što je realnije obzirom da se radi o grejnom periodu. Stoga se može zaključiti da PMF daje potpuniju raspodelu u pogledu izvora PAH-ova i realnije doprinose u odnosu na PCA-MLR, za PAH-ove u ovim školama.

4.3.Procena rizika

Na osnovu dobijenih rezultata, može se videti da su deca bila izložena visokim nivoima benzena, PM i PAH-ova u vazduhu u okviru ovog istraživanja. Za benzen ne postoji bezbedan nivo izloženosti, dok njegova propisana godišnja granična vrednost u vazduhu iznosi $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (PC, 2013). Uzimajući u obzir srednje vrednosti benzena izmerenih u školama tokom grejnog i negrejnog perioda, uočeno je da ova vrednost nije bila prekoračena u vazduhu spoljašnje sredine, dok je u svim školama srednja vrednost benzena bila iznad granične vrednosti tokom oba perioda. Ovo ukazuje na visok nivo izloženosti dece ovom zagađivaču. Granična dnevna vrednost za NO_2 od $85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nije bila prekoračena ni u jednoj od škola. Međutim, SZO je 2021. godine objavila revidirane smernice za kvalitet vazduha i dala preporučene dnevne vrednosti za NO_2 od $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i godišnje od $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (World Health Organization, 2021a). Preporučene dnevne vrednosti za NO_2 bile su prekoračene u spoljašnjoj sredini u školama Š2, Š5 i V6, kao i u unutrašnjem prostoru škole Š2. S druge strane, preporučene godišnje vrednosti za NO_2 bile su prekoračene tokom grejnog perioda. Za ostale VOC-ove, kao i za O_3 , ne postoje propisane granične vrednosti ili smernice na dnevnom ili godišnjem nivou sa kojima bi mogle da se uporede dobijene vrednosti.

Dnevne granične vrednosti od $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ za PM_{10} (PC, 2013), bile su prekoračene 28 dana u unutrašnjem prostoru i 28 dana u spoljašnjoj sredini, tokom grejnog perioda (70% od ukupnih koncentracija u unutrašnjem prostoru i spoljašnjoj sredini). Tokom negrejnog perioda, dnevne granične vrednosti su bile prekoračene 9 dana u unutrašnjem prostoru (45%), dok nije zabeleženo prekoračenje u spoljašnjoj sredini. Uzimajući u obzir preporučene dnevne vrednosti za PM_{10} od $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i za $\text{PM}_{2,5}$ od $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ od strane SZO (World Health Organization, 2021a), preporučene dnevne vrednosti za PM_{10} tokom grejnog perioda bile su prekoračene 29 dana (72,5%) u unutrašnjem prostoru i 31 dan (77,5%) u spoljašnjoj sredini, dok tokom negrejnog perioda, preporučene dnevne vrednosti za PM_{10} bile su prekoračene 12 dana (60%) u unutrašnjem prostoru i 2 dana (10%) u spoljašnjoj sredini. S druge strane, preporučene dnevne vrednosti za $\text{PM}_{2,5}$ tokom grejnog perioda bile su prekoračene svih dana u unutrašnjem prostoru (100%) i svih dana u spoljašnjoj sredini (100%), dok tokom negrejnog perioda, preporučene dnevne vrednosti za $\text{PM}_{2,5}$ bile su prekoračene 10 dana (50%) u unutrašnjem prostoru i 4 dana (20%) u spoljašnjoj sredini. Ovo ukazuje da su deca bila izložena visokoj koncentraciji čestičnog zagađenja, naročito tokom grejnog perioda.

Nivoi Nap su bili daleko niži od preporučene vrednost od strane SZO za Nap u vazduhu unutrašnjeg prostora (godišnja vrednost od $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (World Health Organization, 2010)) tokom oba perioda. S druge strane, preporučena vrednost za BaP od $1,0 \text{ ng}/\text{m}^3$ bila je prekoračena tokom grejnog perioda u unutrašnjem prostoru i spoljašnjoj sredini.

Izračunati indikatori procene zdravstvenog rizika za pojedinačne PAH-ove predstavljeni su u Tabeli 30. za grejni i negrejni period. Može se videti da je BaP_{eq} za pojedinačne PAH-ove bio uglavnom veći u spoljašnjoj sredini, izuzev za Phe tokom grejnog perioda i za Ane, Flu, Ind i

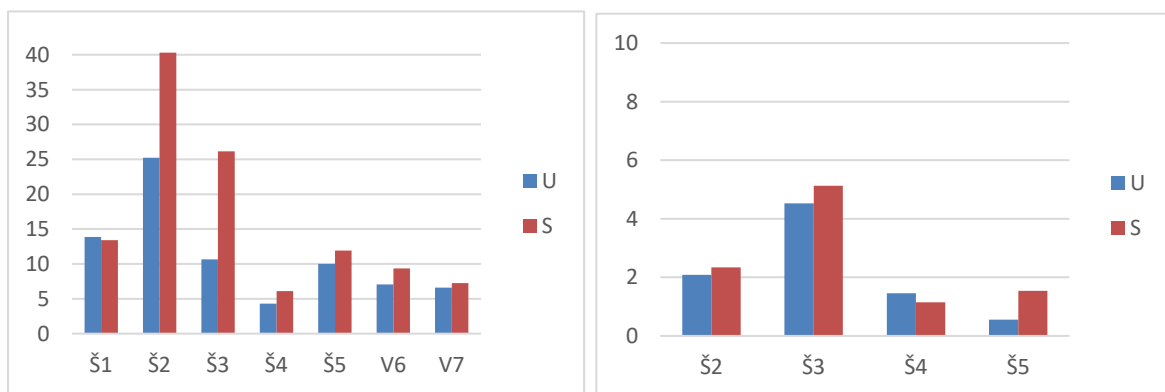
DaA tokom negrejnog perioda, dok je BaP_{eq} za ΣPAH bio veći u spoljašnjoj sredini. Takođe je uočeno da je BaP_{eq} bio značajno viši tokom grejnog perioda.

Tabela 30. Kancerogeni rizik (KR) i BaP_{eq} za ukupne PAH-ove u unutrašnjoj sredini i spoljašnjem prostoru tokom grejnog i negrejnog perioda

BaP _{eq} PAH-ova	grejni period		negrejni period	
	U	S	U	S
Nap	0,024	0,078	0,009	0,014
Ace	0,013	0,027	0,004	0,005
Ane	0,006	0,007	0,006	0,004
Flu	0,018	0,021	0,018	0,009
Phe	0,060	0,052	0,022	0,021
Ant	0,028	0,083	0,009	0,014
Fla	0,011	0,018	0,004	0,005
Pyr	0,009	0,015	0,003	0,004
BaA	0,241	0,427	0,039	0,066
Chy	0,037	0,068	0,005	0,009
BbF	0,351	0,542	0,040	0,063
BkF	0,297	0,444	0,030	0,043
BaP	2,962	4,117	0,369	0,488
InP	0,231	0,299	0,061	0,056
DbA	3,973	4,817	0,901	0,824
BgP	0,028	0,035	0,001	0,007
ΣPAH	8,206	10,920	1,633	1,646
KR	1,9×10 ⁻⁵	2,5×10 ⁻⁵	3,7×10 ⁻⁶	3,8×10 ⁻⁶

Najveći doprinos ukupnom BaP_{eq} činio je DaA, u nekim slučajevima iznad 50%, a zatim je sledio Bap (23-38%). Značajni doprinosi su uočeni i kod BbF, BkF, Ind i BaA. Kada se uzme u obzir zbir svih PAH-ova sa 5 benzenovih prstenova, može se zaključiti da su oni najviše doprinosili toksičnosti (više od 90% tokom grejnog perioda i više od 80% tokom negrejnog perioda). PAH-ovi sa 4 benzenova prstena doprinosili su sa 3-5%, a doprinos PAH-ova sa 6 benzenovih prstenova bio je 2-4%. Doprinos PAH-ova sa 3 benzenova prstena na toksičnost je veća tokom negrejnog perioda (~4%) u odnosu na grejni period (~2%). Nap je doprinosio sa < 1% ukupnoj karcinogenosti PAH-ova.

U svakoj učionici iste škole koncentracije ekvivalentne toksičnosti bile su slične. Vrednosti BaP_{eq} u školama tokom grejnog i negrejnog perioda prikazane su na Slici 32. Najniži BaP_{eq} u unutrašnjem prostoru i spoljašnjoj sredini bio je u školi Š4 tokom grejnog perioda, dok tokom negrejnog perioda najniže vrednosti BaP_{eq} su bile u unutrašnjem prostoru škole Š5 i spoljašnjoj sredini škole Š4. Najveća koncentracija ekvivalentne toksičnosti primećena je u školi Š2 tokom grejnog perioda, kao posledica lokacije škole. Ove BaP_{eq} vrednosti bile su nekoliko puta veće u poređenju sa vrednostima u ostalim školama. Ovo se može pripisati lokaciji u centru grada i veoma intenzivnom saobraćaju oko ove lokacije. S druge strane, najviše vrednosti BaP_{eq} tokom negrejnog perioda primećeni su u školi Š3. Kako se ova škola nalazi u ruralnoj sredini, poljoprivredne aktivnosti verovatno da imaju uticaja na visoke vrednosti koncentracije ekvivalentne toksičnosti zabeleženih u ovoj školi.



Slika 32. Indikatori procene zdravstvenog rizika (BaP_{eq}) za PAH-ove u školama i vrtićima tokom grejnog i negrejnog perioda

Utvrdeno je da je prosečan kancerogen rizik za decu tokom grejnog perioda u unutrašnjem prostoru bio $1,9 \times 10^{-5}$, dok je u spoljašnjoj sredini bio viši i iznosio $2,5 \times 10^{-5}$ (Tabela 29.). Generalno, smatra se da su rizici od raka zanemarljivi ako je šansa za dobijanje raka 1:1000000 (1×10^{-6}). U ovom slučaju, sve vrednosti KR su bile iznad 1×10^{-6} , pa se može zaključiti da su dca tokom oba perioda bila povišenom riziku za dobijanje raka.

5. ZAKLJUČAK

U cilju procene aerozagađenja u obrazovnim ustanovama u Srbiji, vršeno je sukcesivno merenje određenih zagađivača vazduha tokom grejnog i negrejnog perioda u učionicama i spoljašnjoj sredini šest osnovnih škola i dva vrtića. U radu su prikazani nivoi respirabilnih čestica različitih veličina ($PM_{2,5}$, PM_{10} i TSP), O_3 , NO_2 , VOC-ova (HCHO, benzena, TCE, PCE, limonena i pinena), kao i PAH-ova vezanih za različite frakcije čestica i PAH-ova u gasnoj fazi. Poređeni su nivoi ovih zagađivača u unutrašnjem prostoru i spoljašnjoj sredini, kao i nivoi tokom grejnog i negrejnog perioda i identifikovani njihovi izvori. Na kraju je data procena rizika od izlaganja ovim zagađivačima.

Na osnovu prikazanih rezultata, zaključeno je da su deca u školskim sredinama u Srbiji bila izložena visokim nivoima zagađujućih materija, pre svega VOC-ova i čestica u unutrašnjem prostoru škola tokom oba perioda. Nađeno je da su koncentracije VOC-ova u unutrašnjem prostoru škola daleko više u poređenju sa koncentracijama u spoljašnjoj sredini. Izmerene koncentracije benzena i TCE bile su više u poređenju sa ostalim školama u Evropi. Nađene su statistički značajne razlike za VOC-ove između grejnog i negrejnog perioda, kao i razlike između škola u različitim sredinama (tj. uočeni su viši nivoi u seoskim školama u odnosu na škole u gradovima). Nađeno je da fotohemijske reakcije, temperatura i relativna vlažnost, imaju uticaj na nivoe VOC-ova. Na osnovu PCA analize identifikovano je nekoliko izvora VOC-ova u unutrašnjem prostoru i to: ozonoliza i fotohemijske reakcije, emisije iz građevinskih materijala i organski rastvarači, emisija iz sredstava za čišćenje i spoljašnji izvori emisije koji utiču na nivoe VOC-ova u unutrašnjem prostoru. Prikazani rezultati su pružili dobru indikaciju važnosti hemije vazduha u unutrašnjem prostoru na koncentracije različitih VOC-ova, bez obzira što su merenja vršena tokom jedne radne nedelje u svakoj od škola tokom grejnog i negrejnog perioda.

Nivoi čestica bili su u skladu sa drugim studijama koje su proučavale nivoe PM u školskim sredinama. Nađeno je da su koncentracije čestica u unutrašnjem prostoru bile više od nivoa u spoljašnjoj sredini. Veće koncentracije čestica u učionicama i spoljašnjoj sredini zabeležene su tokom grejnog perioda u svim školama. U unutrašnjem prostoru medijane za $PM_{2,5}$ kretale su se u opsegu 22,3-68,2 $\mu g/m^3$, za PM_{10} 42,5-83,1 $\mu g/m^3$ i 59,4-160,4 $\mu g/m^3$ za TSP tokom grejnog perioda. Tokom negrejnog perioda, opseg medijana bio je 13,4-24,2 $\mu g/m^3$ za $PM_{2,5}$, 35,6-74,5 $\mu g/m^3$ za PM_{10} i 90,5-106,3 $\mu g/m^3$ za TSP. Takođe je uočeno da tokom grejnog perioda nivoi TSP u seoskim školama su bili značajno viši od nivoa TSP u školama koje se nalaze u gradskim sredinama, dok su nivoi PM_{10} bili značajno niži u seoskim školama u odnosu na nivoe PM_{10} u školama koje se nalaze u gradovima. Za nivoe $PM_{2,5}$ nisu nađene statistički značajne razlike između škola koje se nalaze u različitim okruženjima. Na osnovu vrednosti I/O odnosa za PM zaključeno je da uticaj grejanja tokom zimskih meseci, kao i položaj škole ima bitan uticaj na nivoe PM u učionicama. Najveće I/O odnose, kao i najveće koncentracije $PM_{2,5}$ uočene su u školi koja se nalazi na glavnoj gradskoj raskrsnici i pod direktnim je uticajem saobraćaja i individualnih ložišta.

Nivoi $PM_{2,5}$ su mereni tokom dva perioda dana, kada su deca prisutna u učionicama i kada su učionice prazne. Uočeno je da je koncentracija $PM_{2,5}$ u učionicama bila značajno veća tokom školskih sati, odnosno kada deca borave u učionicama, od koncentracije nakon nastave. Takođe, primećene su velike varijacije u koncentraciji $PM_{2,5}$ u učionicama tokom školskih sati, dok, s druge strane, nivoi $PM_{2,5}$ su mnogo manje varirali kada su učionice bile prazne. Ovi porasti u nivoima PM tokom školskih sati ukazivali su na značajan doprinos resuspenzije čestica na nivoe PM u unutrašnjem prostoru škola. Pored toga, korelacija PM i CO_2 ukazuje na

značajan doprinos ventilacije na nivoe PM, odnosno da neadekvatna ventilacija doprinosi lošem kvalitetu vazduha u učionicama. S druge strane, različiti nivoi PM u učionicama tokom grejnog i negrejnog perioda mogu biti posledica različitih praksi provetravanja, jer se u zimskim mesecima ređe otvaraju prozori, pa može doći do akumulacije PM, a i drugih zagađivača poput VOC-ova, u učionicama.

Uočeni su značajno viši nivoi PAH-ova u gasnoj fazi u odnosu na čestičnu fazu, tokom oba perioda. Gasna faza PAH-ova činila je 73-94% mase Σ PAH. Takođe, nivoi PAH-ova su bili viši tokom grejnog perioda u obe faze, kao posledica infiltracije vazduha i grejanja. Pokazano je da infiltracija spoljašnjih čestica i njihova naknadna resuspenzija može dovesti do povišenih nivoa čestica u unutrašnjem prostoru škola, a samim tim i do povećanih nivoa PAH-ova. Prikazani nivoi PAH-ova bili su uporedivi sa nivoima koji su prijavili drugi autori za škole u Evropi.

Ispitivanjem raspodele PAH-ova između gasne i čestične faze uočeno je da su PAH-ovi sa 2 i 3 benzenova prstena bili prisutni 85-90% u gasnoj fazi, dok je njihovo prisustvo u čestičnoj fazi bilo < 10%. S druge strane, PAH-ovi sa 5 i 6 benzenovih prstenova činili su 55-72% čestične faze, dok njihovo prisustvo u gasnoj fazi nije zabeleženo. PAH-ovi sa 4 benzenova prstena su činili 10-13% PAH-ova u gasnoj fazi i 15-40% PAH-ova u čestičnoj fazi. Nađeno je da su najdominantniji PAH-ovi u gasnoj fazi bili Nap, Phe i Flu, dok su najdominantniji u čestičnoj fazi bili BgP, Ind i BbF. Ispitivanje raspodela pojedinačnih PAH-ova između čestičnih faza ($PM_{>10}$, $PM_{2,5-10}$ i $PM_{2,5}$) i gasne faze pokazalo je da su u čestičnoj fazi PAH-ovi sa 5 i 6 benzenovih prstenova uglavnom bili adsorbovani na česticama manjih dimenzija, tj. $PM_{2,5-10}$ (10-60%) i $PM_{2,5}$ (78-89%), dok su PAH-ovi sa 2 i 3 benzenova prstena bili najdominantniji tokom obe sezone u gasnoj fazi (95-100%).

U cilju identifikacije potencijalnih izvora PAH-ova primenjene su tri metode: dijagnostički odnos (DR), PCA-MLR i PMF. Metodom DR nije se preciznije moglo odrediti poreklo PAH-ova, obzirom da su DR bili slični između škola, kao i između različitih perioda, pa nije bilo moguće preciznije odrediti njihovo poreklo. DR nisu pokazivali bitne razlike, u prostoru i vremenu za ove škole. U poređenju sa metodom DR, PCA-MLR analiza je dala mnogo bolji uvid u potencijalne izvore emisije PAH-ova u unutrašnjem prostoru i spoljašnjoj sredini, a uz to i kvantifikovala doprinose skoro svakog izvora. Rezultati PCA su ukazali na značajan doprinos saobraćaja i sagorevanja uglja za PAH-ove adsorbovane na česticama. Za ukupne PAH-ove, PCA analiza je uspešno razdvojila dva izvora iz saobraćaja, emisije iz benzinskih i dizel motora, što nije bio slučaj kada su se posmatrali odvojeno PAH-ovi na različitim frakcijama PM i gasnoj fazi. Primenom PMF modela dobijena je potpunija slika u pogledu izvora PAH-ova. Međutim, zbog malog broja podataka PMF metoda nije mogla biti primenjena na skup podataka tokom negrejnog perioda, za razliku od PCA-MLR. Bez obzira na ovo ograničenje, PMF je dala realniju sliku o izvorima i njihovim doprinosima masi Σ PAH. Zaključeno je da stacionarni izvori, zajedno sa sagorevanjem uglja i biomase predstavljaju glavne izvore ukupnih PAH-ova u unutrašnjem prostoru i spoljašnjoj sredini škola tokom grejnog perioda.

U okviru procene rizika, uočeno je da su nivoi benzena, $PM_{2,5}$, PM_{10} i PAH-ova u vazduhu, bili viši od graničnih ili preporučenih vrednosti i zaključeno je da su deca bila izložena visokim nivoima ovih zagađivača. Izračunate vrednosti rizika za pojavu raka usled udisanja PAH-ova bile su veća tokom grejnog perioda. Međutim, sve vrednosti su bile veće od 1×10^{-6} , pa se smatra da su deca bila pod povećanim rizikom za nastanak raka.

Na kraju se može zaključiti da pre svega zbog lošeg kvaliteta vazduha spoljašnje sredine, deca su bila izložena višim nivoima zagađivača u unutrašnjem prostoru škola. Blizina prometnih saobraćajnica, emisije iz stacionarnih izvora, sagorevanje uglja i biomase tokom grejnog perioda, ali i loša ventilacija u školama, najviše doprinose visokoj izloženost dece zagađivačima kao što su PM i PAH-ovi. S druge strane, emisije iz građevinskih materijala, nameštaja, sredstava za čišćenje i raznih organskih rastvarača utiču da deca u školama budu izložena nivoima raznih VOC-ova iznad graničnih ili preporučenih vrednosti, koji izazivaju štetne zdravstvene efekte kod dece. Sve ovo ukazuje da se moraju uložiti dalji naponi za smanjenje i eliminisanje zagađivača kako vazduha unutrašnjeg prostora, tako i iz vazduha spoljašnje sredine.

6.LITERATURA

- Alves, C.A., Urban, R.C., Pegas, P.N., Nunes, T., 2014. Indoor/outdoor relationships between PM₁₀ and associated organic compounds in a primary school. *Aerosol and Air Quality Research* 14, 86–98.
- Amato, F., Rivas, I., Viana, M., Moreno, T., Bouso, L., Reche, C., Álvarez-Pedrerol, M., Alastuey, A., Sunyer, J., Querol, X., 2014. Sources of indoor and outdoor PM_{2.5} concentrations in primary schools. *Science of The Total Environment* 490, 757–765.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.051>
- An, F., Liu, J., Lu, W., Jareemit, D., 2021. A review of the effect of traffic-related air pollution around schools on student health and its mitigation. *Journal of Transport & Health* 23, 101249.
- Baloch, R.M., Maesano, C.N., Christoffersen, J., Banerjee, S., Gabriel, M., Csobod, É., Fernandes, E. de O., Annesi-Maesano, I., Csobod, É., Szuppinger, P., Prokai, R., Farkas, P., Fuzi, C., Cani, E., Draganic, J., Mogyorosy, E.R., Korac, Z., Fernandes, E. de O., Ventura, G., Madureira, J., Paciência, I., Martins, A., Pereira, R., Ramos, E., Rudnai, P., Páldy, A., Dura, G., Beregszászi, T., Vaskövi, É., Magyar, D., Pándics, T., Remény-Nagy, Z., Szentmihályi, R., Udvardy, O., Varró, M.J., Kephelopoulos, S., Kotzias, D., Barrero-Moreno, J., Mehmeti, R., Vilic, A., Maestro, D., Moshhammer, H., Strasser, G., Brigitte, P., Hohenblum, P., Goelen, E., Stranger, M., Spruy, M., Sidjimov, M., Hadjipanayis, A., Katsonouri-Sazeides, A., Demetriou, E., Kubinova, R., Kazmarová, H., Dlouha, B., Kotlík, B., Vabar, H., Ruut, J., Metus, M., Rand, K., Järviste, A., Nevalainen, A., Hyvarinen, A., Täubel, M., Järvi, K., Annesi-Maesano, I., Mandin, C., Berthineau, B., Moriske, H.-J., Giacomini, M., Neumann, A., Bartzis, J., Kalimeri, K., Saraga, D., Santamouris, M., Assimakopoulos, M.N., Asimakopoulos, V., Carrer, P., Cattaneo, A., Pulvirenti, S., Vercelli, F., Strangi, F., Omeri, E., Piazza, S., D'Alcamo, A., Fanetti, A.C., Sestini, P., Kouri, M., Viegi, G., Sarno, G., Baldacci, S., Maio, S., Cerrai, S., Franzitta, V., Bucchieri, S., Cibella, F., Simoni, M., Neri, M., Martuzevičius, D., Krugly, E., Montefort, S., Fsadni, P., Brewczyński, P.Z., Krakowiak, E., Kurek, J., Kubarek, E., Wlazło, A., Borrego, C., Alves, C., Valente, J., Gurzau, E., Rosu, C., Popita, G., Neamtiu, I., Neagu, C., Norback, D., Bluysen, P., Bohms, M., Hazel, P.V.D., Cassee, F., Bruin, Y.B. de, Bartonova, A., Yang, A., Halzlová, K., Jajcaj, M., Kániková, M., Miklankova, O., Vítkivá, M., Jovasević-Stojanovic, M., Zivkovic, M., Stevanovic, Zarko, Lazovic, I., Stevanovic, Zana, Zivkovic, Z., Cerovic, S., Jovic-Stojanovic, J., Mumovic, D., Tarttelin, P., Chatzidiakou, L., Chatzidiakou, E., Dewolf, M.-C., 2020. Indoor air pollution, physical and comfort parameters related to schoolchildren's health: Data from the European SINPHONIE study. *Science of The Total Environment* 739, 139870.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139870>
- Bartzis, J.G., Michael, C., Michaelidou, S., Missia, D.A., Saraga, D.E., Tolis, E.I., Psoma, S., Petaloti, C., Kotzias, D., Barero-Moreno, J.M., 2008. Concentrations of VOCs and ozone in indoor environments: A case study in two Mediterranean cities during winter period. *Fresenius Environmental Bulletin* 17, 1480–1484.
- Błaszczak, E., Rogula-Kozłowska, W., Klejnowski, K., Kubiesa, P., Fulara, I., Mielżyńska-Švach, D., 2017. Indoor air quality in urban and rural kindergartens: short-term studies in Silesia, Poland. *Air Quality, Atmosphere & Health* 10, 1207–1220.
- Bossew, P., Žunić, Z.S., Stojanovska, Z., Tollefsen, T., Carpentieri, C., Veselinović, N., Komatina, S., Vaupotić, J., Simović, R.D., Antignani, S., Bochicchio, F., 2014. Geographical distribution of the annual mean radon concentrations in primary schools of Southern Serbia – application of geostatistical methods. *Journal of Environmental Radioactivity* 127, 141–148.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2013.09.015>
- Brdarić, D., Kovač-Andrić, E., Šapina, M., Kramarić, K., Lutz, N., Perković, T., Egorov, A., 2019. Indoor air pollution with benzene, formaldehyde, and nitrogen dioxide in schools in Osijek, Croatia. *Air Quality, Atmosphere & Health* 12, 963–968.

- Brown, S.G., Eberly, S., Paatero, P., Norris, G.A., 2015. Methods for estimating uncertainty in PMF solutions: Examples with ambient air and water quality data and guidance on reporting PMF results. *Science of the Total Environment* 518, 626–635.
- Brusseau, M.L., Matthias, A.D., Comrie, A.C., Musil, S.A., 2019. Chapter 17 - Atmospheric Pollution, in: Brusseau, Mark L., Pepper, I.L., Gerba, C.P. (Eds.), *Environmental and Pollution Science* (Third Edition). Academic Press, pp. 293–309. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814719-1.00017-3>
- Callén, M., López, J., Iturmendi, A., Mastral, A., 2013. Nature and sources of particle associated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the atmospheric environment of an urban area. *Environmental Pollution* 183, 166–174.
- Canha, N., Mandin, C., Ramalho, O., Wyart, G., Ribéron, J., Dassonville, C., Hänninen, O., Almeida, S.M., Derbez, M., 2016. Assessment of ventilation and indoor air pollutants in nursery and elementary schools in France. *Indoor Air* 26, 350–365.
- Cao, Q., Wang, H., Chen, G., 2011. Source apportionment of PAHs using two mathematical models for mangrove sediments in Shantou coastal zone, China. *Estuaries and coasts* 34, 950–960.
- Chithra, V., Shiva, N.S., 2018. A review of scientific evidence on indoor air of school building: pollutants, sources, health effects and management. *Asian Journal of Atmospheric Environment* 12, 87–108.
- Cirillo, T., Montuori, P., Mainardi, P., Russo, I., Triassi, M., Amodio-Cocchieri, R., 2006. Multipathway polycyclic aromatic hydrocarbon and pyrene exposure among children living in Campania (Italy). *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 41, 2089–2107.
- Csobod, E., Rudnai, P., Vaskovi, E., 2010. School Environment and Respiratory Health in Children (SEARCH) International research project report within the programme “Indoor air quality in European Schools: Preventing and Reducing Respiratory Diseases. Hungary: The Regional Environmental Center for Central and Eastern Europe Country Office Hungary.
- Cvetković, A., Jovašević-Stojanović, M., Marković, D., Ristovski, Z., 2015. Concentration and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in the metropolitan area of Belgrade, Serbia. *Atmospheric Environment* 112, 335–343. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.04.034>
- de Gennaro, G., Dambruoso, P.R., Loiotile, A.D., Di Gilio, A., Giungato, P., Tutino, M., Marzocca, A., Mazzone, A., Palmisani, J., Porcelli, F., 2014. Indoor air quality in schools. *Environmental chemistry letters* 12, 467–482.
- Di Gilio, A., Farella, G., Marzocca, A., Giua, R., Assennato, G., Tutino, M., De Gennaro, G., 2017. Indoor/outdoor air quality assessment at school near the steel plant in Taranto (Italy). *Advances in Meteorology* 2017.
- Ding, E., Zhang, D., Bluyssen, P.M., 2022. Ventilation regimes of school classrooms against airborne transmission of infectious respiratory droplets: A review. *Building and Environment* 207, 108484.
- Directive, C., 2004. 107/EC of the European Parliament and of the Council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. From the Official Journal of the European Communities 26, 2005.
- Dvorská, A., Lammel, G., Klánová, J., 2011. Use of diagnostic ratios for studying source apportionment and reactivity of ambient polycyclic aromatic hydrocarbons over Central Europe. *Atmospheric Environment* 45, 420–427.
- EEA, 2023. Annual European Union greenhouse gas inventory 1990–2021 and inventory report 2023 (No. EEA/PUBL/2023/044). European Environment Agency.
- EEA, 2021. Europe’s air quality status 2023. URL <https://www.eea.europa.eu/publications/europes-air-quality-status-2023>
- EPA, E., 2014. Positive matrix factorization (PMF) 5.0-fundamentals and user guide. Washington: US Environmental Protection Agency.

- Fadeyi, M.O., 2015. Ozone in indoor environments: Research progress in the past 15 years. *Sustainable Cities and Society* 18, 78–94. <https://doi.org/10.1016/j.scs.2015.05.011>
- Fromme, H., Diemer, J., Dietrich, S., Cyrus, J., Heinrich, J., Lang, W., Kiranoglu, M., Twardella, D., 2008. Chemical and morphological properties of particulate matter (PM₁₀, PM_{2.5}) in school classrooms and outdoor air. *Atmospheric Environment* 42, 6597–6605.
- Fromme, H., Twardella, D., Dietrich, S., Heitmann, D., Schierl, R., Liebl, B., Rüdén, H., 2007. Particulate matter in the indoor air of classrooms—exploratory results from Munich and surrounding area. *Atmospheric Environment* 41, 854–866.
- Gartland, N., Aljofi, H.E., Dienes, K., Munford, L.A., Theakston, A.L., Van Tongeren, M., 2022. The effects of traffic air pollution in and around schools on executive function and academic performance in children: a rapid review. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 19, 749.
- Gatto, M.P., Gariazzo, C., Gordiani, A., L'Episcopo, N., Gherardi, M., 2014. Children and elders exposure assessment to particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the city of Rome, Italy. *Environmental Science and Pollution Research* 21, 13152–13159.
- Geiss, O., Giannopoulos, G., Tirendi, S., Barrero-Moreno, J., Larsen, B.R., Kotzias, D., 2011. The AIRMEX study - VOC measurements in public buildings and schools/kindergartens in eleven European cities: Statistical analysis of the data. *Atmospheric Environment* 45, 3676–3684. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.04.037>
- González-Martín, J., Kraakman, N.J.R., Pérez, C., Lebrero, R., Muñoz, R., 2021. A state-of-the-art review on indoor air pollution and strategies for indoor air pollution control. *Chemosphere* 262, 128376. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128376>
- Harrison, R.M., Smith, D., Luhana, L., 1996. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, UK. *Environmental science & technology* 30, 825–832.
- Henry, R.C., Lewis, C.W., Hopke, P.K., Williamson, H.J., 1984. Review of receptor model fundamentals. *Atmospheric Environment* (1967) 18, 1507–1515. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(84\)90375-5](https://doi.org/10.1016/0004-6981(84)90375-5)
- HESE, 2006. Health Effects of School Environment (HESE). Final Scientific Report. Siena.
- Hu, D., Tobon, Y., Agostini, A., Grosselin, B., Chen, Y., Robin, C., Yahyaoui, A., Colin, P., Mellouki, A., Daële, V., 2022. Diurnal variation and potential sources of indoor formaldehyde at elementary school, high school and university in the Centre Val de Loire region of France. *Science of The Total Environment* 811, 152271. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152271>
- IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 2012. Benzene. *Chemical Agents and Related Occupations*.
- IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 2010. Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures. *IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans* 92, 1.
- International Agency for Research on Cancer, 2011. IARC: Outdoor air pollution a leading environmental cause of cancer deaths. International Agency for Research on Cancer.
- International Agency for Research on Cancer, 2006. Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxypropan-2-ol, in: Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-Tert-Butoxypropan-2-ol. pp. 478–478.
- Jang, E., Alam, M.S., Harrison, R.M., 2013. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air using positive matrix factorization and spatial distribution analysis. *Atmospheric Environment* 79, 271–285.
- Jasmina Knežević, Jović, B., Marić-Tanasković, M., Ljubičić, A., Stamenković, D., Veljković, N., Dimić, B., 2022. Godišnji izveštaj o stanju kvaliteta vazduha u Republici Srbiji za 2021. godinu (No. ISSN 2334-8763).

- Jovanović, M., Vučićević, B., Turanjanin, V., Živković, M., Spasojević, V., 2014. Investigation of indoor and outdoor air quality of the classrooms at a school in Serbia. *Energy* 77, 42–48. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.03.080>
- Jovanović, M.P., Vučićević, B.S., Turanjanin, V.M., Živković, M.M., Stefanović, S.P., 2013. Indoor pollution investigation in primary school classrooms. *Termotehnika* 39, 75–83.
- Jovanovic, R., Zivkovic, M., 2020. Probabilistic Simulation of Incremental Lifetime Cancer Risk of Children and Adults Exposed to the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons–PAHs in Primary School Environment in Serbia, Model Development and Validation. Presented at the Computational and Experimental Approaches in Materials Science and Engineering: Proceedings of the International Conference of Experimental and Numerical Investigations and New Technologies, CNNTech 2019, Springer, pp. 203–220.
- Jung, C.-R., Nishihama, Y., Nakayama, S.F., Tamura, K., Isobe, T., Michikawa, T., Iwai-Shimada, M., Kobayashi, Y., Sekiyama, M., Taniguchi, Y., Yamazaki, S., 2021. Indoor air quality of 5,000 households and its determinants. Part B: Volatile organic compounds and inorganic gaseous pollutants in the Japan Environment and Children's study. *Environmental Research* 197, 111135. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111135>
- Kalimeri, K.K., Saraga, D.E., Lazaridis, V.D., Legkas, N.A., Missia, D.A., Tolis, E.I., Bartzis, J.G., 2016. Indoor air quality investigation of the school environment and estimated health risks: Two-season measurements in primary schools in Kozani, Greece. *Atmospheric Pollution Research* 7, 1128–1142. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2016.07.002>
- Katsoyiannis, A., Breivik, K., 2014. Model-based evaluation of the use of polycyclic aromatic hydrocarbons molecular diagnostic ratios as a source identification tool. *Environmental pollution* 184, 488–494.
- Khalili, N.R., Scheff, P.A., Holsen, T.M., 1995. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and, gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmospheric environment* 29, 533–542.
- Kim, J.-L., Elfman, L., Mi, Y., Wieslander, G., Smedje, G., Norbäck, D., 2007. Indoor molds, bacteria, microbial volatile organic compounds and plasticizers in schools: associations with asthma and respiratory symptoms in pupils. *Indoor air* 17, 153–163.
- Kim, K.-H., Jahan, S.A., Kabir, E., Brown, R.J.C., 2013. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environment International* 60, 71–80. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.07.019>
- Kim, K.-H., Kabir, E., Kabir, S., 2015. A review on the human health impact of airborne particulate matter. *Environment International* 74, 136–143. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.005>
- Kovačević, R., Tasic, V., Živković, M., Živković, N., Dordevic, A., Manojlović, D.D., Jovasevic-Stojanovic, M., 2015. Mass Concentrations and Indoor-Outdoor Relationships of Pm in Selected Educational Buildings in Nis, Serbia. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly/CICEQ* 21, 149–157.
- Krugly, E., Martuzevicius, D., Sidaraviciute, R., Ciuzas, D., Prasauskas, T., Kauneliene, V., Stasiulaitiene, I., Kliucininkas, L., 2014. Characterization of particulate and vapor phase polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor air of primary schools. *Atmospheric environment* 82, 298–306.
- Larsen, R.K., Baker, J.E., 2003. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: a comparison of three methods. *Environmental science & technology* 37, 1873–1881.
- Lazović, I., Jovašević-Stojanović, M., Živković, M.M., Tasic, V., Stevanović, Ž.M., 2015. PM and CO₂ variability and relationship in different school environments. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly/CICEQ* 21, 179–187.

- Lazović, I., Turanjanin, V., Vučićević, B.S., Jovanović, M.P., Jovanović, R.D., 2022. Influence of the building energy efficiency on indoor air temperature: The case of a typical school classroom in Serbia. *Thermal Science* 26, 3605–3618.
- Lazović, I.M., Stevanović, Ž.M., Jovašević-Stojanović, M.V., Živković, M.M., Banjac, M.J., 2016. Impact of CO₂ concentration on indoor air quality and correlation with relative humidity and indoor air temperature in school buildings in Serbia. *Thermal Science* 20, 297–307.
- Li, Z., Wen, Q., Zhang, R., 2017. Sources, health effects and control strategies of indoor fine particulate matter (PM_{2.5}): A review. *Science of The Total Environment* 586, 610–622. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.029>
- Liaud, C., Dintzer, T., Tschamber, V., Trouve, G., Calvé, S.L., 2014. Particle-bound PAHs quantification using a 3-stages cascade impactor in French indoor environments. *Environmental Pollution* 195, 64–72. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.08.007>
- Lin, T., Hu, L., Guo, Z., Zhang, G., Yang, Z., 2013. Deposition fluxes and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Yangtze River estuarine-inner shelf in the East China Sea. *Global biogeochemical cycles* 27, 77–87.
- Liu, C., Miao, X., Li, J., 2019. Outdoor formaldehyde matters and substantially impacts indoor formaldehyde concentrations. *Building and Environment* 158, 145–150. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2019.05.007>
- Liu, Y., Gao, Y., Yu, N., Zhang, C., Wang, S., Ma, L., Zhao, J., Lohmann, R., 2015. Particulate matter, gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an urban traffic tunnel of China: Emission from on-road vehicles and gas-particle partitioning. *Chemosphere* 134, 52–59. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.065>
- Lucialli, P., Marinello, S., Pollini, E., Scaringi, M., Sajani, S.Z., Marchesi, S., Cori, L., 2020. Indoor and outdoor concentrations of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene in some Italian schools evaluation of areas with different air pollution. *Atmospheric Pollution Research* 11, 1998–2010. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2020.08.007>
- Madureira, J., Paciência, I., Pereira, C., Teixeira, J.P., Fernandes, E. de O., 2016. Indoor air quality in Portuguese schools: levels and sources of pollutants. *Indoor air* 26, 526–537.
- Madureira, J., Paciência, I., Rufo, J., Ramos, E., Barros, H., Teixeira, J.P., de Oliveira Fernandes, E., 2015. Indoor air quality in schools and its relationship with children's respiratory symptoms. *Atmospheric Environment* 118, 145–156.
- Madureira, J., Paciência, I., Stranger, M., Ventura, G., Oliveira de Fernandes, E., 2012. Field study on schoolchildren's exposure to indoor air in Porto, Portugal-Preliminary results. Presented at the Proceedings of Healthy Buildings, pp. 1500–1508.
- Mainka, A., Brągoszewska, E., Kozielska, B., Pastuszka, J.S., Zajusz-Zubek, E., 2015. Indoor air quality in urban nursery schools in Gliwice, Poland: Analysis of the case study. *Atmospheric Pollution Research* 6, 1098–1104.
- Maliszewska-Kordybach, B., 1999. Sources, concentrations, fate and effects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the environment. Part A: PAHs in air. *Polish journal of environmental studies* 8, 131–136.
- Manić, V., Manić, G., Radojković, B., Vučić, D., Nikezić, D., Krstić, D., 2019. Measurement of radon concentration in kindergartens and schools in Niš, Serbia. *Facta universitatis-series: Physics, Chemistry and Technology* 17, 191–197.
- Mari, M., Harrison, R.M., Schuhmacher, M., Domingo, J.L., Pongpiachan, S., 2010. Inferences over the sources and processes affecting polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere derived from measured data. *Science of the total environment* 408, 2387–2393.
- Masih, J., Masih, A., Kulshrestha, A., Singhvi, R., Taneja, A., 2010. Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor atmosphere in the North central part of India. *Journal of hazardous materials* 177, 190–198.

- Matic, B., Rakic, U., Jovanovic, V., Dejanovic, S., Djonovic, N., 2017. Key factors determining indoor air PM concentrations in naturally ventilated primary schools in Belgrade, Serbia. *Slovenian Journal of Public Health* 56, 227–235.
- Matić, B.I., Dejanović, S.M., Jovanović, D.D., 2021. Monitoring of urban ambient air quality at locations of preschool and school facilities in Serbia. *Tehnika* 76, 673–679.
- Matić-Savičević, B., 2018. Prediktori respiratornog zdravlja učenika osnovnih škola (Phd thesis). Kragujevac, Kragujevac.
- Maugeri, F.S., 2007. Instruction manual for radiello sampler. Available online: Website <http://www.radiello.com>.
- Mejía, J.F., Choy, S.L., Mengersen, K., Morawska, L., 2011. Methodology for assessing exposure and impacts of air pollutants in school children: Data collection, analysis and health effects – A literature review. *Atmospheric Environment* 45, 813–823. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.11.009>
- Mishra, N., Ayoko, G.A., Morawska, L., 2016. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban environment: Occurrence, toxicity and source apportionment. *Environmental Pollution* 208, 110–117.
- Mishra, N., Bartsch, J., Ayoko, G.A., Salthammer, T., Morawska, L., 2015. Volatile organic compounds: characteristics, distribution and sources in urban schools. *Atmospheric Environment* 106, 485–491.
- Mohammed, M.O.A., Song, W., Ma, Y., Liu, L., Ma, W., Li, W.-L., Li, Y.-F., Wang, F., Qi, M., Lv, N., Wang, D., Khan, A.U., 2016. Distribution patterns, infiltration and health risk assessment of PM_{2.5}-bound PAHs in indoor and outdoor air in cold zone. *Chemosphere* 155, 70–85. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.04.023>
- Morawska, L., Ayoko, G.A., Bae, G.N., Buonanno, G., Chao, C.Y.H., Clifford, S., Fu, S.C., Hänninen, O., He, C., Isaxon, C., Mazaheri, M., Salthammer, T., Waring, M.S., Wierzbicka, A., 2017. Airborne particles in indoor environment of homes, schools, offices and aged care facilities: The main routes of exposure. *Environment International* 108, 75–83. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.07.025>
- Nisbet, I.C.T., LaGoy, P.K., 1992. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 16, 290–300. [https://doi.org/10.1016/0273-2300\(92\)90009-X](https://doi.org/10.1016/0273-2300(92)90009-X)
- Oliveira, M., Slezakova, K., Delerue-Matos, C., do Carmo Pereira, M., Morais, S., 2017. Assessment of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in preschool children: Levels and impact of preschool indoor air on excretion of main urinary monohydroxyl metabolites. *Journal of hazardous materials* 322, 357–369.
- Oliveira, M., Slezakova, K., Delerue-Matos, C., do Carmo Pereira, M., Morais, S., 2016. Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor air of preschool environments (3–5 years old children). *Environmental Pollution* 208, 382–394.
- Oliveira, M., Slezakova, K., Delerue-Matos, C., Pereira, M., Morais, S., 2015. Polycyclic aromatic hydrocarbons: levels and phase distributions in preschool microenvironment. *Indoor air* 25, 557–568.
- Oliveira, M., Slezakova, K., Delerue-Matos, C., Pereira, M.C., Morais, S., 2019. Children environmental exposure to particulate matter and polycyclic aromatic hydrocarbons and biomonitoring in school environments: A review on indoor and outdoor exposure levels, major sources and health impacts. *Environment International* 124, 180–204. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.12.052>
- Osborne, S., Uche, O., Mitsakou, C., Exley, K., Dimitroulopoulou, S., 2021. Air quality around schools: Part I-A comprehensive literature review across high-income countries. *Environmental Research* 196, 110817.

- Paatero, P., Hopke, P.K., Begum, B.A., Biswas, S.K., 2005. A graphical diagnostic method for assessing the rotation in factor analytical models of atmospheric pollution. *Atmospheric Environment* 39, 193–201.
- Park, S.-U., Kim, J.-G., Jeong, M.-J., Song, B.-J., 2011. Source identification of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in industrial complex using diagnostic ratios and multivariate factor analysis. *Archives of environmental contamination and toxicology* 60, 576–589.
- PC, 2013. Уредба о условима за мониторинг и захтевима квалитета ваздуха.
- Pegas, P., Alves, C., Evtyugina, M., Nunes, T., Cerqueira, M., Franchi, M., Pio, C., Almeida, S., Verde, S.C., Freitas, M., 2011. Seasonal evaluation of outdoor/indoor air quality in primary schools in Lisbon. *Journal of Environmental Monitoring* 13, 657–667.
- Pegas, P., Nunes, T., Alves, C., Silva, J., Vieira, S., Caseiro, A., Pio, C., 2012. Indoor and outdoor characterisation of organic and inorganic compounds in city centre and suburban elementary schools of Aveiro, Portugal. *Atmospheric Environment* 55, 80–89.
- Pekey, H., Arslanbaş, D., 2008. The relationship between indoor, outdoor and personal VOC concentrations in homes, offices and schools in the metropolitan region of Kocaeli, Turkey. *Water, air, and soil pollution* 191, 113–129.
- Ravindra, K., Sokhi, R., Van Grieken, R., 2008a. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric environment* 42, 2895–2921.
- Ravindra, K., Wauters, E., Grieken, R.V., 2008b. Variation in particulate PAHs levels and their relation with the transboundary movement of the air masses. *Science of The Total Environment* 396, 100–110. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.02.018>
- Rivas, I., Viana, M., Moreno, T., Pandolfi, M., Amato, F., Reche, C., Bouso, L., Álvarez-Pedrerol, M., Alastuey, A., Sunyer, J., Querol, X., 2014. Child exposure to indoor and outdoor air pollutants in schools in Barcelona, Spain. *Environment International* 69, 200–212. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.04.009>
- Roda, C., Barral, S., Ravelomanantsoa, H., Dusséaux, M., Tribout, M., Le Moullec, Y., Momas, I., 2011. Assessment of indoor environment in Paris child day care centers. *Environmental Research* 111, 1010–1017.
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R., 1993. Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environmental science & technology* 27, 636–651.
- Romagnoli, P., Balducci, C., Perilli, M., Gherardi, M., Gordiani, A., Gariazzo, C., Gatto, M., Cecinato, A., 2014. Indoor PAHs at schools, homes and offices in Rome, Italy. *Atmospheric Environment* 92, 51–59.
- Rösch, C., Kohajda, T., Röder, S., Bergen, M. von, Schlink, U., 2014. Relationship between sources and patterns of VOCs in indoor air. *Atmospheric Pollution Research* 5, 129–137. <https://doi.org/10.5094/APR.2014.016>
- Ruiz-Jimenez, J., Heiskanen, I., Tanskanen, V., Hartonen, K., Riekkola, M.-L., 2022. Analysis of indoor air emissions: From building materials to biogenic and anthropogenic activities. *Journal of Chromatography Open* 2, 100041. <https://doi.org/10.1016/j.jcoa.2022.100041>
- Sadrizadeh, S., Yao, R., Yuan, F., Awbi, H., Bahnfleth, W., Bi, Y., Cao, G., Croitoru, C., de Dear, R., Haghighat, F., 2022. Indoor air quality and health in schools: A critical review for developing the roadmap for the future school environment. *Journal of Building Engineering* 104908.
- Sakamoto, T., Doi, S., Torii, S., 1999. Effects of formaldehyde, as an indoor air pollutant, on the airway. *Allergology International* 48, 151–160. <https://doi.org/10.1046/j.1440-1592.1999.00131.x>
- Salonen, H., Salthammer, T., Morawska, L., 2019. Human exposure to NO₂ in school and office indoor environments. *Environment International* 130, 104887. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.05.081>

- Salonen, H., Salthammer, T., Morawska, L., 2018. Human exposure to ozone in school and office indoor environments. *Environment International* 119, 503–514. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.07.012>
- Salthammer, T., Uhde, E., Schripp, T., Schieweck, A., Morawska, L., Mazaheri, M., Clifford, S., He, C., Buonanno, G., Querol, X., 2016. Children's well-being at schools: Impact of climatic conditions and air pollution. *Environment international* 94, 196–210.
- Shrubsole, C., Dimitroulopoulou, S., Foxall, K., Gadeberg, B., Doutsis, A., 2019. IAQ guidelines for selected volatile organic compounds (VOCs) in the UK. *Building and Environment* 165, 106382. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2019.106382>
- Sicard, P., Agathokleous, E., Anenberg, S.C., Marco, A.D., Paoletti, E., Calatayud, V., 2023. Trends in urban air pollution over the last two decades: A global perspective. *Science of The Total Environment* 858, 160064. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160064>
- Škrbić, B., Đurišić-Mladenović, N., Živančev, J., Tadić, Đ., 2019. Seasonal occurrence and cancer risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in street dust from the Novi Sad city, Serbia. *Science of The Total Environment* 647, 191–203. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.442>
- Škrbić, B.D., Buljovčić, M., Jovanović, G., Antić, I., 2018. Seasonal, spatial variations and risk assessment of heavy elements in street dust from Novi Sad, Serbia. *Chemosphere* 205, 452–462. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.124>
- Škrbić, B.D., Marinković, V., 2019. Occurrence, seasonal variety of organochlorine compounds in street dust of Novi Sad, Serbia, and its implication for risk assessment. *Science of The Total Environment* 662, 895–902. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.133>
- Smedje, G., Norbäck, D., 2001. Incidence of asthma diagnosis and self-reported allergy in relation to the school environment—a four-year follow-up study in schoolchildren. *The International Journal of Tuberculosis and Lung Disease* 5, 1059–1066.
- Sofowote, U.M., Allan, L.M., McCarry, B.E., 2010. Evaluation of PAH diagnostic ratios as source apportionment tools for air particulates collected in an urban-industrial environment. *Journal of Environmental Monitoring* 12, 417–424.
- Sofuoglu, S.C., Aslan, G., Inal, F., Sofuoglu, A., 2011. An assessment of indoor air concentrations and health risks of volatile organic compounds in three primary schools. *International journal of hygiene and environmental health* 214, 36–46.
- Stajic, J.M., Milenkovic, B., Pucarevic, M., Stojic, N., Vasiljevic, I., Nikezic, D., 2016. Exposure of school children to polycyclic aromatic hydrocarbons, heavy metals and radionuclides in the urban soil of Kragujevac city, Central Serbia. *Chemosphere* 146, 68–74. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.006>
- Stenson, C., Wheeler, A.J., Carver, A., Donaire-Gonzalez, D., Alvarado-Molina, M., Nieuwenhuijsen, M., Tham, R., 2021. The impact of Traffic-Related air pollution on child and adolescent academic Performance: A systematic review. *Environment International* 155, 106696.
- Stranger, M., Potgieter-Vermaak, S., Van Grieken, R., 2008. Characterization of indoor air quality in primary schools in Antwerp, Belgium. *Indoor air* 18, 454–463.
- Thevenet, F., Verrielle, M., Harb, P., Thlajeh, S., Brun, R., Nicolas, M., Angulo-Milhem, S., 2021. The indoor fate of terpenes: Quantification of the limonene uptake by materials. *Building and Environment* 188, 107433. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2020.107433>
- Tobiszewski, M., Namieśnik, J., 2012. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental pollution* 162, 110–119.
- Torre, G.L., Vitello, T., Cocchiara, R.A., Rocca, C.D., 2023. Relationship between formaldehyde exposure, respiratory irritant effects and cancers: a review of reviews. *Public Health* 218, 186–196. <https://doi.org/10.1016/j.puhe.2023.03.009>
- Turanjanin, V., Vučićević, B., Jovanović, M., Mirkov, N., Lazović, I., 2014. Indoor CO₂ measurements in Serbian schools and ventilation rate calculation. *Energy* 77, 290–296. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.10.028>

- UNION, P., 2008. Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe. Official Journal of the European Union.
- USEPA, M., 2005. Guidelines for carcinogen risk assessment. Presented at the Risk Assessment Forum US Environmental Protection Agency, Washington, DC EPA/630/P-03 F.
- Verrielle, M., Schoemaeker, C., Hanoune, B., Leclerc, N., Germain, S., Gaudion, V., Locoge, N., 2016. The MERMAID study: indoor and outdoor average pollutant concentrations in 10 low-energy school buildings in France. *Indoor Air* 26, 702–713.
- Villanueva, F., Tapia, A., Colmenar, I., Albaladejo, J., Cabañas, B., Martínez, E., 2015. Aldehyde measurements in indoor and outdoor environments in Central-Southern Spain. *Current air quality issues*.
- Villanueva, F., Tapia, A., Lara, S., Amo-Salas, M., 2018. Indoor and outdoor air concentrations of volatile organic compounds and NO₂ in schools of urban, industrial and rural areas in Central-Southern Spain. *Science of the Total Environment* 622, 222–235.
- Vučičević, B.S., Turanjanin, V.M., Jovanović, M.P., Mirkov, N.S., Lazović, I.M., 2014. Ventilation rate in schools in Serbia. *Termotehnika* 40, 11–17.
- Wolkoff, P., 2020. Indoor air chemistry: Terpene reaction products and airway effects. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 225, 113439. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2019.113439>
- World Health Organization, 2021a. WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide: executive summary.
- World Health Organization, 2021b. Literature review on chemical pollutants in indoor air in public settings for children and overview of their health effects with a focus on schools, kindergartens and day-care centres: supplementary publication to the screening tool for assessment of health risks from combined exposure to multiple chemicals in indoor air in public settings for children.
- World Health Organization, 2010. WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants. World Health Organization. Regional Office for Europe.
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., Sylvestre, S., 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic geochemistry* 33, 489–515.
- Zhang, J., Li, R., Zhang, X., Bai, Y., Cao, P., Hua, P., 2019. Vehicular contribution of PAHs in size dependent road dust: a source apportionment by PCA-MLR, PMF, and Unmix receptor models. *Science of the Total Environment* 649, 1314–1322.
- Zhang, S., Zhang, W., Wang, K., Shen, Y., Hu, L., Wang, X., 2009. Concentration, distribution and source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in the southeast suburb of Beijing, China. *Environmental monitoring and assessment* 151, 197–207.
- Živković, M., Jovašević-Stojanović, M., Cvetković, A., Jovanović, R., Manojlović, D., 2022. Characterisation of fine particulate matter level, content and sources of a kindergarten microenvironment in Belgrade city center. *Thermal Science* 220–220.
- Živković, M., Jovašević-Stojanović, M., Cvetković, A., Lazović, I., Tasić, V., Stevanović, Ž., Gržetić, I., 2015. PAHs levels in gas and particle-bound phase in schools at different locations in Serbia. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly* 21, 159–167.
- Žunić, Z.S., Bossew, P., Bochicchio, F., Veselinovic, N., Carpentieri, C., Venoso, G., Antignani, S., Simovic, R., Čurguz, Z., Udovicic, V., Stojanovska, Z., Tollefsen, T., 2017. The relation between radon in schools and in dwellings: A case study in a rural region of Southern Serbia. *Journal of Environmental Radioactivity* 167, 188–200. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2016.11.024>
- Žunić, Z.S., Bossew, P., Veselinović, N., Bochicchio, F., Carelli, V., Vaupotič, J., Čuknić, O., Simović, R., Vojinović, Z., Kisić, D., 2010. The indoor radon survey in Serbian schools: can it reflect also the general population exposure? *Nukleonika* 55, 419–427.

Zunic, Z.S., Carpentieri, C., Stojanovska, Z., Antignani, S., Veselinovic, N., Tollefsen, T., Carelli, V., Cordedda, C., Cuknic, O., Filipovic, J., 2013. Some results of a radon survey in 207 Serbian schools. *Romanian Journal of Physics* 58, S320–S327.

7.PRILOG

Bibliografski podaci

Marija (Miodrag) Živković rođena je 8.9.1985. u Zaječaru gde je završila osnovnu školu i gimnaziju. Na Hemijski fakultet Univerziteta u Beogradu upisala se 2005., a diplomirala 2010. godine na Katedri za primenjenu hemiju, na temu *Organsko-geohemijske karakteristike tečnih proizvoda pirolize sa i bez katalizatora kerogena tipa II/III (Valjevsko-mionički basen)* sa ocenom 10. Prosečna ocena tokom osnovnih studija joj je bila 8,91. Doktorske studije na Katedri za primenjenu hemiju Hemijskog fakulteta upisala je 2010. godine ispunivši sve tada propisane zahteve i uslove.

Od 1.11.2010. godine do sada radi u Institutu za nuklearne nauke Vinča, prvo u Laboratoriji za termotehniku i energetiku, kao istraživač-saradnik, a od 1.11.2021. u Laboratoriji za fizičku hemiju, kao stručni-savetnik. U okviru Laboratorije za termotehniku i energetiku INN Vinča, od 2012. do 2022. godine bila je zamenik rukovodioca akreditovane laboratorije za karakterizaciju čvrstog goriva. Od prijema u radni odnos, angažovana je u radu na nacionalnom i više međunarodnih projekata koji su vezani za aerozagađenje. Do sada je objavila više autorskih i koautorskih naučnih radova, pri čemu su iz doktorske disertacije proistekla su tri rada koja su objavljena u časopisima kategorije M21 i tri saopštenja štampana u celini na međunarodnom skupu.

Naučni radovi u kojima su publikovani rezultati iz doktorske disertacije:

Radovi u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21)

1. Jovanović M., Vučićević B., Turanjanin V., **Živković M.**, Spasojević V. (2014). Investigation of indoor and outdoor air quality of the classrooms at a school in Serbia, Energy, 77, pp. 42-48, doi.org/10.1016/j.energy.2014.03.080

Radovi u međunarodnom časopisu (M23)

1. **Živković M.**, Jovašević-Stojanović M., Cvetković A., Lazović I., Tasić V., Stevanović Ž., Grčetić I. (2014). PAHs levels in gas and particle-bound phases in schools in Serbia, Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly, 21, (1-2), pp. 159-167, doi:10.2298/CICEQ140206016Z
2. **Živković M.**, Jovašević-Stojanović M., Cvetković A., Jovanovic R., Manojlović D., (2022). Characterisation of fine particulate matter level, content and sources of a kindergarten microenvironment in Belgrade city center, Thermal Science, DOI:10.2298/TSCI220831220Z

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini (M33)

1. **Živković M.**, Tasić V., Jovašević-Stojanović M., Kovačević R., Lazović I. (2013). PM levels in selected urban microenvironments near the Copper smelter complex, Bor, Serbia, Conference of the International Society of Environmental Epidemiology (ISEE), the International Society of Exposure Science (ISES), and the International Society of Indoor Air Quality and Climate (ISIAQ), August 19–23, Basel, Switzerland, Environ Health Perspect, <http://dx.doi.org/10.1289/ehp.ehbasel13>.
2. **Živković M.**, Jovašević-Stojanović M., Cvetković A., Tasić V., Lazović I., Stevanović Ž., Grčetić I. (2013) Comparation of PAHs levels in gas and particle-bound phases in

schools at different locations, 4th WEBIOPATR, Particulate Matter: Research and Management, Belgrade, Serbia, October 2-4, pp 91-96, ISBN: 868306940-0

3. Tasić V., **Živković M.**, Lazović I., Brdarić D., Capak K., Barišin A., Jovašević-Stojanović M. (2015) Measurement of gas pollutants in the Serbian and Croatian schools, 47th International October Conference on Mining and Metallurgy – IOC 47, Mining and Metallurgy Institute Bor and Technical Facility Bor, Serbia, pp. 439 - 444, isbn: 978-86-7827-047-5

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Марија Живковић

Број индекса ДХ 05/2010

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом **„Садржај и састав унутрашњег и спољашњег аерозагађења у школским срединама у Србији“**

резултат сопственог истраживачког рада;

да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;

да су резултати коректно наведени и

да нисам кршила ауторска права и користила интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора	Марија Живковић
Број индекса	ДХ 05/2010
Студијски програм	Доктор хемијских наука
Наслов рада	„Садржај и састав унутрашњег и спољашњег аерозагађења у школским срединама у Србији“
Ментори	др Драган Манојловић, редовни професор Хемијског факултета, Универзитета у Београду др Милена Јовашевић-Стојановић, научни саветник у пензији

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предала ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива 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 аутора

У Београду, _____

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

„Садржај и састав унутрашњег и спољашњег аерозагађења у школским срединама у Србији“

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предала сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучила.

1. Ауторство (CC BY)

2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
--

3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)

5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)

6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

Потпис аутора

У Београду, _____
