



**Анализа тешких метала (Pb, Cd, Ni) у суспендованим
честицама ПМ₁₀ коришћењем технике ICP –OES и њихово
екотоксиколошко дејство на локалитету РТ „Зајача“**

-мастер рад-

Студент/кандидат:

Проле Божидарка з05/2016

Ментор:

Проф. др Драган М. Марковић

Београд, 2018

Садржај

| | |
|--|----|
| Увод..... | 3 |
| Циљ рада..... | 5 |
| Предмет рада..... | 6 |
| 1. Приказ технике ICP – OES – концепти, инструментација..... | 7 |
| 1.1 Елементарна анализа у атомској спектрометрији..... | 7 |
| 1.2 Генералне карактеристике ICP – OES инструмента..... | 9 |
| 1.3 Инструментаризација ICP-OES-а..... | 14 |
| 1.4 Могуће интерференце (сметње) при анализи и спектралне корекције..... | 28 |
| 2. Тешки метали, аерозагађење, атмосферске честице ПМ ₁₀ | 33 |
| 2.1 Тешки метали и ПМ честице..... | 37 |
| 3. Суспендовани ПМ ₁₀ у атмосфери на локалитету РТ „Зајача“ и тешки метали у периоду од 2012. - 2015. године..... | 39 |
| 3.1 Локалитет РТ „Зајача“..... | 39 |
| 3.2 Поступци одређивања садржаја Pb, Cd, и Ni у суспендованим ПМ ₁₀ честицама и припрема узорка за анализу..... | 40 |
| 3.3 Анализа узорка на ICP-OES-у Optima 7000..... | 41 |
| 3.4 Добијени резултати и статистичка обрада свих података тешких метала са локалитета РТ „Зајача“ у периоду 2012-2015. године..... | 42 |
| 4. Приказ дијаграма резултата за 2012. годину тешких метала (Pb, Cd и Ni) у ваздуху на локалитету РТ „Зајача“..... | 43 |
| 4.1 Приказ дијаграма резултата за 2013. годину тешких метала (Pb, Cd и Ni) у РТ „Зајача“.. | 46 |
| 4.2 Приказ дијаграма резултата за 2014. годину тешких метала (Pb, Cd и Ni) у РТ „Зајача“.. | 49 |
| 4.3 Приказ дијаграма резултата за 2015. годину тешких метала (Pb, Cd и Ni) у РТ „Зајача“.. | 52 |
| 4.4 Приказ упоредних резултата тешких метала (Pb, Cd и Ni) на локалитету РТ „Зајача" у периоду од 2012 -2015. године..... | 55 |
| 4.5 Дискусија упоредних дијаграма и појединачних графика..... | 56 |
| 5. Тешки метали (Pb, Cd и Ni) у суспендованим ПМ честицама и њихово екотоксиколошко дејство..... | 57 |
| 5.1 Појам екотоксикологије и извори токсиканата..... | 57 |
| 5.2 Токсикокинетика и токсикодинамика - односи одговор и доза..... | 58 |
| 5.3 Токсично деловање тешких метала (Pb, Cd и Ni) на живе организме и хуману популацију..... | 60 |
| 5.4 Деловање олова (Pb) на хуману популацију..... | 61 |
| 5.5 Деловање кадмијума (Cd) на хуману популацију..... | 62 |
| 5.6 Деловање никла (Ni) на хуману популацију..... | 66 |
| Закључак..... | 67 |
| Литература..... | 69 |

КОМИСИЈА ЗА ОЦЕНУ И ЈАВНУ ОДБРАНУ МАСТЕР РАДА

МЕНТОР:

- **др Драган М. Марковић**, редовни професор, Факултет за примењену екологију Футура, Универзитет Сингидунум Београд

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ:

- **др Ивана Јелић**, доцент, Факултет за примењену екологију Футура, Универзитет Сингидунум Београд

ДАТУМ ЈАВНЕ ОДБРАНЕ МАСТЕР РАДА:_____.

Увод

Тешки метали представљају честе загађиваче животне средине. Они се могу наћи у сваком екосистему, у земљишту, акватичном па чак и у атмосфери. У односу на остале екосистеме, у атмосфери се налази релативно мали број живих организама. Ипак, атмосфера представља заштитни омотач планете Земље, те стога је њена сврха неупитна. Осим тога, састав атмосфере је веома интересантан. Она се налази у гасовитом облику, састављена из слојева гасова, а осим азота као најзаступљенијег гаса, атмосфера је богата кисеоником, који омогућава процес дисања код живих организама на Земљи. Осим наведених, атмосфера у свом саставу има и угљен – диоксида, неких племенитих гасова и сл. Али са порастом индустријализације и броја људи на планети, у атмосфери се могу наћи и нека друга једињења која су продукт антропогених активности и то су тзв. полутанти или загађивачи. Међу њима су и тешки метали. Они по свом саставу имају запреминску масу већу од 5kg/dm^3 . То су вискотокична једињења која се задржавају дужи у организму и имају својство акумулације, специфично уколико постоји афинитет за неки систем органа (скелетни, нервни, дигестивни, уринарни и сл). Веома лако доспевају у ланац исхране где дод да долази до њихове биоакумулације и биомагнификације(унос токсиканата храном).

У ваздуху тешки метали се налазе у облику аеросоли често адсорбовани за неку активну површину. Најчешћа детекција тешких метала у атмосфери је преко ПМ честица. Оне су саставни део загађења атмосфере а њихова величина варира од крупних фракција (оком видљивих) до изузетно финих мањих од 2.5 микрона. Такође и њихов боравак у атмосфери зависи од величине честица. Оне могу бити продукт и природних феномена међутим најчешћа су последица људских активности. Долазе из индустријских погона, сагоревања фосилних горива, ложишта, цемента које производе велике количине прашине, рудника, топионица, каменолома. Код последње четири наведене чешће се срећемо са фракцијама које су крупније од 1 микрона па чак и до 2.5 микрона. Анализом ПМ честица можемо доћи до извесног податка о томе у којој се мери неки тешки метал налази у ваздуху. Иако нису концентрације тешких метала и ПМ увек пропорционални на неки начин су олакшали њихово праћење и анализу. Према постоји више начина да се анализирају тешки метали, у овом раду биће описана детекција тешких метала преко технике индуковане купловане плазме са оптичком емисионом спектрометријом или ICP –OES. Ова техника користи својство метала да након ексцитовања или побуђивања се враћају у основно, непобуђено стање они емитују фотоне. У ICP –OES-у се управо то дешава, долази до атомизације молекула који су као узорак унети у инструмент те се у делу са плазмом дешава након атомизације и јонизација атома гаса (аргона). Управо физичко –хемијска својства метала се користе као предност у овој техници ради боље детекције. У даљем току рада бавићемо се самом техником, али и практичном применом ове технике на конкретном локалитету, РТ „Зајача“ које је током више година имало високе емисије загађивача у ваздуху узроковани радом фабрике за прераду олова и антимона као и читавог индустријског комплекса у Зајачи. Испитивани су тешки метали (Pb, Cd и Ni) у суспендованим ПМ₁₀ честицама и њихово екоотоксколошко дејство (општи ефекти и својства као и динамички процеси) на људску популацију. Због еколошке хаварије на овом локалитету посебна пажња је посвећена и од стране државе и надлежних органа.

Циљ рада

Основни циљ рада јесте анализа тешких метала попут олова, кадмијума и никла у акредитованој лабораторији као један од круцијалних начина детекције ове групе елемената у животној средини конкретно на локалитету РТ „Зајача“ као и могућност теоријско-експерименталног истраживања тешких метала у оквиру Националне лабораторије за ваздух Агенције за заштиту животне средине као и значај екотоксиколошких параметара и саме токсичности тешких метала на хуману популацију и њихова својства.

Анализом као и методом којом ћемо се бавити током рада имају за циљ рашчлањивање целине на делове чијим посматрањем отривамо природу елемената и као и однос узрок – последица. Зато аналитичке методе у хемијским испитивањима анализирају елементе тако што користе својства тих елемената током анализе која им омогућавају одговарајући резултат. Дефинисањем основног циља развијамо методологију у оквиру рада која ће нам служити као средство у реализацији свих осталих важних сегмената који се тичу ове проблематике. Овај циљ је изведен обрадом и анализом стручне литературе и доступним подацима.

Предмет рада

Једно од најједноставнијих питања које аналитичар може да постави у вези хемијског састава неког узорка је: „ Који су елементи присутни у узорку и у којим концентрацијама“ ? С обзиром на то да постоје 92 природна елемента и милиони различитих молекула, разликовање међу елементима је много лакши задатак него разликовање међу молекулима. Ипак, елементарни састав неког узорка је важан део информације потребне за процену његових особина.

Метали представљају есенцијалне елементе за многобројне функције у екосистемима. Међутим, када помињемо тешке метале, зашто их називамо „тешким“? Зато што под тим подразумевамо метале чија је густина изнад 5 g/cm^3 . Неки од метала када се нађу у дефициту су веома штетни по екосистеме (Cu, Zn, Mn, Fe, Ni, Co i Mo), док други чак и у малим концентрацијама могу бити токсични и канцерогени по живи свет па њих називамо контаминентима, а међу њима су: Pb, Hg, Cd, As, Cr.

Да бисмо могли одредити који су тешки метали у питању, они морају проћи процес узорковања и анализе. Како би их детектовали у неком екосистему, морамо знати шта испитујемо и којим методама анализирамо концентрације елемената од значаја. Коришћењем принципа аналитичке хемије, у овом раду ћемо се одредити за инструменталне методе којима ћемо утврдити структуру и хемијски састав анализираниог елемента (у овом случају тешког метала). Инструменти на на веродостојан начин врше анализу, односно када бисмо фразеолошки дефинисали „разумевање целине након упознавања природе њених делова“. Управо је ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spectrometry) инструмент који користи индуквану купловану плазму са оптичком емисионом спектрометријом за детекцију елемената у траговима односно тешких метала у испитиваном узорку. Анализа тешких метала и њихова детекција представља структурни циљ овог истраживања без којег даља обрада и дискусија није могућа.

Што се тиче самог избора локалитета, еколошка оправданост је јасна. У питању је индустријски део рударско- топионичког локалитета Зајача. На самом локалитету налазила се фабрика за рециклажу акумулатора. Фабрика је више пута затварана у периоду од 2007. и 2008. године јер је уочен квар на филтерима за пречишћавање ваздуха. На основу узорака ваздуха утврдиће се концентрација емитованих тешких метала, са посебним освртом на олово, кадмијум и никл у периоду од 2012-2015 на локалитету РТ „Зајача“.

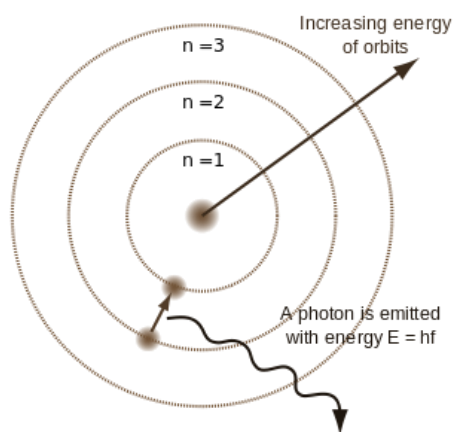
Са екоотоксиколошког аспекта, у раду ће ова целина заузимати главни функционални циљ и предмет истраживања. Свако токсично деловање Pb, Cd и Ni у суспендованим честицама ПМ₁₀, биће детаљно описано, њихова токсикодинамика и токсикокинетика, као групе високотоксичних метала и њихов утицај на хуману популацију.

1. Приказ технике ICP – OES – концепти, инструментација

1.1 Елементарна анализа у атомској спектроскопији

Најчешће коришћене технике за одређивање концентрација елемената у траговима у узорцима јесу базиране на атомској спектроскопији. Како нам и само име указује атомска спектроскопија имплицира да ове технике користе електромагнетно зрачење (светлост) која је апсорбована од или емитована из атома који се налазе у датом узорку. У принципу, коришћењем атомске спектроскопије, значајне квантитативне и квалитативне информације се могу одредити. Када помињемо квантитативну информацију (концентрације) оне су у корелацији са количином електромагнетног зрачења које је емитовано или апсорбовано док квалитативна информација (који су елементи / једињења присутна у узорку) су у релацији са таласним дужинама на којима је зрачење апсорбовано или емитовано.

Мерење апсорпције или емисије електромагнетног зрачења може бити лакше објашњено уколико нам је концепт природе атомског и јонског спектра јасан. Ако узмемо у обзир Боров модел атома који је приказан на *Слици 1*. као језгро окружено електронима који путују око језгра у орбиталама, онда добијамо слику грађе једног атома. Сваки атом има своје орбитале у којима је могуће да се по њима крећу електрони. Свака од тих орбитала има свој енергетски ниво. Што су електрони даљи од језгра, то им је већи енергетски ниво. Када су електрони неког атома у орбитали најближи језгру и имају најмањи енергетски ниво то је познато као **нулти енергетски ниво** или непобуђено стање. Када је енергија доведена атому резултат апсорпције електромагнетног зрачења или услед судара са неком другом честицом (електрон, атом, јон или молекул) деси се да је доведена енергија искоришћена као кинетичка енергија атома која даје убрзање атому или атом апсорбује енергију и постаје **побуђен**.



Слика 1. Боров модел атома

Извор: <https://www.emaze.com/@ALCWTIQZ/Bohrov-model-atoma>

Када атом постане побуђен, електрон тог атома је истиснут из свог основног стања и бива избачен у орбиталу даљу од језгра, на виши енергетски ниво. За такав атом кажемо да је у побуђеном стању. Атом је у том стању нестабилан и стога тежи да се врати у стабилнији облик тј. у нижи енергетски ниво губећи притом енергију или кроз сударање са другом честицом или емисијом електромагнетног зрачења односно емисијом фотона. Као резултат овог губитка енергије, електрон се враћа у орбиталу најближу језгру. Уколико је енергија апсорбована у атому довољно велика, електрон може бити у потпуности избачен из орбите атома, остављајући

позитивно наелектрисан јон. Енергија потребна за овакав процес, познат још и као јонизација зове се **јонизациони потенцијал** и разликује се за сваки елемент. Јони такође имају основно стање и побуђено стање кроз које они могу апсорбовати и емитовати енергију у истом процесу побуђивања и кретања електрона кроз нивое попут атома.

Веза између разлике енергија и таласних дужина могу бити изведени из Планкове једначине:

$$E = h \cdot \nu$$

Једначина бр.1 Планкова једначина

где је **E** познато као енергија фотона или разлика енергија између енергетских нивоа, **ν** је фреквенција зрачења, а **h** представља константу пропорционалности, односно Планкову константу.

Уколико заменимо **ν** са **c/λ** где је **c** брзина светлости а **λ** је таласна дужина, добија се

$$E = h \cdot c/\lambda$$

Једначина бр.2

Једначина бр.2 показује да су енергија и таласна дужина обрнуто пропорционалне стога уколико енергија расте, таласна дужина се смањује и обрнуто.

Сваки елемент има своје карактеристичне енергетске нивое стога и своје нивое апсорпције и емисије таласних дужина. Управо је ово један главних разлога зашто је употреба ове врсте инструменталне технике толико распрострањена.

Ултраљубичасти (UV) део је у распону од 160 – 800 nm електромагнетног спектра и представља најчешће коришћени део у аналитичкој атомској спектрометрији. Најважнији разлог зашто је у аналитичким техникама UV/видљиви спектар електромагнетног зрачења најчешће коришћен јер је прецизан, флексибилан и релативно повољан у односу на друге технике које користе друге опсеге попут гама спектрометрије, X зрака. Већина уређаја која се користе у UV/видљивом делу спектра попут фотомултипликатора и решетака су релативно повољне јер су најчешће коришћене у апликацијама великих запремина. Такође, UV/видљив спектар се налази у опсегу нејонизујућег зрачења у односу на рецимо, гама спектрометрију те су и сами трошкови који се односе на заштитну опрему и лиценцу за коришћење поменуте технике као и одлагање анализираних узорака смањене.

Што се тиче оптичке емисионе спектрометрије (OES), узорак је изложен високим температурама које не само да узрокују дисоцијацију на атоме него и узрокује значајан број колизионих побуђења (и јонизацију) атома у узорку. Када је атом или јон у побуђеном стању, они се могу спустити на ниже енергетске нивое док на тај начин емитују термалну или радијацијску енергију. У OES-у, интензитет зрачења емитованог на одређеним таласним дужинама је мерен и коришћен за одређивање концентрација елемента од значаја.

Једна од најважнијих предности овог типа емисионе спектрометрије су извори топлотне струје који могу да направе велики број различитих енергетских нивоа за различите елементе истовремено. Сви побуђени атоми и јони онда могу да емитују карактеристичне радијације приближно истовремено. Ово резултује у флексибилност бирања између различитих таласних

дужина за неки елемент и могућности да се изабере неколико различитих таласних дужина за одговарајући елемент као и могућност да се измери емисија различитих елемената. Међутим, мана оваквих могућности јесте што док број емисија таласних дужина расте, повећава се и број потенцијалних интерференци емисионих линија које се налазе превише близу да би се мериле одвојено.

Што се тиче атомизације и екситације (побуђивања) атома, уопштено говорећи, постоји три типа термалних извора коришћених у аналитичкој атомској спектрометрији за дисоцирање молекула узорака на слободне атоме: пламен, пећница или електрична пражњења (плазма). Прва три типа извора: пламен и пећнице могу да дисоцирају већину молекула у слободне атоме. Главни изузеци су ватростални карбиди и оксиди који могу да егзистирају као молекули на температурама од 3000-4000 К (Келвина). Електрична пражњења су трећи тип атомизације извора коришћених у аналитичкој оптичкој емисионој спектрометрији. У скорије време, уведен је тип пражњења назван плазма, који се користи као извор атомизације/ екситације извора у ОЕС-у.

Када помињемо стање плазме или плазматично стање, то представља сваки облик материје који садржи знатну фракцију (>1%) електрона и позитивних јона поред неутрона, радикала и атома. Две карактеристике плазме су да могу да спроведу струју и велики утицај магнетног поља. Електричне плазме које се користе за анализу на ОЕС-у су јонизован гас са великим степеном енергије. Обично је у питању инертни гас, иако се некад користи и реактиван гас, попут кисеоника. Овакви облици се често сматрају топлијим него они у пламеном или пећницама и стога не само да раздвајају на атоме скоро сваки тип молекула него и побуђују/ јонизују атоме за атомску и јонску емисију. Присутна плазма у аналитичкој оптичкој емисионој спектрометрији је аргон гас који је индуковано куплована плазма односно ICP. Управо због аргона, ICP може ефикасно генерисати појединачно напуњене јоне из елементарне врсте унутар самог узорка.

1.2 Генералне карактеристике ICP – OES инструмента

Када помињемо генералне карактеристике ICP – OES инструмента, мислимо на то како се индукована куплована плазма користи као извор за оптичку емисиону спектрометрију. Такође, могуће перформансе и карактеристике које се могу очекивати од ове технике су наведене као и улога ове технике и инструментације у модерној аналитици.

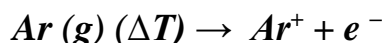
ICP – OES се грубо дели на два дела:

1. Део са плазмом
2. Део са оптичким спектрометром

Индукована куплована плазма

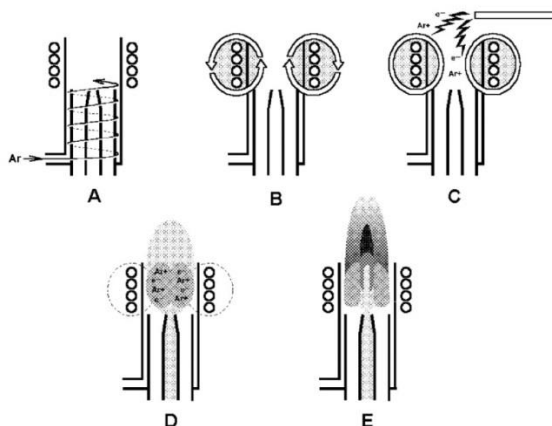
Аргон је усмерен кроз „бакљу“ (*енг. torch*) који се састоји од три концентричне цеви од кварца или неког другог погодног материјала. Бакарни навој окружује задњи део бакље и повезан је за радиофреквентни генератор (РФ). Када је РФ (у распону од 700-1500W) навучен на навој, наизменична струја се креће у оба правца унутар навоја или осцилира у стопи одговарајућој фреквенцији самог генератора. У већини случајева ICP – OES инструмента, ова фреквенција је или 27 или 40 MHz. Ова осцилација струје радио фреквенције унутар навоја узрокује радиофреквенцијско електрично и магнетно поље да се створи у области самог врха „бакље“. Када је бакља преплављена аргон гасом, ствара се варницење односно варница, која узрокује

појаву „откидања“ електрона од својих аргон атома. Ови електрони су затим ухваћени унутар магнетног поља и самим тим бивају убрзани. Додавајући енергију електронима коришћењем навоја у ту сврху се зове *индуковано купловање*. Овакви електрони који су са високим енергетским степеном у кретању се сударају са другим аргонским атомима, узоркујући још више „откидања“ електрона. Ова сударајућа (колизациона) јонизација аргонских атома се наставља у ланчаној реакцији, разбијајући гас у плазматично стање које се састоји атома аргона електрона и јона аргона формирајући тако оно што називамо индуковано куплованом плазма (ICP). Једна од главних принципа бакље је хемијска реакција која води до стварања јона аргона. Ова реакција се састоји од аргона (Ar) у гасном стању на великим температурама и додатне енергије:



Хемијска реакција бр1.

Ова основна реакција (хемијска реакција бр.1) ће довести до стварања плазме. Крајња комбинација плазме ће бити Ar^+ , e^- . Важно је разумети како се температуре распоређују унутар саме бакље. ICP бакља има обично различите делове различитих температура. „Најтоплији“ део је она тачка одакле је плазма емитована. Како се одаљавамо од те тачке, температура се смањује. ICP пражњење се приказује као веома интензивно, јарко бело у облику сузе. На *Слици 2*. приказан је пресек ICP бакље пражњења заједно са номенклатуром за различите делове плазме. У основи он је тороидалан, у облику „крофне“ јер поседује рупу унутар самог облика. И зато проток Небулизера који носи узорак заправо гура рупу кроз центар пражњења. Тело „крофне“ се зове индукциони регион (ИР) зато што се у том делу индукциона енергија трансферује са навоја у плазму. Ово је такође област где се већина беле светлости, звана аргонски континуум, емитује. Омогућавајући на тај начин узорку да се унесе у индукциони регион у центар плазме и даје заправо ICP техници разноликост аналитичких способности.



Слика2. Пресек ICP бакље и навоја са секвенцом „паљења“

Извор: Charles B. Boss and Kenneth J. Fredeen

На Слици 2. се у пољу **A** гас аргон се увлачи у бакљу; у пољу **B** се РФ струја ствара на намотају; у **C** пољу варница производи неке од слободних електрона у аргону; **D**- слободни електрони су убрзани од РФ поља стварајући даљу јонизацију и стварање плазме; **E**- узорак у облику аеросола носећег небулазеровим протоком прави рупу у плазми. Већина узорка је у течном стању који су

у небулизеру претворени у аеросол, да би се унело у виду узорка у ICP. Онда је узорак у облику аеросола ношен у центар плазме аргоном.

Сам навој је подложен високој фреквенцији и јакој струји електромагнетног поља што резултује стварању магнетног поља. Било шта што је јонизовано у овом процесу, помераће се због присуства магнетног поља. Велика брзина кретања јона је то што ће заправо створити трење и довешће до високих температура који су карактеристични за ICP бакљу. Прва функција високе температуре плазме је да уклони растварач или течност, обично остављајући узорак у облику микроскопских честица соли. Следећа фаза укључује декомпозицију честица соли у гас индивидуалних молекула (пара) који се онда дисоцирају на атоме (атомизација). Ови процеси, који се углавном одвијају у зони пре загревања (*eng. "preheating zone"*). Када је узорак аеросола растворен, испарен и атомизиран, плазма има једну или две функције преостале. Ове функције су **побуђивање** и **јонизација**. Као што је већ наведено, да би атом или јон емитовали своје карактеристично зрачење, један од електрона мора бити подигнут на виши енергетски ниво кроз процес екситације. С обзиром да многи елементи имају своје најјаче емисионе линије емитоване кроз побуђене јоне, онда је процес јонизације обавезан за њих. Процес екситације и јонизације углавном се одвија у иницијалној зони зрачења (IRZ) и унутар нормалне аналитичке зоне (NAZ). Нормална аналитичка зона представља регион плазме одакле се обично мери аналит. Главна предност ICP ја у односу на остале емисионе изворе су изведени од могућности ICP-ја да испарава, атомизује, побуђује и јонизује ефикасно и репродукује широк спектар елемената присутних у многим различитим типовима узорака.

Један од важнијих разлога зашто је ICP супериоран у односу на пламену технику је тај зато што се ICP налази на високим температурама унутар плазме. Док је у пламеном температурни ранг око 3300 K, температуре у центру плазме су око 6800K. Овако високе температуре у ICP-ју редукују многе хемијске интерференце које су могу наћи на пример код пламене технике.

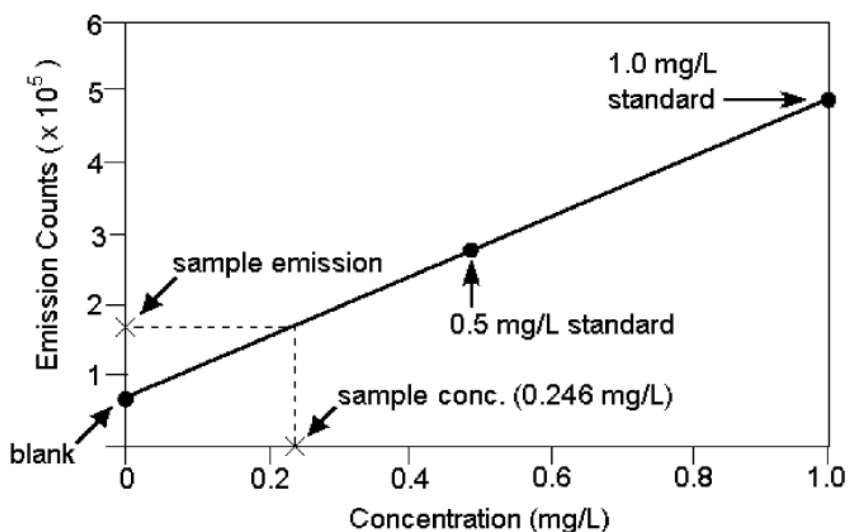
Још један од значајних карактеристика ICP-ја која није честа у другим емисионим изворима је да пошто је узорак аеросола интродукован кроз центар ICP-ја, може бити окружен веома високим температурама у релативно дугом временском периоду, отприлике 2 милесекунде. То је дужина времена честице аналита у центру плазме која је највећим делом одговорна за недостатак интерференци матрикса у ICP-ју. Управо зато што је аеросол у центру пражњења и навој који напаја енергијом окружује спољашњи део плазме, аеросол се не меша са трансфером енергије од навоја до центра пражњења.

Детекција емисије

У ICP- OES-у, светлост емитована од стране побуђених атома и јона у плазми се мери да би се добила информација о самом узорку. Емисија из плазме је полихроматска, зато што побуђене врсте у плазми емитују светлост на различитим таласним дужинама. Овакав тип полихроматског зрачења мора бити раздвојен на индивидуалне таласне дужине тако да емисија из побуђених врста може бити идентификована и да њихов интензитет може бити измерен без интерференци од саме емисије на другим таласним дужинама. Одвајање светлости према таласној дужини се генерално ради преко монохроматора, који се користи да измери светлост на неколико различитих таласних дужина одједном. Стварна детекција светлости, једном када је раздвојена од других таласних дужина, врши се помоћу фотосензитивног детектора, као што је фотомултипликаторска цев (*photomultiplier tube-PMT*) или неких напредних техника детекције као што су уређај за убризгавање пуњења и сл.

Издавање **квалитативне и квантитативне** информације о неком узорку је у принципу директно. Добијање **квалитативне** информације представља заправо одговор о томе који су елементи присутни у узорку, укључује идентификацију присуства емисије таласних дужина карактеристичних за елементе од интереса. Најмање три спектралне линије неког елемента су испитане да би се осигурали да посматране емисије се могу заиста класификовати као оне које и припадају елементу од интереса. Повремене интерференце спектралних линија других елемената могу маскирати присуство елемента у плазми. Ипак, велики број емисионих линија су доступне за већину елемената и на тај начин омогућава избор између неколико различитих емисионих линија за елемент од интереса.

Добијање **квантитативне информације** значи да се поставља питање колико је неког елемента у узорку тј садржај (количина, концентрација) елемента. Оне се могу добити преко коришћења интензитета емисиј у зависности од концентрација која се назива **калибрациона права**. (Слика3.)



Слика3. Приказ примера калибрационе криве на ICP-OES-у

Извор: Charles B. Boss and Kenneth J. Fredeen

Компјутери и софтвери коришћени за ICP-OES инструмент представљају ове калибрационе права математички у оквиру компјутерске меморије. Стога, није нужно за аналитичара да ове криве конструише мануелно за квантификацију елемената у узорку. Зато што су калибрације уобичајено линеарне у опсегу од четири до шест реда величине у ICP-OES, најчешће је неопходно да се измери један или два стандардна раствора, заједно са бланком, да би се калибрисао инструмент. Насупрот ICP-ју, за пламени и светлосни лук као изворе, потребно је пет или више стандарда за појединачни елемент због линеарне калибрационе праве. Нелинеарност код ових извора је директан резултат апсорпције зрачења од супстанце која емитује зрачење аналита је апсорбован од стране атома који се налазе на основном енергетском нивоу унутар плазме. У конвенционалним ICP – OES инструментима, нелинеарност у калибрационим кривама се углавном посматра за анализе високих концентрација, већих од 5-6 реда величина изнад лимита детекције.

Карактеристике перформанси

Техника индуковане купловане плазме са оптичком емисионом спектрометријом се примењује за одређивање великог броја елемената. Лимити детекције за ове елементе (Pb, Cd i Ni) су углавном у $\mu\text{g/l}$ (ppb) опсегу. Као и у многим другим техникама, **лимит детекције (limit of detection- LOD)** се односи на најнижу концентрацију на којој аналитичар може са релативном сигурношћу да каже да је одређени елемент присутан у узорку. То је заправо однос сигнал-шум који представља концентрацију анализата која на датом инструменту даје сигнал од 2.5 до 5 пута већи од односа шума. Мерења која су начињена у или близу лимита детекције, не могу се сматрати квантитативним. За потребе грубе квантификације ($\pm 10\%$), препоручује се да концентрација елемента буде најмање пет пута већа од лимита детекције. За тачну квантификацију ($\pm 2\%$), концентрација би требало да буде већа од 100 пута од лимита детекције.

Иако већина, преко седамесет елемената које може ICP одредити, имају низак ниво лимита детекције, вреди дискутовати о елементима који обично нису одређени на нивоу трагова елемената ICP-OES. Ови елементи спадају у три основне категорије. Прва категорија укључује оне елементе који су се природно нашли у плазми из других извора од оног из оригиналног узорка. На пример, у аргону унутар ICP-ја, нема много смисла одређивање трагова аргона у узорку. На сличан проблем се може наићи због контаминације угљен-диоксидом, који се често налази у гасу аргона. Када се вода користи као растварач, онда су Н и О неподобни елементи, као и што би С уколико би се користили органски растварачи. Унос ваздуха у плазму чини Н, N, О и С тешким за одређивање, али ипак и даље постоји могућност детекције. Друга категорија елемената која се генерално не одређује на нивоу елемената у траговима од стране ICP-OES-а, су елементи чији атоми имају веома висок ниво побуђене енергије, попут халогена (Cl, Br, I). Иако ови елементи могу бити одређени, лимити детекције су прилично сиромашни у поређењу са осталим ICP-OES елементима. Трећој категорији припадају вештачки елементи, који су уобичајено радиоактивни или краткотрајни, гама спектрометрија је погоднија техника за детекцију истих.

Упркос чињеници да може да одреди велики број елемената у широком опсегу концентрација, највећа предност ове технике јесте да се огроман број елемената може са лакоћом одредити у истој анализи. Способност мултиелементарне анализе полази од чињенице да су сви емисиони сигнали потребни да се одреди квалитативна и квантитативна информација емитовани из плазме истовремено. Прецизност и тачност анализе ICP-OES-а сматрају се довољним за већину анализа елемената у траговима. Чак и уз присуство интерференци, модерне технике компензације сигнала омогућавају аналитичару да изводи анализу са изузетном тачношћу. Прецизност анализе је обично у 1% или мање РСД (релативна стандардна девијација) опсега када је концентрација већа од 100 пута граница детекције. Може се добити боља прецизност, али често са компромисима у брзини и/ или флексибилност, као и коришћењем дужих временских периода мерења и специјалног сигнала технике компензације. Што се тиче интерференци унутар саме технике, хемијске интерференце су великом броју елиминисане због високих температура унутар плазме, физичке интерференце су компензоване предношћу да ова техника снима мултиелементарну анализу. Што се тиче спектралних интерференци, оне имају највећи потенцијал да стварају непрецизност у техници, коришћењем спектрометара високе резолуције и унапређених техника корекције бекграунда (eng. background), удружен са флексибилношћу бирања између различитих емисионих линија, омогућава смањење овог проблема.

Улога ICP-ја у аналитичкој лабораторији и компарација са другим техникама

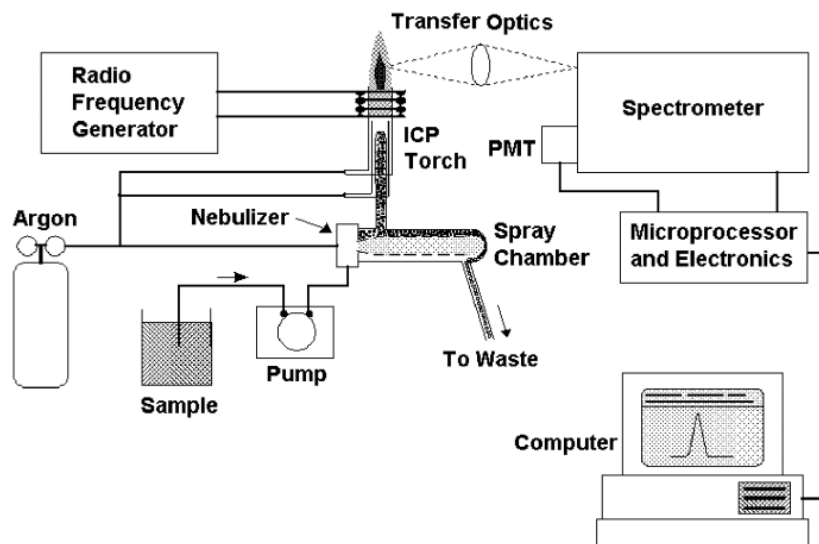
Очигледна улога овог инструмента је у одређивању концентрација одређених елемената у узорку од интереса. Да би се боље утврдила улога ICP-ја унутар аналитичке лабораторије, ваљало би напоменути ову технику у поређењу са осталим техникама попут пламене технике (flame atomic absorption spectroscopy- FAAS) и графитне кивете (graphite furnace atomic absorption-GFAAS). Пламена техника атомске апсорпционе спектрометрије је добар избор за једну лабораторију из више разлога: економски трошкови и једноставност извођења анализе. Лимити детекције су у принципу на пламеној техници упоредиви са оним на ICP-ју. У економском смислу посматрано, цена најјефтинијег ICP-ја је у рангу са најбољим типом пламеног.

Једна од главних предности графитне кивете је у односу на пламену и ICP-OES је њена велика осетљивост која резултује у значајно ниже лимите детекције за већину елемената. Још једна предност графитне кивете је могућност да може да анализира веома мале количине (μl) узорка веома лако. Што се тиче економске стране, цена GFAAS високе класе је у рангу са ценом средње класе ICP-OES-а.

Главна предност ICP-OES-а у односу атомску апсорпциону спектрометрију јесте могућност мултиелементарне анализе, дужи линеарни динамички опсези као и мања појава интерференци.

1.3 Инструментаризација ICP-OES-а

У ICP-ју, узорак је углавном унесен у инструмент као струја течног узорка. Унутар инструмента, течност се претвара у аеросол кроз процес назван **небулизација**. Онда је аеросол транспортован у плазму где је растворен, испарен, атомизиран и побуђен или јонизован у плазми. Побуђени атоми и јони емитују карактеристичну радијацију која се сакупља унутар уређаја који сортира радијацију по таласним дужинама. Радијација детектована и претворена у електричне сигнале се заправо конвертује у информацију о концентрацији (Слика 4.)



Слика4. Главне компоненте ICP-OES-а

Извор: Charles B. Boss and Kenneth J. Fredeen

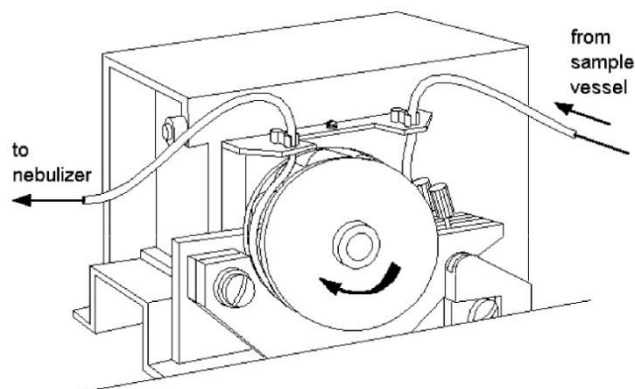
Главне компоненте ICP-OES-а:

1. Перисталтичка пумпа
2. Небулизер
3. Комора за распршивање (*eng. spray chamber*)
4. Одводне цеви за отпад
5. ICP „бакља“ (*eng. torch*)
6. Радиофреквентни генератор тј РФ генератор
7. Трансфер оптика
8. Детектор
9. Компјутер са софтвером за контролу инструмента

Перисталтичка пумпа

Перисталтичка пумпа је увек избор за технику индуковане купловане плазме са оптичком емисионом спектрометријом . Овакви типови користе серије ваљака који пумпају узорак кроз цевчице користећи процес назван перисталтика (*Слика5.*) Сама пумпа нема контакт са узорком, једино са цевчицом која носи узорак од суда узорка до Небулизера. Стога, нема могућности контаминације раствора.

Посебне цевчице које се користе за перисталтичку пумпу морају бити компатибилне са узорком који туда пролази. Већина типова перисталтичких цевчица су компатибилни са слабо закишељеним воденим раствором. Уколико се користе јако закишељени раствори или органски растварачи, цевчице у том случају су израђене од посебног материјала. Перисталтичка пумпа је нешто што се често мења на ICP-ју, као и саме цевчице, на којима се врши провера стања преласком прста преко цевчица, а сама затегнутост може довести до оштећености на цевчицама, те је пожељно попустити цевчице када се пумпа не користи.



Слика5. Изглед перисталтичке пумпе за ICP-OES

Извор: *Charles B. Boss and Kenneth J. Fredeen*

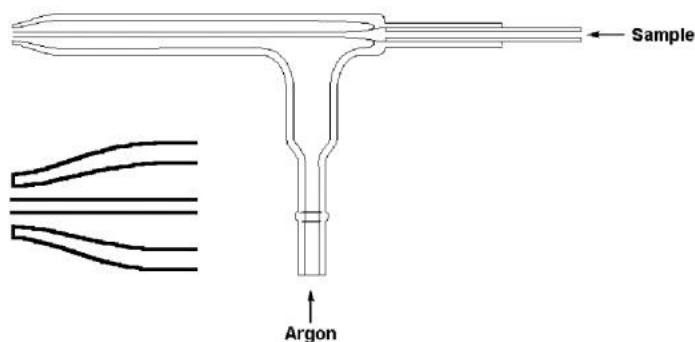
Небулизер

Када говоримо о небулизерима, они су важан део уношења узорка унутар система ICP-ја. То су уређаји који претварају течност у аерсол која се у том стању транспортује до плазме. Процес небулизације је један критичних корака у раду ICP-ја. Најидеалније интродуковање узорка у систем би било да се достави цео узорак у плазму у оној форми која плазми одговара највише да би могла да изврши испаравање, атомизацију и сл. Али баш зато што се само мале капи узорка искористе за анализу, могућност да се производе мале капи за велики број узорака у великом

доприноси корисност и ефикасности небулизера током анализе. Углавном се користе два типа небулизера по томе на који начин функционишу: пнеуматска и ултрасонична механичка сила.

Најчешћи су модели са пнеуматиком. Ови типови небулизера користе проток гаса за стварање аеросола..

Међу самим небулизерима има поделе у подтиповима на пример код пнеуматских небулизера на: концентричне, оне са унакрсним протоком, Бабингтон небулизери и сл (Слика7.) **Концентрични небулизер** уноси узорак кроз капиларне цеви или тзв. капиларе у део са нисим притиском створен од протока гаса у задњем делу капиларе. Низак притисак и велика брзина гаса се комбинују да разбију течност тј раствор у аеросол. Са креирањем мањих отвора за гас и течност, концентрични пнеуматски небулизери дају одличну осетљивост и стабилност. Ипак, мањи отвори могу лако бити подложни зачепљењу, обично код типа раствора који садржи 0,1% чврсте супстанце.

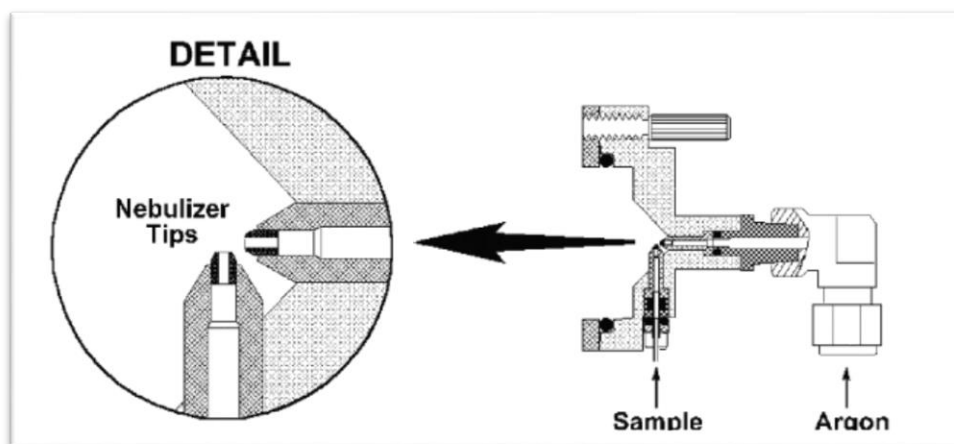


Сликаб. Изглед концентричног небулизера

Извор: Charles B. Boss and Kenneth J. Fredeen

Новија побољшања у дизајну концентричних небулизера су унапредила њихову толеранцију на растворену чврсту супстанцу са тим да су способни да изврше небулизацију раствора који садрже 20% NaCl без зачепљења примера ради. У типу концентричних небулизера има и *микро-концентрични небулизер* (MCN) који садржи малог пречника капилару (обично од полиамида или тефлона) и поливинилден дифлуорид (PVDF) тело које минимизује нежељено стварање великих капљица и омогућава толеранцију на флуороводоничну киселину. Фине аеросоли се производе које садрже веома мале у величини капи. Док ковенционални концентрични небулизер имају брзину узимања узорка од 1-3 ml по минути, MCN обично има знатно мању од 0,1 ml по минути и на тај начин омогућава анализу узорка малих запремина. Ова мала количина узорка је корисна заправо у проширењу ограничених запремина узорка.

Други тип пнеуматског небулизера је онај са унакрсним протоком. Овај тип функционише када брза струја аргоновог гаса је усмерена правоугаоно на врх капиларне цеви (за разлику од концентричних и микро-концентричних небулизера) где је брзи гас паралелан са капиларом. Раствор је или повучен кроз капиларну цев регионом ниског притиска или протеран у правцу на горе кроз цевчицу пумпом. У било које случају, контакт између брзог гаса и струје течности чини да се течност разбије на аеросоли. Небулизери са унакрсним протоком генерално нису толико ефикасни као концентрични у креирању малих капи који су потребни за ICP анализу. Предност овх небулизера са унакрсним протоком је што су робуснији и антикорозивни у односу на стаклене концентричне небулизере (Слика7.)

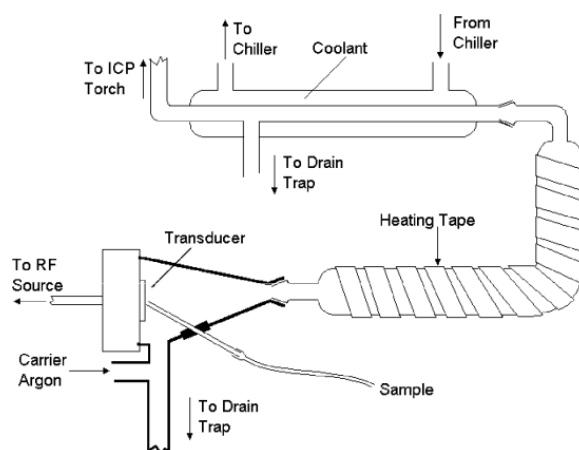


Слика7. Изглед небулизера са унакрсним протоком

Извор: Charles B. Boss and Kenneth J. Fredeen

Код трећег типа пнеуматских небулизера, Бабингтон небулајзера, течности је омогућен проток преко глатке површине која има малу рупу унутар себе. Овај тип небулизера је најмање подложен зачепљењима и може небулизovati веома вискозне честице.

Када је у питању ултрасонични небулизер, течни узорак је упумпан на осцилирајући пијезоелектричан трансдуктор. Осцилације заправо разбијају узорак течности у фину аеросол, тако да формирање аеросола је независно од протока гаса. Ефикасност ултрасоничног небулизера је обично 10 % и 20%. Већа количина узорка ће ући у сам систем него код пнеуматских небулизера. Због веће ефикасности ултрасоничног небулизера повећава се количина воде која је унешена у ICP систем стога је процес растварања додат након небулизера (Слика 8.). Без обзира на сва унапређења која су у међувремену урађена на ултрасоничном небулизеру, он и даље остаје неотпоран на HF киселину и евентуална зачепљења услед уноса веће количине чврсте суспензије, стога он остаје осетљив на ефекте матрикса.



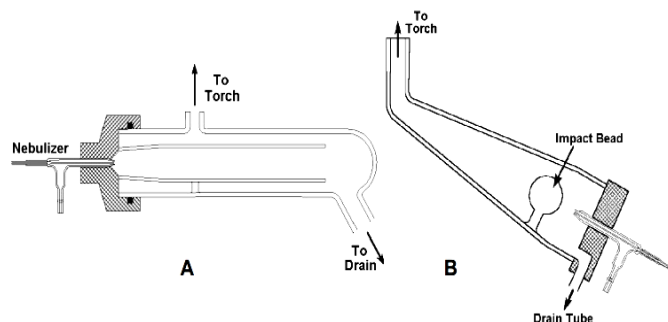
Слика8. Изглед ултрасоничног небулизера

Извор: Charles B. Boss and Kenneth J. Fredeen

Комора за распршивање (eng. *Spray chamber*)

Када је узорак у облику аеросола направљен од стране небулизера, мора бити транспортован до бакље, тако да мора бити ињектован у плазму. Комора за распршивање се налази између небулизера и бакље зато што су веома мале капи погодне за ињектовање у плазму (Сликаб.). Примарна функција коморе за распршивање је да уклони крупне капљице из аеросола. Секундарна функција је да ублажи притиске који се дешавају током небулизације, најчешће током упумпавања узорка.

Коморе за распршивање дизајниране за ICP омогућавају мањим капима, пречника око 10 μ m или мањи, да прођу до плазме. Са типичним Небулизерима, овај опсег капи садржи око 1-5% узорка који је интродукован у плазму. Осталих 95-99% узорка је ношено у отпадни део инструмента. Дакле, за саму анализу, овом инструменту је потребно врло мало узорка. Једна од важнијих карактеристика коморе за распршивање јесте материјал од којег је израђена. Оне су углавном израђене од нерђајућег материјала које због својих особина омогућавају аналитичару да користи у својој анализи флуороводоничну киселину која би код обичних стаклених комора изазвала оштећења.



Слика9. Типичан изглед коморе за распршивање коришћене за ICP-OES

Извор: Charles B. Boss and Kenneth J. Fredeen

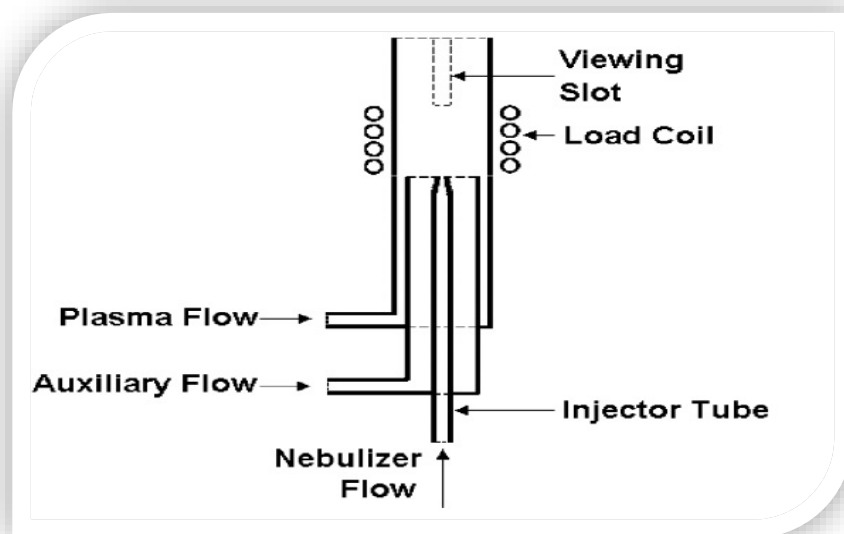
Одводне цевчице за дренарање

Цевчице које носе узорак од коморе за распршивање до отпадног контејнера могу имати велику улогу на перформансе ICP инструмента. Поред њихове улоге у одводу вишка узорка, систем за одвод омогућује позадински притисак који носи узорак у облику аеросола кроз небулизован гас и кроз цевчицу ињектора бакље до плазменог дела. Уколико систем за одвод не функционише једнако у сваком свом делу или уколико се дешава да мехурићи пролазе кроз њих, ињектовање узорка у плазму може бити прекинуто или онемогућно на адекватан начин и онда се јавља шум на емисионим сигнаlima.

Системи за одвод на ICP-ју могу бити различитих облика- у облику петљи, U-цевчица или цевчица које су повезане са перисталтичком пумпом. За адекватно извођење, важно је да се ниво течности унутар одводног система држи у препорученој позицији. Такође, уколико се уноси у систем органски растварач, биће неопходно да се користе посебне цевчице које су дизајниране за органске раствараче.

Бакља или пламен (*eng. torch*)

Бакље садрже три концентричне цевчице за аргонов проток и ињектовање аеросола (Слика 10.) Простор између две спољашње цевчице је узак тако да гас уношен између њих протиче великом брзином. Спољни део коморе је дизајниран тако да се гас креће спирално тангенцијално око коморе крећући се навише. Једна од функција овог гаса је да одржи кварцне зидове бакље охлађеним и стога је и првобитно проток гаса био назван „хладан проток“ или „проток плазме“ али се сада зове „проток спољног гаса“. За ICP који користи аргон, спољни гас има проток углавном око 7-15 литара по минути.



Слика 10. Изглед бакље предвиђене за рад на ICP OES-у

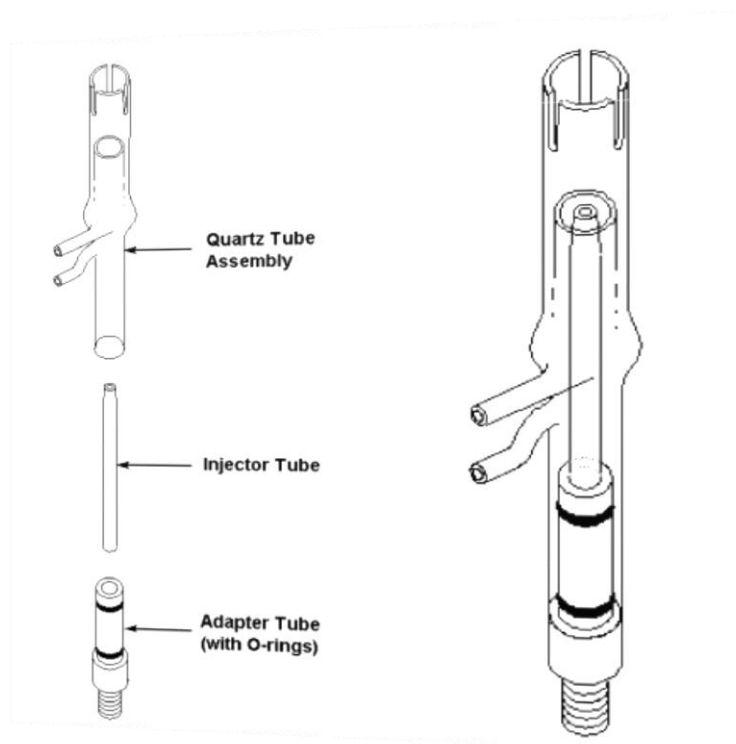
Извор: Charles B. Boss and Kenneth J. Fredeen

Комора између спољног гасног протока, шаље унутрашњи гас директно испод плазменог тороида. Овакав проток држи плазму даље од средњих и ињекторских цевчица и тако омогућава узорку аеросола да се унесе у плазму на лакши начин. Што се тиче „средњег протока“ он се користи да би се умањио утицај формирања угљеника на врху ињекторске цевчице када се у систем унесе органски узорци. Такође, може утицати позитивно на побољшање перформанси када се у систем унесе водени узорак. Са одређеним бакљама и конфигурацијама уношења узорка, средњи проток може бити око 2-3 литре по минути или не бити коришћен уопште.

Проток гаса носи узорак који је ињектован у плазму кроз централну цевчицу или ињектор. Због малог пречника на излазу ињектора, брзина гаса је толика да само 1 литар по минути аргона коришћеног за небулизацију, може да „погура“ рупу кроз плазмин облик. Зато што овај проток носи узорак у плазму, носи назив „проток узорка“ или „проток небулизера“, међутим у новијој терминологији познато је и као „проток унутрашњег гаса“. Овај проток се понаша заправо као носећи гас за чврсте аеросоли.

У данашње време, најпознатији типови бакљи су *расклопив тип бакље* као што је приказан на *Слици 11*. Ове бакље се могу расклопити тако да цевчице се могу модификовати, заменити без да се мења читава бакља. Главна предност расклопивих бакљи је у томе што су трошкови замене нижи као и то што постоји велика разноврсност ињекторских цевчица. Такве ињекторске

цевчице укључују нерђајуће керамичке ињекторе, ускопојасне који се користе за анализу органских растварача и широкопојасне који се користе за унос узорака са великом стопом садржаја чвсте супстанце.



Слика 11. Изглед расклопивога типа бакље

Извор: Charles B. Boss and Kenneth J. Fredeen

Радио-фреквентни или РФ генератори

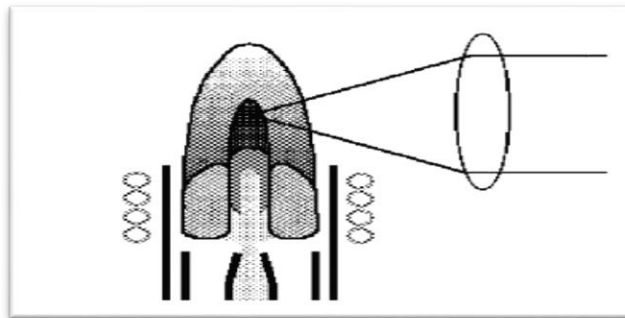
РФ генератор је уређај који омогућава струју за генерацију и одржавање плазминог система. Ова струја, које се креће у опсегу од 700-1500W, се трансферује до плазменог гаса кроз навој који окружује врх бакље. Сам навој, који се понаша попут антене која трансферује радио фреквентну струју до плазме, је углавном направљен од бакарних цевчица а охлађен је од стране воде или гаса током рада. Већина РФ генератора коришћених за ICP ради на фреквенцији између 27 и 56 MHz. Ранијих година, већина РФ генератора је радила на фреквенцијама око 27,12 MHz, међутим новији генератори раде на фреквенцијама од око 40,68 MHz због разних побољшања која су допринели већој ефикасности у самом купловању и смањењима у интензитету „background“ емисије која се дешава на овој фреквенцији.

Постоје два типа РФ генератора који се користе за ICP инструменте. *Crystal-controlled generators* су први тип генератора који користи пијезоелектрични кварцни кристал да произведе РФ осилирајући сигнал који се увећава од генератора пре него што се нађе на навоју. Одређени електронски параметри, као што је излазна импеданса, који су потребни да генератор функционише ефикасно су контролисани мрежом која користи мануелно или аутоматско (сервомеханичке) компоненте. Брзина и прецизност ове мреже су критичне за функционисање овог типа генератора.

Други тип *free- running generators* ради на осцилујућој фреквенцији која зависи не само од електронских компоненти кола генератора него и од услова унутар плазме. Новија побољшања у дизајну генератора су довела до тога да се аутоматски смањи та зависност, те је побољшање усмерено ка томе да прилагоди излазну струју генератора да би се компензовале одређене промене унутар плазме. Такође, овај тип генератора су направљени од једноставнијих делова и мањи су у и мање им је цена у поређењу са првим типом.

Трансфер оптика

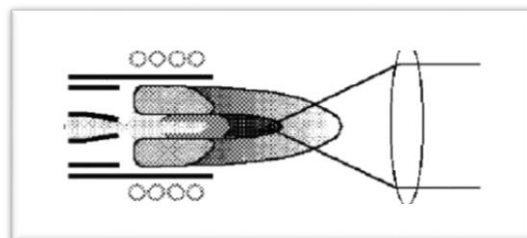
Емисија радијације из дела где се налази плазма назива се и нормална аналитичка зона и она је, „узоркована“ за спектрометријска мерења. До скоро, аналитичка зона је била посматрана само, „са стране“ или прецизније енг. **“са стране („са стране“-радијално читање)** (Слика12.)



Слика12. Изглед “са стране” плазме

Извор: Charles B. Boss and Kenneth J. Fredeen

Још један назив за *са стране* је и *radial view* или радијално снимање. Касније је плазма ротирана у хоризонталну позицију и зона опсервације је била на задњем делу плазме и то снимање је названо, **“end view” („са задњег дела“- аксијално читање)** или *axial view*, аксијално снимање (Слика13). Данас инструменти који поседују оба типа снимања аксијално и радијално, имају тзв. дуално снимање. Невезано да ли инструмент поседује радијално или аксијално читање, зрачење је уобичајено сакупљено на фокусирајућој оптици, као што су конвексна сочива или конкавна огледала. Ова оптика онда фокусира слику плазме на улазни прорез уређаја дисперзионог светла или спектрометар. На неким радијалним инструментима фокус оптика је коришћена у склопу са огледалима које омогућавају мерења емисије на различитим таласним дужинама и висинама унутар плазме. Овај начин посматрања и нивелисања висине чини да инструмент буде флексибилнији, иако није неопходно за многе инструменте.

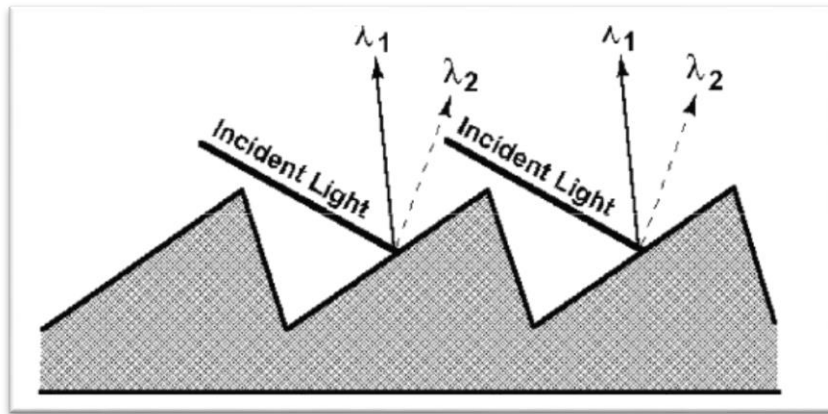


Слика13. Аксијално читање или „са задњег дела”

Извор: Charles B. Boss and Kenneth J. Fredeen

- Уређаји за дисперзију таласних дужина

Следећи корак у разумевању емисије радијације са једног елемента од радијације емитоване са других елемената и молекула. Физичка дисперзија различитих таласних дужина јесте коришћењем дисперзионе решетке. Други уређаји који се мало мање користе су призме, филтери и сл. Такође, карактеристично за ИСП инструмент је *echelle* решетка која је такође дисперзиони уређај и саставни део инструмента. Рефлексионо –дифракциона решетка је заправо огледало са линијама које се налазе релативно близу и налазе се на његовој површини. Већина решетака имају линије или прорезе чија је густина 600-4200 линија по милиметру. Када их светлост погоди, она се дифрактује под углом који зависи од таласне дужине светлости и густине саме решетке. Што значи, што је дужа таласна дужина и већа густина линија, већи ће бити угао дифракције (Слика13.)



Слика 14. Дифракциона решетка која раздвајаја две таласне дужине

Извор: Charles B. Boss and Kenneth J. Fredeen

Да би се правилно раздвојила полихроматска светлост, решетка је саставни део оптичког инструмента који се зове **спектрометар**. Основна функција спектрометра је да формира светлост у лепо обликовано зрно, да га диспергује у односу на таласну дужину и решетку, фокусира дисперзиону светлост на задњи део равни или круга. Другачије речено, спектрометар прима белу светлост или полихроматско зрачење и диспергује је у монохроматско зрачење. Један или више излаза на равни или кругу су онда коришћени да омогуће одређеним таласним дужинама да дођу до детектора блокирајући притом друге таласне дужине. Монохроматско зрачење, које је дифрактовано од решетке, састављено је углавном од таласних дужина које представљају светлост емитовану од одређеног елемента или молекуларне врсте унутар ИСП-ја. Решетке заправо стварају хармонију светлости које се називају редови спектра. На пример, уколико је решетка прелама светлост на таласној дужини од 200 nm, познатој као први ред електромагнетног зрачења (1°), да ли је могуће посматрати зрачење на таласној дужини од 400 nm? Веће таласне дужине су познате као таласне дужине другог реда спектра (2°). На 600 nm се налази трећи ред електромагнетног зрачења (3°).

Мултиелементарна анализа или мерење неколико елемената из истог узорка, постиже се са конвенционалним дисперзионим уређајима на два основна начина. Када су излази вишеструких прореза и детектори коришћени у истом спектрометру онда се тај уређај назива *полихроматор*. Сваки излазни прорез у полихроматору је у корелацији са атомском или јонском емисионом линијом за одређени елемент да би се омогућила симултана мултиелементарна анализа. С друге стране, монохроматори користе један излазни прорез и детектор. *Монохроматори* који се

користе у мултиелементарној анализи брзо скрећу са једне емисионе линије на другу. Ово је омогућено тако што се мења угао дифракционе решетке ротирајући је или померајући детектор на излазну раван монохроматора остављајући решетку у фиксираној позицији.

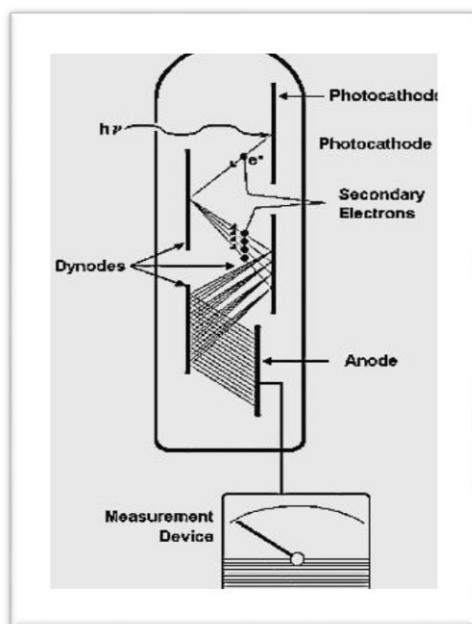
ICP инструменти који су на бази полихроматора или монохроматора имају своје релативне предности и мане. Са полихроматорима, свака емисиона линија може бити посматрана током читавог времена уношења узорка, а теоретски, више узорка може бити анализирано у краћем временском периоду. Иста количина времена је потребна да се одреде пет елемената као и тридесет. Стога, полихроматори имају велику брзину узимања узорка. Зато што конвенционални полихроматори имају излаз и фотомултипликаторску цев за сваку спектралну линију у систему, они су углавном ограничени зато што захтевају простор, од 48 до 64 излазних зареза. Ипак, полихроматори су програмирани на 20 до 30 спектралних линија. Како је редослед спектралних линија фиксиран код полихроматора, спектралне интерфернце и корекције могу се применити на аналит само ако спектрална линија за елемент који прави интерфернцу је у склопу редоследа. Иако је могуће мењати унутар лабораторије избор спектралне емисионе линије код полихроматора, у принципу је то тежак задатак, захтева много времена и скуп је процес посебно за системе који садрже велики број излазних зареза.

Што се тиче монохроматорских инструмената, највећа предност је та да је њихов спектар флексибилан. Углавном то значи да постоји могућност да се приступи, у сваком тренутку, свакој таласној дужини унутар опсега монохроматора. То онда значи да са оваквом базом, спектрална флексибилност омогућава одређивање сваког елемента чија се емисија може измерити овом техником. Такође, због њихове способности скенирања, монохроматори су много бољи за апликацију комплексних “background” корекционих техника које су неопходне за ICP –OES. Осим тога, скенирање региона око линије аналита или истовремено мерење непосредне близине линије помаже у потврђивању аналитичког резултата. У принципу, за монохроматоре важи да ако спектрална линија анализа показује спектралну сметњу, препоручује се да се пронађе линија без интерфернци.

Већина аналитичких емисионих линија за ICP –OES које су заправо корисне се налазе у опсегу од 190-450 nm, стога су спектрометри који се користе за ICP обично оптимални за рад у овом таласном региону. Такође, постоје и други опсежи емисионих линија између 160-190 nm и изнад 450 nm који су важни. Нажалост, електромагнетно зрачење у 160-190 nm опсегу је често апсорбовано од стране молекула кисеоника тако да инструменти морају бити специјално дизајнирани да отклоне ваздух из спектрометра да би се посматрала емисија у овом емисионом опсегу. Отклањање кисеоника из система се постиже или чишћењем гасом, обично је то азот или аргон, који не апсорбује емисију, или отклањањем ваздуха вакуум системом.

Детектори

Када изолујемо емисиону линију од интереса спектрометром, онда се детектор користи да измери интензитет емисионе линије. Најчешће коришћен детектор код ICP-OES-а је фотомултипликатор или фотомултипликаторска цев (*eng. photomultiplier tube* - **PMT**). Фотомултипликатор је вакуумска цев која садржи фотоосетљив материјал, назван фотокатода, која избацује електроне када је погођена светлошћу. Ови избачени електрони су убрзани ка диноди која избацује два до пет секундарних електрона за сваки електрон који погоди њену површину (*Слика 15.*)



Слика15. Фотокатода, динода и анода фотомултипликатора

Извор: Charles B. Boss and Kenneth J. Fredeen

На Слици 15. је приказано шематски како фотомултипликатор увећава сигнал који је произишао из фотона који је погодио фотокатоду. Једна од заправо највећих предности фотомултипликатора као уређаја за детекцију јесте та што може да измери светлост тј. зрачење великог таласног спектра, може да увећа веома слаб емисиони ниво као и опсег самог одзива, који се може проширити на чак девет редова величина у светлосном интензитету.

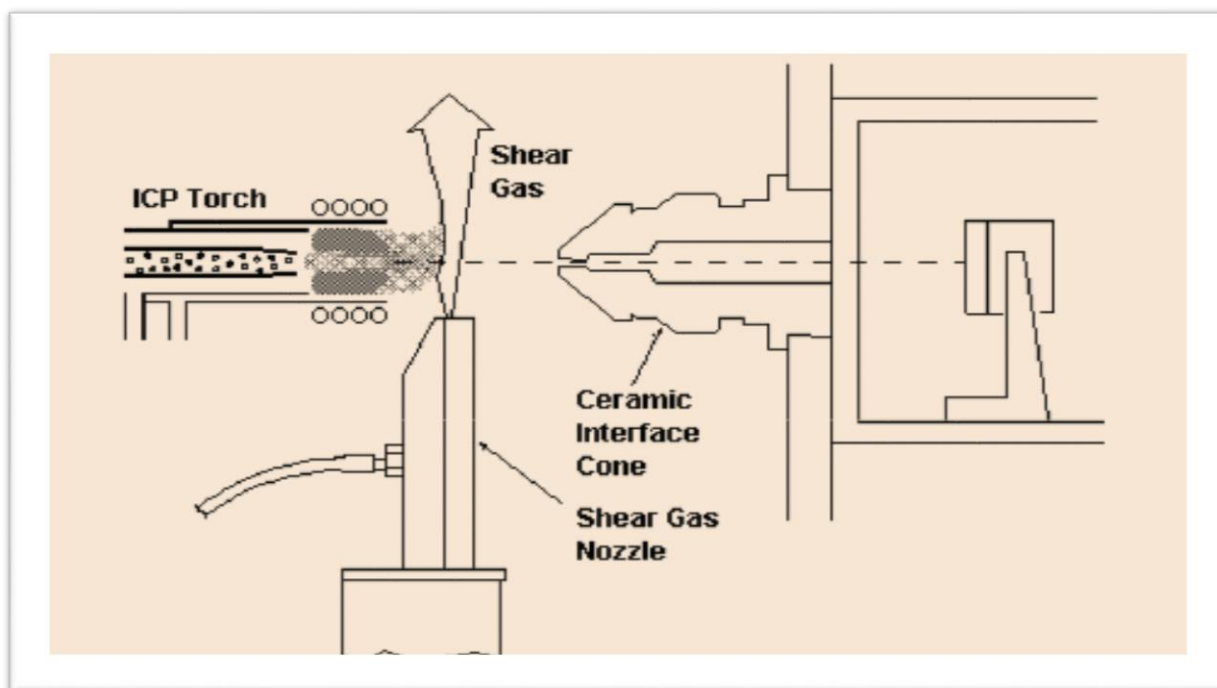
У погледу напретка, од традиционалних фотомултипликатора се у технолошком смислу, отишло неколико корака испред. Међу новијим ICP-OES инструментима могу се наћи charge-coupled device или они који поседују напојни уређај (CCD) and charge injection device (CID).

Они (CCD и CID) су базирани на светлосно осетљивим својствима од силикона који се налази у чврстом стању и припадају широкој класи базираним на силконској основи који се називају charge transfer device (CTD).

ICP спектрометар са CID –ом се користи најчешће. Користи Ешел дизајн у пакету са CID детектором са 250,000 пиксела који детектују ICP спектралне линије кроз велики опсег таласних дужина. Ова техника ствара “snap shot” свих детектованих емисионих линија које су веома сличне оним које се посматрају на фотографској плочи у оптичкој емисионој спектроскопији. Код CCD-ова, читање мора бити секвенцијално.

Аксијално читање у оквиру ICP-ја

Пре појаве аксијалног или “*end on*” читања, постојало је тзв. радијално читање или “*side on*”. Међутим, увођењем аксијалног читања установили су да овај тип снимања даје боље лимите детекције од радијалног. Код аксијалног читања добија се висока емисија анализата, већа осетљивост и пет до десет пута побољшања у лимиту детекције. Ипак, заједно са оваквим унапређењима, такође долази до проблема повишене спектралне интерференце као и проблема узрокованим матриksom. Баш због тога што се снимања одвијају у многим хладнијем делу плазме, њеном репу, утицај аутоапсорпције је преовлађујући и то доводи до смањене линеарно динамичког опсега извора. Касније претраге су показале да интерференце матрикса су изразито смањене са употребом шер гаса (eng. *shear gas*) (Слика15). Управо због ових интерференци, аксијално снимање није било заступљено више од 15 година после првобитних истраживања. Сигнали потребни за већину корекција бекграунда нису мерени у исто време када и интензитет анализата. Интензитет анализата се дешава први, а онда делови спектрометра као што су решетке или плоча рефракције померају се да би десило измештање таласне дужине на излазним прорезима који одговарају бекграунд корекцији таласне дужине. Такође, мерењем сигнала бекграунда и анализата истовремено, које се још и назива симултана бекграунд корекција, лимити детекције могу бити побољшани за одређене елементе. Овакво сакупљање интензита бекграунда и анализата уклања извора шума, који се јавља услед уношења узорка у систем, у читавом мерењу. Наравно, овакав тип мерења је и бржи зато што је непотребно додатно трошити време на корекцију бекграунда.



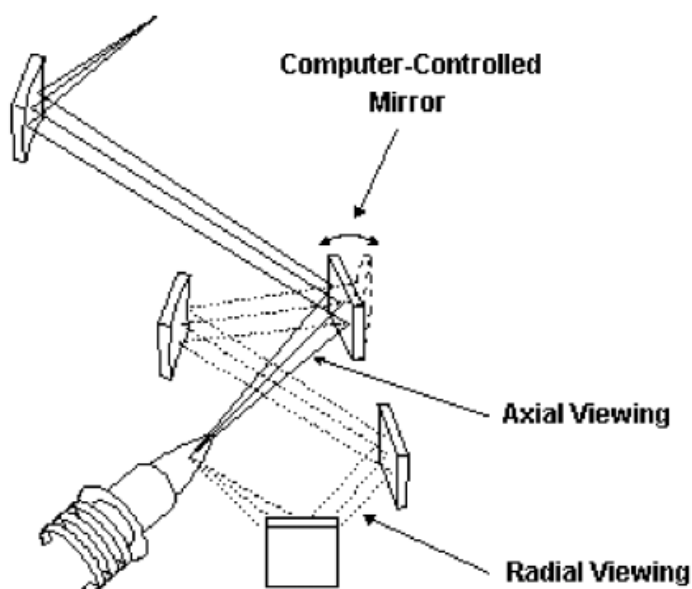
Слика16. Аксијално читање са шер гасом

Извор: Charles B. Boss and Kenneth J. Fredeen

Један од проблема са аксијалним читањем је и тај што постоји ефекат репа плазме који утиче на резултате анализе. Већина хладнијег дела плазме где долази до аутоапсорпције, може се уклонити са оптичког пута шер гасом. Ипак, иако се уклони ефекат репа плазме, аксијално читање види доле у централни канал плазме и сакупља сву емисију анализата дуж читаве плазме

која преостаје након третирања шер гасом. Овај део је много већи од оног који се снима радијално. Заправо, разлог зашто аксијално читање има боље лимите детекције и јесте у томе што је регион посматрања много већи. Заједно са повећаним сигналом анализата, смањење у бекграунд нивоима може бити поспешено оптимизацијом одређених физичких параметара као што је пречник ињекторске цевчице унутар пламена или бакље, као и геометријом посматране слике. Спектралне интерференце могу бити смањене тако што се унапреди резолуција, одабиром алтернативне спектралне линије са мањим интерференцама. Првобитни ICP инструменти нису користили шер гас, зато су били ограничени на апликацију само „чистих“ матрикса.

Због комплексних проблема матрикса и широког опсега концентрација елемената у реалним узорцима, постоји много случајева где аксијално читање је неодговарајуће за анализу. Развој ове технике у последње време комбинује аксијално и радијално читање (Слика 17.). Са оваквим системом, аналитичар има могућност комбиновања без куповине два различита ICP инструмента.



Слика17. Комбиновање аксијалног и радијалног читања

Извор: Charles B. Boss and Kenneth J. Fredeen

Процесуирање сигнала и контрола инструмента

Електроника која се користи за процесуирање сигнала код ICP-ја користи фотмултипликаторску детекцију. Електрична струја која се мери на аноди ПМТ-а се претвара у информацију коју користи рачунар или аналитичар који управља рачунаром. Први корак је претварање струје са аноде која заправо представља интензитет емисије, у напонски сигнал. Модерни инструменти ICP-OES користе дигитално процесуирање сигнала, сигнал напона се претвара у дигиталну информацију кроз аналогно - дигитални конвертер. Овакву дигиталну информацију онда користи рачунар за даље процесуирање, да би крајњи резултат био информација која се касније преноси до аналитичара у форми бројева који представљају или интензитет емисије или концентрација.

Са ПМТ секвенцијалним ICP-јем, могуће је репроцесуирати сачувану спектричну информацију, као што је интензитет бекграунда и интензитети спектралних интерференци, али свакако није

лако прегледати ове податке нити их мењати касније. Са напредним детекторима, као што су CCD и CID, снимак региона таласних дужина и свих интензитета унутар региона који се претвара у дигиталну информацију и тако се перманентно чува. Стога, касније обрађивање података је лако изводљиво. То подразумева следеће: уколико је податак осетљив на неке спектралне интерфернце које нису претходно кориговане или уколико је бекграунд на погрешној таласној дужини, онда су ове корекције још увек изводљиве и концентрације анализата се прерачунају.

Важан део овог инструмента је контрола компјутера која је инкорпорирана са инструментом. Компјутер са екстерном контролом заправо служи као, „мост“ између инструмента и аналитичара. Компјутер је неопходан да би се руковало великим бројем података које један инструмент генерише. Проток аргона, посматрана висина и остали променљиви параметри се контролишу мануелно од стране аналитичара. Код софистицираних верзија ове технике, скоро свака функција је аутоматска, што значи да је контролисана од стране рачунара.

Софтвер

Он је подједанко важан као аутоматика инструмента зато што служи као контрола инструмента, а у исто време и средство комуникације између инструмента и аналитичара. Циљ доброг софтвера је не само да контролише инструмент већ да поједностави свеукупну радњу самог инструмента. Области у којима је важан овај аспект не укључује само анализу већ развијање аналитичких метода и каснијих извештаја резултата. Развијање методе укључује одабир правих параметара за извођење анализе као што су таласне дужине, напони на ПМТ-у, корекција тачака бекграунда, концентрације стандарда. Могућност посматрања спектралне информације се приказује графички.

Још један од важних ствари у овом делу о софтверу, јесте опис МСФ-а. (eng. *Multicomponent Spectral Fitting*). МСФ представља режим обраде који раздваја спектар анализата од спектра интерфернце коришћењем математичких модела. Свакако, ништа од наведених перформанси не би било могуће уградити у ICP инструмент да није било значајног технолошког и компјутерског напретка.

Аутосемплер

Аутосемплер представља један од најкоришћенијих екстерних делова ICP –OES-а. Типичан аутосемплер има капацитет за око 100 узорака док неки већи модели могу имати простор и за 300 или чак 500 узорака. Основна идеја је да се омогући да аналитичар има слободно време током анализе, једини задатак аналитичара у идеалном случају би био стављање стандарда и узорака у аутосемплер и стартовање анализе. То се зове „радња без надзора“ и има широку примену када су у питању лабораторије које имају велики проток узорака.

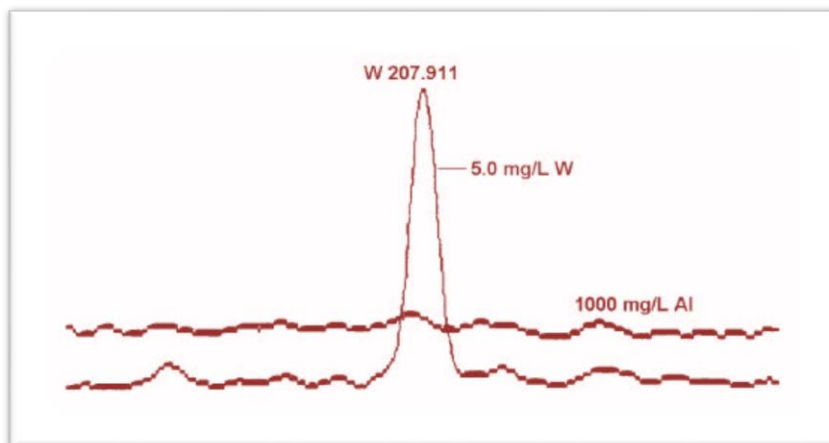
1.4 Могуће интерфернце (сметње) при анализи и спектралне корекције

Спектралне интерфернце код овог инструмента спадају у четири различите категорије. Ове категорије су: **обично бекграунд померање, косо преклапање спектра, директно преклапање, комплексно померање бекграунда**. Свака од ових интерфернци има своје узроке и решење.

Најчешћи тип спектралне интерфернце је на срећу и најлакши да се коригује а то је **обично бекграунд померање**. Ова интерфернца је дефинисана као промена у интензитету бекграунда

која је константна изнад датог опсега. На пример, 0.5 nm на обе стране линије анализата. Бекграунд померање може ићи горе или доле. На Слици 18. приказан је пример обичног померања бекграунда на горе. Доњи део слике је добијен уношењем воденог раствора који садржи 0.5 mg/l

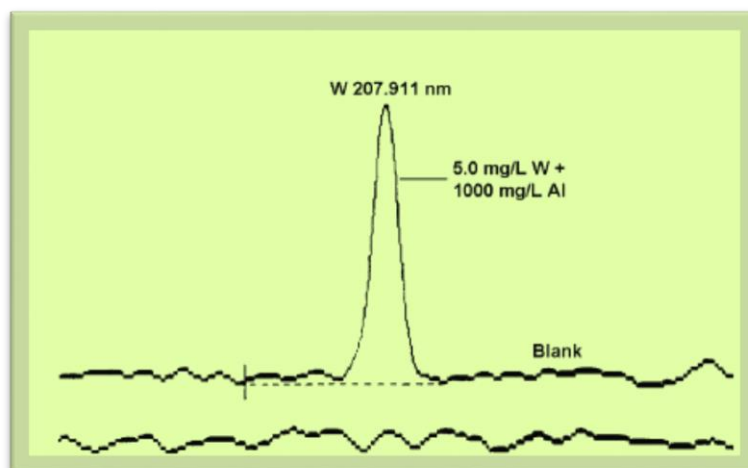
волфрама у ICP – OES инструмент и онда скенирање преко 0.25 nm спектралног опсега центрираног на таласној дужини анализата.



Слика18. Приказ обичног бекграунд померања узорковане алуминијумом од 1000 mg/L на таласној дужини волфрама од 207.911 nm

Извор: Charles B. Boss and Kenneth J. Fredeen

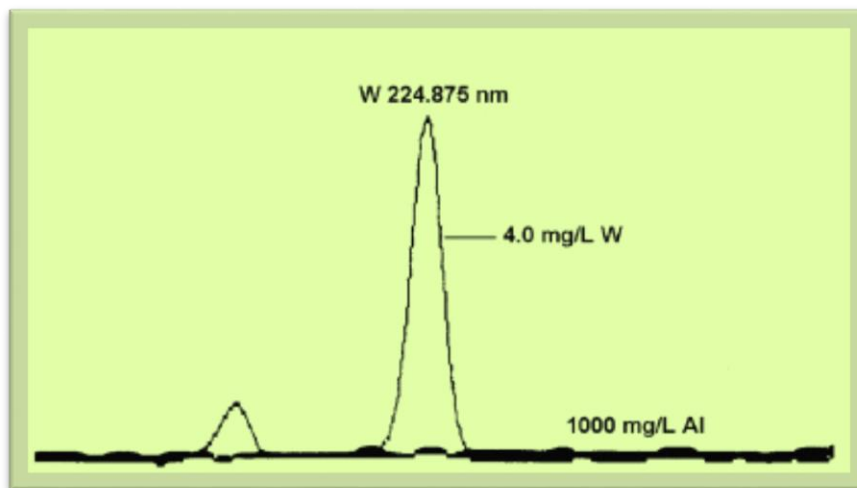
Ефекат алуминијумовог континуума јесте повећање нивоа емисије бекграунда у близини линије волфрама. На срећу, интензитет алуминијумовог континуума може бити аутоматски измерен и након тога одузети од интензитета мерења таласне дужине волфрама да би се кориговала интерференца. Да би се ово извело, тачка корекције бекграунда ће бити изабрана негде близу, али да се не ослања на профил линије волфрама као што је приказано на *Слици 19*.



Слика19. Корекција једне тачке за обичну бекграунд интерференцу узорковане алуминијумом од 1000 mg/L на таласној дужини волфрама од 207.911 nm

Извор: Charles B. Boss and Kenneth J. Fredeen

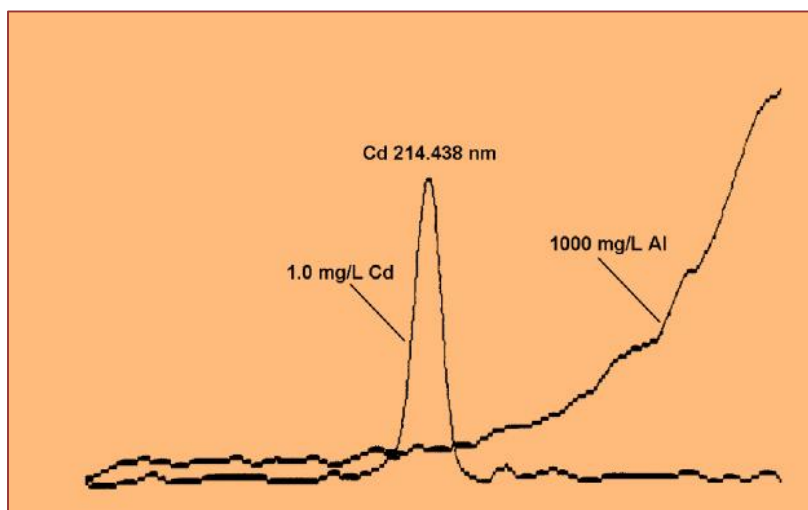
Алтернативна бекграунд корекција у овом случају ће бити селекција различите емисионе линије за волфрам која неће утицати на континуум алуминијума као што је приказано на *Слици 20*.



Слика20. Нема померања бекграунда узорковане алуминијумом од 1000 mg/L на таласној дужини волфрама од 207.911 nm

Извор: Charles B. Boss and Kenneth J. Fredeen

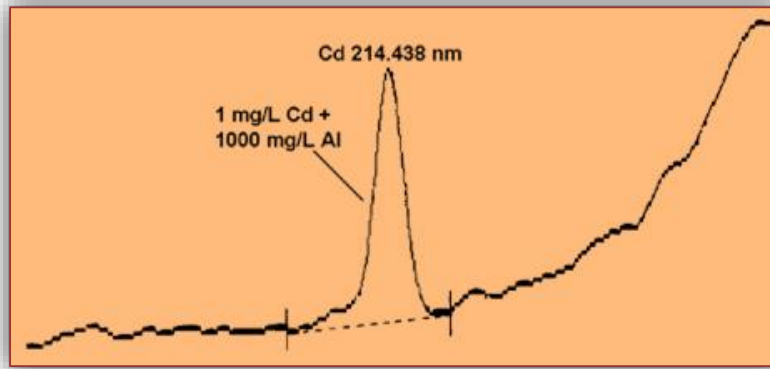
Пример **косог преклапања спектра** јесте горње косо бекграунд преклапање приказан на *Слици 21*. У присуству високе концентрације алуминијума, линија кадмијума на таласној дужини 214.438 nm је преклопљена једним краком пика алуминијумове линије која се простирала прилично. Овакво преклапање узрокује горње косо позитивно померање на линији анализата кадмијума.



Слика21. Спектар бекграунда алуминијума представља косо бекграунд померање на таласној дужини 214.438 nm кадмијума

Извор: Charles B. Boss and Kenneth J. Fredeen

Пошто косина линије крила емисије алуминијума је константна на обе стране кадмијумове линије, две тачке бекграунда се користе да коригују косо бекграунд преклапање. Те тачке се бирају са обе стране пика кадмијума као што је приказано на *Слици 22*.

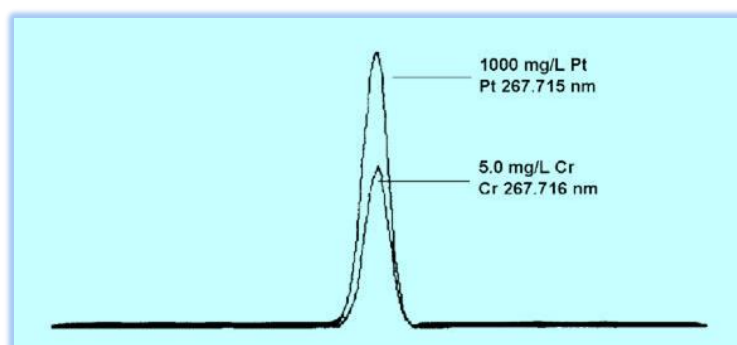


Слика22. Одређивање почетка и краја пика тј кориговање интерфернце путем бекграунд тачака

Извор: Charles B. Boss and Kenneth J. Fredeen

Разлог појаве косог преклапања спектра најчешће присуство веома интензивне атомске или јонизоване емисионе линије која се продужила или због високе концентрације тог елемента у узорку или због присуства електричних поља унутар плазме. Још један од узрока може бити и од молекуларних извора емисије који се налазе у ICP пражњењу, поготово када плазма није заштићена од амбијенталне атмосфере.

Директно спектрално преклапање – Ниједан елемент нема идентичну атомску или јонску емисиону линију као неки други елемент. Ипак, свака спектрална линија има коначну ширину и сва мерења у системима нису савршена. Пошто излазни зарези на монохроматору и полихроматору имају коначне ширине, светлост измерена на детектору заправо долази од малог броја таласних дужина. Стога, није познат начин како да се посматра само једна таласна дужина. Због оваквих ограничења, две линије могу изгледати преклопљено. Висока резолуција оптичких система дефинитивно ограничава ефекте спектралних преклапања. Није увек могуће избећи спектрално преклапање посебно зато што код полихроматроских система нема можда алтернативна таласна дужина. На Слици 23. је приказано директно спектрално преклапање.



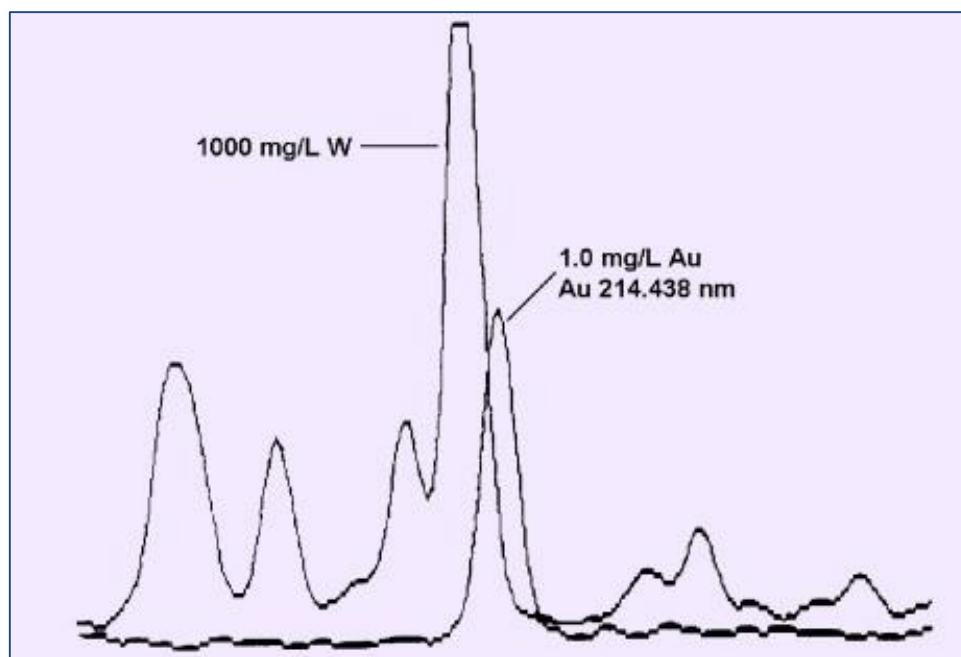
Слика23. Директно спектрално преклапање узроковано матриксом платине на емисионој линији хрома 267.716 nm

Извор: Charles B. Boss and Kenneth J. Fredeen

Уколико алтернативна таласна дужина није доступна, могуће је кориговати интерференце коришћењем техника корекција интерног елемента. У наведеној техници, корекција је извршена

мерењем интензитета емисије елемента који интерферира на другој таласној дужини и примена фактора корекције на саме резултате.

Комплексна бекграунд померања - Она представљају варирање у интензитету бекграунда значајно на странама линије анализата. Ова интерференца је углавном узрокована појавом броја интензивних, веома близу смештених емисионих линија и врло вероватно преклопљених, таласних дужина анализата. Пример комплексног бекграунд преклапања је приказан на *Слици 24*.



Слика24. Волфрамов матрикс прави комплексно бекграунд преклапање на таласној дужини злата од 214.438 nm

Извор: Charles B. Boss and Kenneth J. Fredeen

Такође, постоји и пети тип интерференци, ако се може тако назвати, а то је апсорпциона интерференца. Она се одвија када је део емисије од анализата апсорбован пре него што дође до детектора. Постоје два узрока ове појаве код ICP-OES-а. Прва је апсорпција емисије испод 190 nm од стране кисеоника у невакумираном или непрочишћеном спектрометру. Други је када је концентрација јако емитујућег елемента тако висока да јони или атоми тог елемента који су на нижем енергетском нивоу транзиције од интереса, апсорбују значајне количине зрачења емитоване од стране побуђених атома или јона. Овај ефекат, познат као аутоапсорпција, обично одређује горњи крај линеарног радног опсега за дату емисиону линију. Емисионе линије и радни опсези би требало бити изабрани да би се избегао овакав тип интерференци.

Начини на који може да се утиче на корекцију интерференци су различити. Један од њих је припрема стандарда тако да они садрже елементе који интерферирају а који се налазе у самом узорку, водећи рачуна да је концентрација ових елемената буде иста у свим растворима. Неки аналитичари користе методу стандардног додатка за корекцију интерференци. Међутим, време и труд који су потребни да се изведе овај метод, представља се као мана и то ограничава употребу код ICP-OES-а.

2. Тешки метали, аерозагађење, атмосферске честице ПМ₁₀

Атмосфера представља гасовити слој око планете Земље. То је прозирни слој сачињен од више гасова кроз који соларна енергија или зрачење пролази и одржава живот на Земљи. Начин на који она одржава живот на Земљи су и разлози због чега је атмосфера веома важна. Један од разлога јесте и тај што спречава продор УВ зрачења и другог краткоталасног зрачења који би у оригиналном индексу био веома штетан по живи свет на Земљи и ДНК у ћелијама живих бића. Такође, то имплицира даље и на оптималне температуре, које би без атмосфере биле сигурно у великим екстремима, што би било немогуће за опстанак живота на Земљи. Други разлог је тај што наша атмосфера садржи кисеоник, који је неопходан елемент за дисање живих организама. Исто тако, игра важну улогу као медијум у транспорту хемијских једињења у воду (у виду кише, снега, водене паре, итд.) као што су угљен диоксид и кисеоник (циклус ових једињења између биљака и животиња) као и азот, чији је постотак највиши у атмосфери, да би биљке могле да се развијају. Због тога је важно очувати атмосферу. Међутим, појављивање честичних материја и тешких метала услед индустријске револуције направило је атмосферу сасвим другачијом од оне која је првобитно била присутна. Брза индустријализација и урбанизација током овог времена довела је до повећања у антропогеним емисијама из фосилних горива и сагоревања биомасе. Честице материја се односи на чврсте и течне честице које су распршене у амбијентални ваздух.

Атмосферске честице аеросола, познате као партикуларне честице или суспендоване честице су микроскопског промера који се мере у микронима, а састоје се од чврсте и течне фазе у атмосфери. Сам термин аеросол се односи на смешу. Састав суспендованих честица зависи од извора њиховог настајања. Они могу бити природни или вештачки. Кад су у питању природни извори они су пореклом из вулкана, полена, површине Земљине коре као што је прашина, разарање стена, честице морске соли. Када су у питању антропогени извори онда су основни извори загађивања углавном пећи за сагоревање дрвета, фабрике за прераду различитих материјала, термоелектране, цементаре, градилишта, депоније, пожари. Од типа супстанци и једињења које се налазе у атмосфери честице могу садржати органску и неорганску материју. Основне компоненте које чине састав ових честица су: нитрати, сулфати, амонијак, натријум – хлорид, угљеник, минерална прашина, а често и тешки метали. Они су и узрочници појаве видљивих ефеката попут смога. Честице су хигроскопске због присуства сумпора и сумпордиоксида те се претварају у сулфате када је висока влажност а ниска температура у ваздуху. Ово изазива смањену видљивост и појаву жућкасте боје у ваздуху.

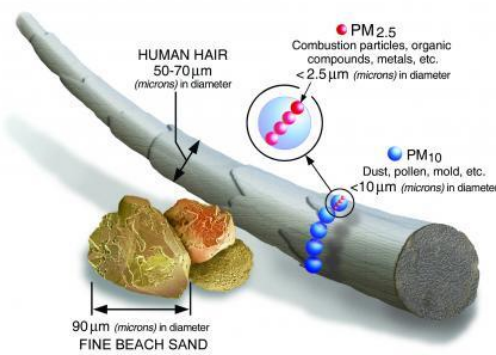
Атмосферске честице се генеришу путем низа различитих физичких и хемијских механизма а емитују се у атмосферу из различитих извора као што су процес сагоревања, индустрије и природни процеси. Укључене су у многе атмосферске процесе и чине важну карику у киселој депозицији као и постизању баланса радијације у атмосфери, директно и индиректно кроз формирање облака.

Неке честице је могуће видети голим оком попут честица прашине, дима и сл., међутим за неке је неопходан електронски микроскоп. Што се тиче величине ПМ честица оне се налазе у следећем распону углавном:

1. ПМ ≥ 10 μm – грубе честице које се лако удишу и чији је распон у принципу око 10 микрона и веће
2. ПМ $\leq 2,5$ μm – fine и ултраfine честице које веома лако улазе у плућне алвеоле чије је опсег 2,5 микрона и мање

Грубе честице углавном настају као продукт распадања већих честица, попут прашине, процеса из пољопривреде, рударења као и несагоривих материјала при сагоревању фосилних горива. Зрна полена, споре буђи и делови биљака као и инсеката такође могу бити продукт стварања

честица у атмосфери. Фине честице се у већини случајева формирају од гасова. Ултрафине честице (до 0,1 микрометар) настају као производ иницијалног нивоа у којем гас постаје честица. Ове честице могу нарасти и до 1 микрометар кроз процес кондензације, када се додатни гас кондензује на честици или кроз процес коагулације, када се две или више честица комбинује стварајући једну већу честицу. Честице које су произведене интермедијарним реакцијама гасова се називају секундарне честице. Четири класе које могу бити саставни део честице су: тешки метали (испаривају у процесу сагоревања), елементарни угљеник (настао од кратких С молекула који су генерисани из сагоревања), органски угљеник, сулфати и нитрати. Сагоревањем фосилних горива као што су угаљ, нафта и бензин могу се произвести: грубе честице које се испуштају из несагоривих материјала као што је летећи пепео, fine честице које долазе од кондензовања материјала испуштених током сагоревања и секундарне честице. Већина укупне масе честица у атмосфери, сачињавају честице опсега од 0,1 до 2,5 μm . Када размишљамо о величини честице онда не можемо ни да замислимо колико су ти опсежи заправо мали. Уколико посматрамо у односу на влас косе размере ПМ честица онда су то прикази као на Слици 25.



Слика25. Приказ ПМ честица у односу на влас косе

Извор: <https://www.epa.gov/pm-pollution/particulate-matter-pm-basics#PM>

Већина ПМ честица се формирају у атмосфери као резултат хемијских реакција између полутаната. Аеродинамичке карактеристике одлучују како ће се честице транспортовати у атмосфери и како могу бити уклоњене. Ове карактеристике такође одлучују колико далеко у респираторни систем могу да оду честице. Њихов неправилан облик и аеродинамичко понашање изражава се у облику идеалне сфере. Само узорковање и опис честица се базира на аеродинамичком пречнику који се у конвенционалном говору назива и величина честице. Честице могу имати исти аеродинамички пречник, а да имају различите димензије и облике. Концентрација и композиција честица варира са величином, временом и локацијом и веома зависи од удаљености извора, емисије, ефикасности механизма отклоњавања и различитих метеоролошких параметара који утичу на вертикалну и хоризонталну дистрибуцију. Што се тиче саме величине честица, постоје сателитска мерења величине честица која се називају још и оптичка дебљина, а базирају се на чињеници да честице мењају начин на који атмосфера рефлектује и апсорбује видљиво и инфра зрачење. Што би значило, уколико је оптичка дебљина мања од 0.1 то имплицира на кристално чисто небо и велику видљивост, док величина око 1 имплицира на веома магловите услове.

Ако се запитамо како су честице формиране у ваздуху, оне могу потицати од различитих извора, а и бити условљене многим параметрима. Због своје величине, која може варирати од неколико нанометара па све до десет и више микрометара, оне имају и различите утицаје на здравље људи и уопште на загађење ваздуха. Што се тиче састава самих честица, као што је већ напоменуто,

највећи удео заузимају органске и неорганске компоненте. Једна трећина PM_{10} концентрације и чак половина $PM_{2.5}$ чине неорганске компоненте, као што је амонијум јон (NH_4^+), нитрати (NO_3^-), сулфати (SO_4^{2-}) и тешки метали. Ове супстанце су резултат хемијских реакција у атмосфери укључујући ПМ прекурсор гасове попут: NH_3 , NO_x , SO_x . Органска компонента чини 30 % $PM_{2.5}$ и 20% PM_{10} од којих су неке органске компоненте полу испарљиве.

Као што је већ напоменуто, атмосферске честице су од великог значаја за проучавање загађења у ваздуху и климатских промена. Неки од параметара који описују ПМ честице су масена концентрација и расподела честица према величини.

Што се тиче техника узорковања, постоји неколико израза који су уско повезани са методом узорковања: укупна суспендована материја (честице) (*Total suspended particulates – TSP*) убраја честице различитих величина. Неке пропорције ТСП-а садрже честице које су сувише велике да би ушле у човеков респираторни систем, стога ТСП није добар индикатор изложености људског организма овим честицама. ТСП се одређује високо запреминским гравиметријским узоркивачем који сакупља суспендоване честице на стакленом филтер папиру. Горња граница у Европи за ТСП је и до 160 микрона у пречнику. ТСП стандарди за узорковање се користе у САД. Неколико земаља у Централној и Источној Европи још увек врши мониторинг и базирају методе на мерењу ТСП-а. Како су мониторинг и анализа података временом постали софистициранији, фокус је на постепеном премештању на fine честице и њиховом подобнијем истраживању. Скорашња истраживања су показала да fine честице, које могу да уђу у алвеоле плућа или чак и дубље, су одговорне за смртност код хумане популације повезану са високим нивоима изложености честицама. Детаљне студије сугеришу на то да fine честице су узрок многих здравствених обољења, док су грубе честице те које изавијају занемарљив утицај. Честице које највише могу утицати на здравствене проблеме јесу честице опесега $PM_{10-2.5}$.

2.1 Тешки метали и ПМ честице

Атмосферске честице ПМ изазивају велику забринутост међу Агенцијама које се баве здрављем и животном средином. ПМ је јак потенцијал за адсорбовање токсичних метала, који затим могу ући у људско тело кроз инхалацију и имати штетне физиолошке ефекте. Излагање ПМ-у је повезано са широким спектром болести, укључујући кардиоваскуларне и респираторне болести и рак плућа. Постоји растући доказ да су тешки метали адсорбирани на ПМ кључни за токсичност и штетни по здравље хумане популације. Метали су елементи адсорбовани на атмосферским ПМ честицама које са својим циклусом кружења загађења из ваздуха се могу такође депоновати у земљишту, воденим телима и листовима биљке преко мокре и суве депозиције. Тада се могу наћи у биљкама или животињским органима кроз биохемијске процесе; онда људи могу бити изложени конзумирањем контаминираних биљака или животиња. Да би се контролисало атмосферско загађење тешким металима, од суштинског значаја је спровођење ефикасног управљања ризицима животне средине. Модели брзе евалуације спацио-темпоралне дистрибуције (однос простор- време расподеле), тешких метала, практични програми раног упозорења развијени комбиновањем података мониторинга и интердисциплинарним истраживањима, као што су модели дифузије загађивача атмосфере, епидемиолошке истраге, токсиколошки експерименти наравно увођење већ савременог вида сакупљања и синтезовања информација- географски информациона системи.

Међутим, тешки метали су важне компоненте ПМ у атмосферском окружењу и имају сложен тип загађења. Још увек постоји неколико потенцијално важних проблема које захтевају посебну пажњу и даља истраживања пре него што направимо свеобухватно разумевање догађаја и понашање тешких метала у ПМ. Прво, у поређењу са грубом ПМ, fine честице (ПМ_{10-2.5}, честице са аеродинамичним пречником ≤ 10) имају већу површину по јединици масе, те омогућавајући акумулацију у ПМ_{10-2.5} тешким металима; ПМ_{2.5} је такође опаснији него грубље честице због дужег боравка у атмосфери и дубљег продирања у плућа. Стандардне или референтне вредности за атмосферске Pb, Cd, As које је предложила Европска унија и Светска здравствена организација, као и најновији Кинески „стандарди квалитета амбијенталног ваздуха“ (ГБ3095-2012) који су издати 2012. године, тренутно се заснивају на тешким металима концентрације у грубим ПМ. Атмосферске концентрације Hg се одређују као елементарна жива паре (Hg 0). Иако подаци о праћењу могу бити одговарајући да задовоље сигурносне захтеве стандарда, концентрације тешких метала у амбијенталном ваздуху и степен штетних ефеката изазваних тешким металима у ПМ_{10-2.5} остају нејасне. Неопходно је водити више истраживања и анализе на тешким металима у финој ПМ фракцији или чак проширити и на ултрафине ПМ (ПМ_{0.1}, честице са аеродинамичким пречником $\leq 0,1$ μm) да би се побољшала корисност надгледања и контроле атмосферских тешких метала.

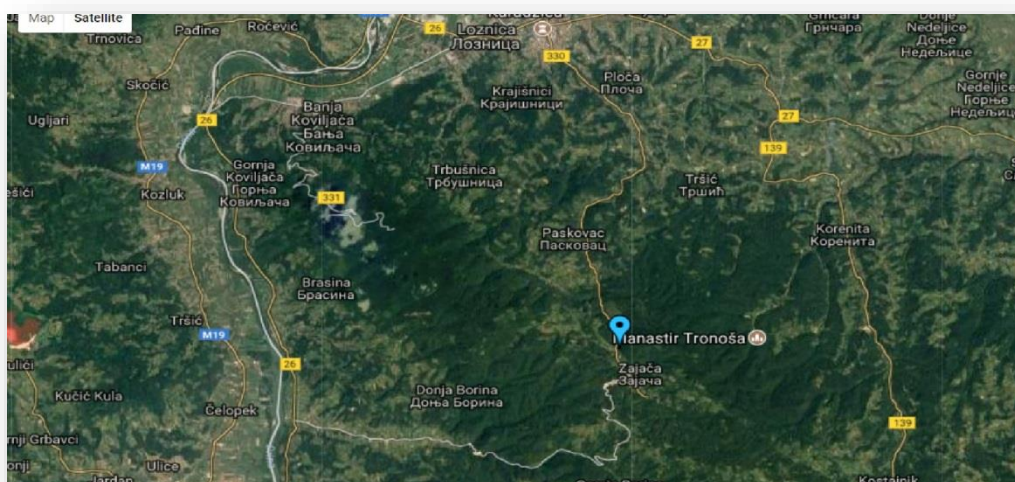
Друго, укупна количина тешких метала у окружењу се обично користи као главни или једини критеријум за процену услова загађења. Генерално је препознато да хемијска специфичност тешког метала вероватно одређује његову биорасположивост и потенцијални ризик по животну средину и здравље људи. Хемијска специфичност тешких метала у чврстом стању узорка може генерално да се одређује секвенцијалним издвајањем различитих врсте као карбонатна фаза која се замењује адсорбованом, редукујућа фаза, фаза оксидабилности и остатак фракције. Прве три врсте типова, посебно адсорбирано- измењивачка карбонатна фаза, сматрају се више мобилном у животној средини и опаснија је за организме него што је отпорна фракција. Пажња би зато требало да буде на хемијској специфичности тешких метала у ПМ.

Треће, ПМ се може директно емитовати у ваздух (тзв. примарни ПМ), или се може формирати секундарно у атмосфери из гасних прекурсора (углавном сумпор диоксида, азотних оксида, амонијака и неметанских органских испарљивих једињења). Секундарни аеросоли углавном се формирају кроз физичко – хемијске процесе у атмосфери и могу бити погођени метеоролошким факторима. Метална једињења су важна класа (по хемијском саставу) ПМ и њихове концентрације и састојци су различити сезонски у атмосфери у градовима. Међутим, и даље је непознато да ли могу утицати метеоролошки фактори на карактеристике тешких метала у ПМ. Штавише, то би било од великог значај проучавати ефекте промена климатских фактора на атмосферско загађење тешких метала уопште. Ово би нам омогућило да боље разумемо транспорт, трансформације и утицај атмосфере на животну средину ПМ-ова у свету. Тешки метали у ПМ имају потенцијал за транспорт на велике раздаљине; ово отежава идентификовање области извора загађења. Стога, временска и просторна дистрибуција тешких метала у ПМ се треба проучавати детаљније.

3. Суспендовани ПМ₁₀ у атмосфери на локалитету РТ „Зајача“ и тешки метали у периоду од 2012. - 2015. године

3.1 Локалитет РТ „Зајача“

Зајача се географски налази у Западној Србији и припада Мачванском округу. Најближи град је Лозница и често се и помиње као насељено место града Лознице. У насељу Зајача живи 561 пунолетни становник, а просечна старост становништва износи 39,1 година (36,9 код мушкараца и 41,4 код жена). У насељу има 224 домаћинства, а просечан број чланова по домаћинству је 2,93. Према последњим анализама примећен је пад у броју становника.



Слика 26. Сателитски снимак географског положаја Зајаче

Извор: <http://www.maplandia.com/serbia-and-montenegro/srbija/zajaca/>

Што се тиче привреде, у Зајачи постоји рудник антимона и олова који је отворен 1877. године и топионица олова. Рудник и топионица су приватизовани 2006. године и од тада је вишеструко увећана производња сировог олова. Сви рудници су лоцирани 100-700 метара од стамбених објеката и локалне основне школе. Већина становника Зајаче су запослени у руднику. Године 2006. рудник и топионица су приватизовани од стране српске фирме, „Фармаком мб“ који је представио програм своје фирме и ставио свој радни фокус на рециклажу и прераду старог олова. Између 2006. и 2011. године годишња производња је порасла са 4.000 тона на 26.000 тона сировог олова. У 2007. години „Фармаком мб“ је инсталирао своје филтере за пречишћавање ваздуха. Ипак, еколошка инспекција је затворила фабрику два пута у 2007. години због лошег рада филтера. Фабрика је емитовала високе концентрације олова у атмосферу, што је резултовало судским обрачунима и кажњавањем фабрике новчаном казном. И поред тога, постоје депоније од производње антимона и прераде олова који такође представљају додатне изворе загађења у Зајачи. Становници Зајаче тврде према неким анкетама, да производња штети њиховом здрављу. У 2011. години, на захтев становништва насеља Зајача, урађена су медицинска испитивања од стране српских и бриселских лабораторија која су мерила ниво олова у крви деце, који су показали повећане концентрације 50-150% максималних дозвољених

вредности. Становници су контактирали општину и Владу Србије тражећи подршку да се изврши притисак на „Фармаком мб“ у циљу сређивања проблема са високим емисијама у ваздух и токсичним отпадом. Медицинске анализе су поновљене у децембру 2011. године, овог пута уз подршку Министарства здравља Републике Србије и резултати испитивања су потврдили високе концентрације олова у крви деце.

Јануара 2012. године, разочарани становници насеља Зајача су најавили протесте и блокаде путева који нису заживели будући да је Министарство здравља понудило да постави континуирану мерну станицу за мониторинг ваздуха у дворишту поменуте основне школе. Сама фирма „Фармаком мб“ се сложила да је потребно потражити професионалну помоћ у решавању проблема загађења. У јуну 2012. Године „Фармаком мб „ је понудило подземни део старог рудника да се користи као депонија за одлагање токсичног отпада. У априлу 2013. године због економске кризе фирме смањена је производња што је резултовало у благо смањење утицаја загађења на животну средину. Анализе од августа до децембра 2013. године су показивале ниже али перзистентне концентрације нивоа олова у крви. У складу са споразумом између Фармаком мб и Владе Србије, Влада је одговорна да изгради депонију токсичног отпада како би решила проблем некадашње депоније за производњу антимонона. „Фармаком мб“ је изјавио да су платили изградњу депоније токсичног отпада и пребацили одговорност на владу како би га имплементирали. Ипак, компанија није разматрала решење проблема депоније прерађеног олова.

Важност постављања мерних места за узорковање ваздуха су од кључне важности, посебно када су у питању хаваријска загађења, те је и сам поступак узорковања, припреме узорка и анализе узорка.

3.2 Поступци одређивања садржаја Pb, Cd, и Ni у суспендованим ПМ₁₀ честицама и припрема узорака за анализу

Када помињемо одређивање садржаја Pb, Cd и Ni у фракцији ПМ₁₀ суспендованих честица важно је навести и објаснити методе прикупљања узорака са терена локалитета од интереса и навести спровођење анализе и самог поступка припреме узорака за анализу на ICP-OES инструменту. Код узорковања ПМ честица из ваздуха користи се уобичајено аутоматски

узоркивач који врше узорковање ПМ₁₀ честица. Инструмент након 24 часовног узорковања складишти филтере у касету. Строго затворена касета се, заједно са узроцима, транспортује у лабораторију. Због поштовања поступака из Пословника о квалитету, уведен је тзв. **бланк филтер папир** који би у неком случају детектовао контаминацију у току самог транспорта од терена до лабораторије као и контрола у самом чувању узорака.

Обично се након пријема узорака, сами узроци одлажу петријеве шоље и ту се чувају. Један од начина одређивања масе ПМ₁₀ честица је гравиметријска метода, односно мерење на аналитичкој ваги са пет децимала. Након гравиметрије, узорци се и даље чувају у петријевим шољама на чекање за даље анализе на тешке метале. Када се раде узроци тешких метала, користе се кварцни филтер папири како би се минимализовале нечистоће и удео олова који се налази у стакленим филтрима који може довести до контаминације.

Када је у питању припрема узорака за анализу на ICP-OES-у, она се обавља путем микроталасног разарања коришћењем тефлонских кивета. Једна серија, у којима се налази филтер папир за анализу, садржи 18 ml концентроване азотне киселине (HNO₃) и 2 ml водоник –пероксида(H₂O₂).

Концентрирана азотна киселина и водоник пероксид спадају у средње токсичне хемикалије и постоји опасност од иритације слузокоже и коже те и излагање овим хемикалијама треба да буде минимално. Такође, све хемикалије коришћене за анализу морају бити аналитички чисте. Одложени судови остају минимум сат времена у дигестору да би се све потенцијалне реакције завршиле до краја. Важно је да узорак буде у потпуности потопљен у киселину због ефикаснијег одвајања узорка са филтер папира. Микроталасна пећ садржи сензор за притисак и температуру који константно прате стање контролне кивете. Наравно, након завршеног процеса разарања, судови се оставе да би се охладили, а затим се поставе у дигестор ради декомпресије суда. Судови се затим отворе и квантитативно дејонизованом водом пренесе у чист нормални суд који је обично запремине од 50 ml. Често се примењује и центрифугирање узорка. Тако припремљени узорци су спремни за анализу на ICP –ју.

3.3 Анализа узорака на ICP-OES-у Optima 7000

Као што је већ описано, анализа на ICP- ју представља мултиелементарно одређивање уз помоћ секвенцијалног аксијалног емисионог инструмента. Узорак унет у инструмент се распршује у аеросол и тако бива транспортован до плазме. У атомизованом а касније и јонизованом аргоновом гасу ствара се емисиони спектар анализата у узорку. Спектар се у спектрометру разлаже, а сами интензитети емисионих линија на одређеним таласним дужинама које се мере на CCD детектору. Контролу самог инструмента обавља аналитичар контролишући параметре током анализе и екстерном контролом преко софтвера на рачунару. Током анализе може доћи до различитих сметњи (спектралних, физичких и хемијских) које се могу са адекватним вештинама и знањем аналитичара отклонити скоро потпуно успешно извести анализу до краја.

Неизоставни поступак у анализи је конструисање калибрационе праве. Она се конструише тако што се направи серија стандарних раствора од одабраних реагенаса. То су смеше више анализата код којих се води рачуна да се спречи међусобна хемијска некомпатибилност тако што су анализи међусобно раздвојени у пет група и међусобно спектрално преклапање тј. спектралне сметње током калибрације. Тако спремљење растворе називамо серија стандарних раствора којом вршимо калибрацију инструмента а она се увек врши након центрирања оптике која се иначе врши прављењем раствора за центрирање оптике који садржи 5 µg/ml Mn у 5% HNO₃ vol/vol.

Тако спремљени раствори су спремни за анализу. Након калибрације се покреће секвенца која користи анализу раствора за верификацију калибрације и анализу раствора узорака. На тај начин добијамо низ резултата од анализе узорака у складу са креираном методом коју сваки аналитичар креира засебно у складу са потребама анализе.

Након анализе и прорачуна, аналитичар израђује Извештај о садржају тешких метала у фракцији ПМ₁₀ суспендованих честица која садржи основне информације о анализи као што су идентификација узорака, датум и време испитивања, одступања и сл.

Уз овај Извештај иде и процена мерне несигурности, границе детекције, опсег мерења, тачност и прецизност у оквиру анализе која свакако има своје документоване процене у оквиру поступка валидације дате методе.

3.4 Добијени резултати и статистичка обрада свих података тешких метала са локалитета РТ „Зајача“ у периоду 2012-2015. године

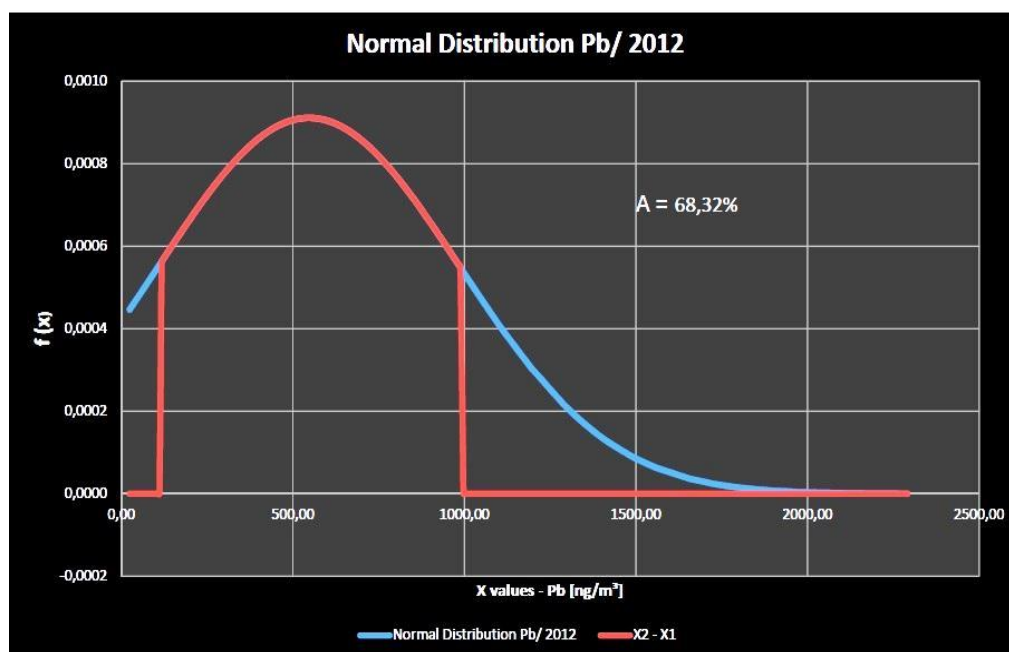
Прикупљањем података из анализе тешких метала за 2012 -2015. годину добијени су обрађени подаци који су приказани у виду дијаграма стандардне дистрибуције. Због дужине трајања анализе, подаци су сортирани по датумима и вредностима концентрација, те су сходно томе и представљени тако у дијаграмима. Приликом обраде, узето је у обзир да постоје периоди када инструмент није био у функцији из техничких разлога те постоје и вредности које нису записане, међутим су оне занемарљиве у односу на читав низ вредности за једну годину. Сви добијени подаци су урађени у оквиру Националне лабораторије за ваздух Агенције за заштиту животне средине.

У следећим параграфима биће приказан график расподеле вредности у периоду 2012-2015. године за тешке метале Pb, Cd и Ni. Гледајући аритметичку средину вредности, као и „осциловање“ резултата око аритметичке средине, долази се до врло битног податка за даљу обраду.

Накнадном обрадом података биће приказан режим рада фабрике у току године. Обрађени подаци су интерпретирани помоћу дијаграма расподеле вредности тешких метала у току године и на крају ће бити приказан упоредни дијаграм који графички приказује логику у раду фабрике.

4. Приказ дијаграма резултата за 2012. годину тешких метала(Pb,Cd i Ni) у ваздуху на локалитету РТ „Зајача“

Олово(Pb) -2012. година



| | |
|----------|----------|
| σ | 437,8661 |
| μ | 547,0321 |

| | |
|----------------|----------|
| $\mu + \sigma$ | 984,8983 |
| $\mu - \sigma$ | 109,166 |

Дијаграм бр.1 Приказ Pb за 2012. годину

На дијаграму бр. 1, приказана је нормална дистрибуција вредности Pb у ваздуху за 2012.годину. Обрадом података добијених анализом инструмента ICP – OES на локацији РТ „Зајача“, добијени су следећи статистички параметри:

$$\text{min.value} = 0.8 \text{ ng/m}^3$$

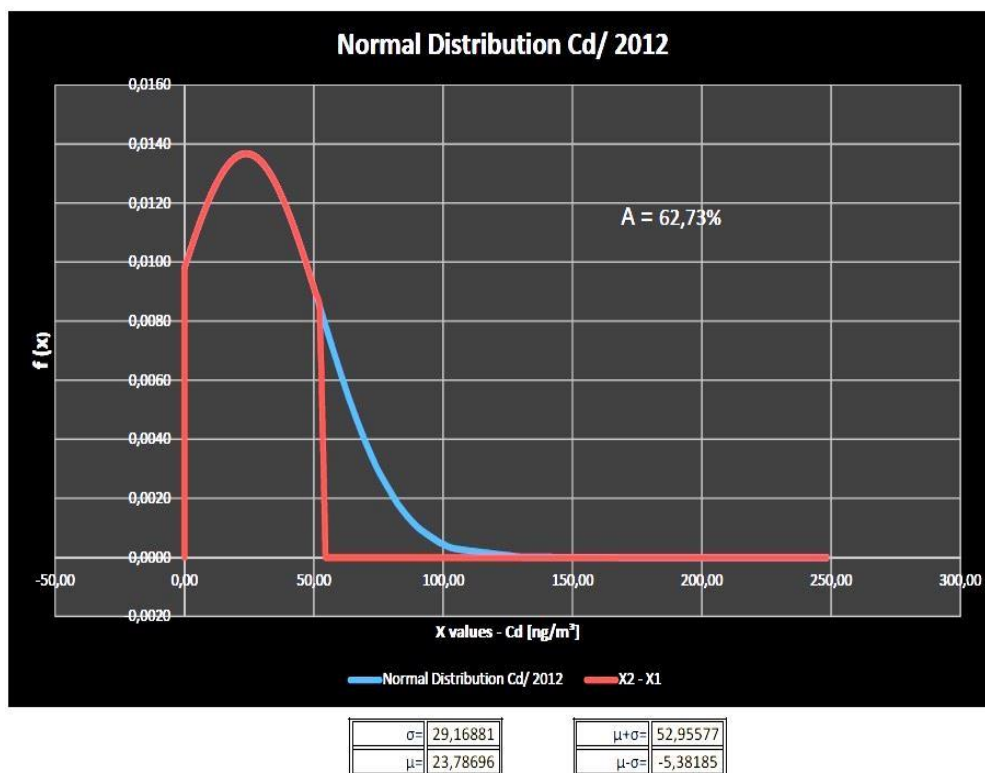
$$\text{max.value} = 235 \text{ ng/m}^3$$

$$\sigma = 437,8661 \text{ ng/m}^3$$

$$\mu = 547,0321 \text{ ng/m}^3$$

У оквиру једне стандардне девијације налази се **68,32%** укупних резултата.

Кадмијум (Cd) -2012. година



Дијаграм бр.2 Приказ Cd за 2012.годину

На дијаграму бр. 2, приказана је нормална дистрибуција вредности Cd у ваздуху за 2012. годину. Обрадом података добијених анализом инструмента ICP – OES на локацији РТ „Зајача“, добијене су следећи статистички параметри:

$$\text{min.value} = 0.0 \text{ ng/m}^3$$

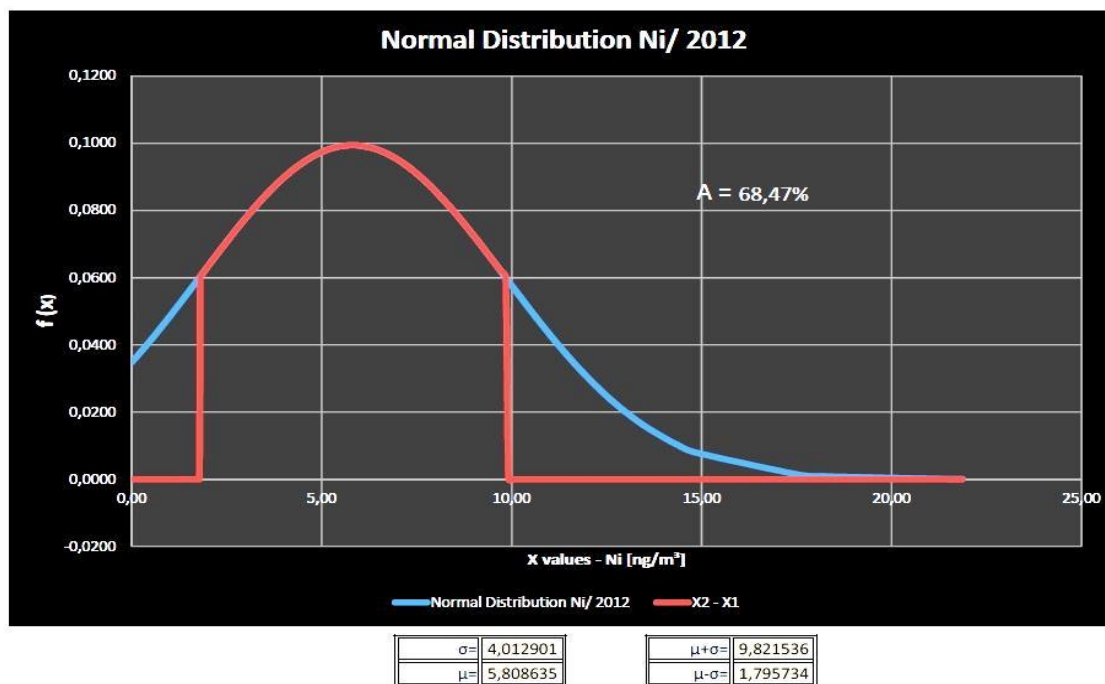
$$\text{max.value} = 248 \text{ ng/m}^3$$

$$\sigma = 29,16881 \text{ ng/m}^3$$

$$\mu = 23,78696 \text{ ng/m}^3$$

У оквиру једне стандардне девијације налази се **62,73%** укупних резултата.

Никл (Ni) за 2012. годину



Дијаграм бр.3 Приказ Ni за 2012. годину

На дијаграму бр. 3, приказана је нормална дистрибуција вредности Ni у 2012. години. Обрадом података добијених анализом тешких метала на инструменту ICP – OES на локацији РТ „Зајача“, добијене су следећи статистички параметри:

$$\text{min.value} = 0.0 \text{ ng/m}^3$$

$$\text{max.value} = 21,9 \text{ ng/m}^3$$

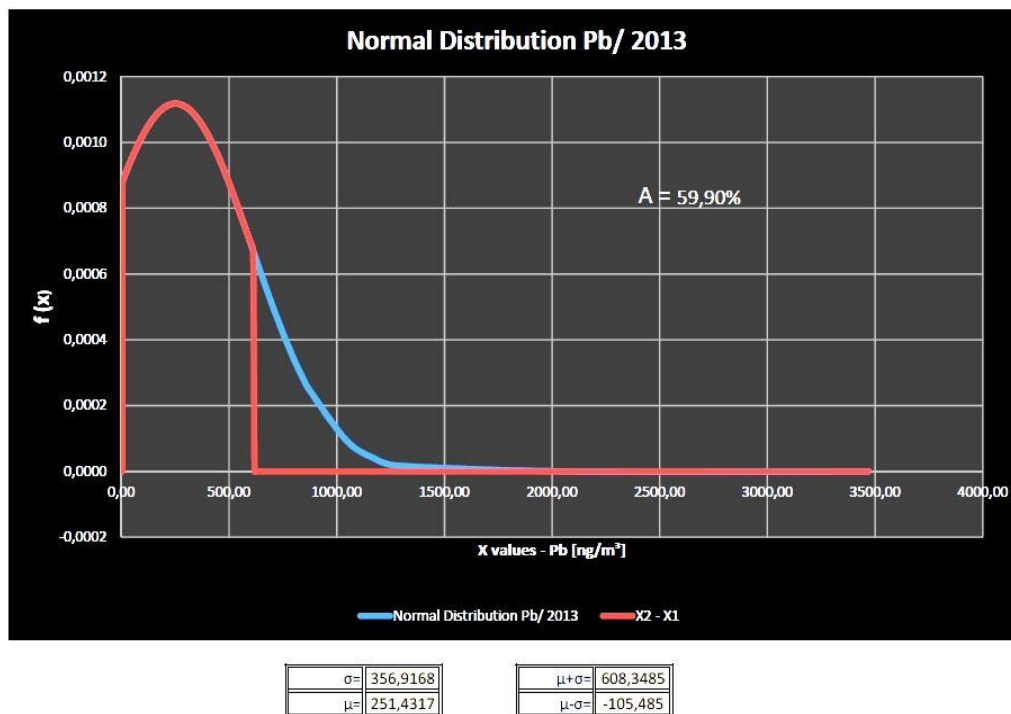
$$\sigma = 4,012901 \text{ ng/m}^3$$

$$\mu = 5,808635 \text{ ng/m}^3$$

У оквиру једне стандардне девијације налази се **68,47%** укупних резултата.

4.1 Приказ дијаграма резултата за 2013. годину тешких метала (Pb, Cd и Ni) у РТ „Зајача“

Олово (Pb) за 2013. годину



Дијаграм бр 4. Приказ Pb за 2013. годину

На дијаграму бр. 4, приказана је нормална дистрибуција вредности Pb у 2013. години. Обрадом података добијених анализом инструмента ICP – OES на локацији РТ „Зајача“, добијене су следећи статистички параметри:

$$\text{min.value} = 5.5 \text{ ng/m}^3$$

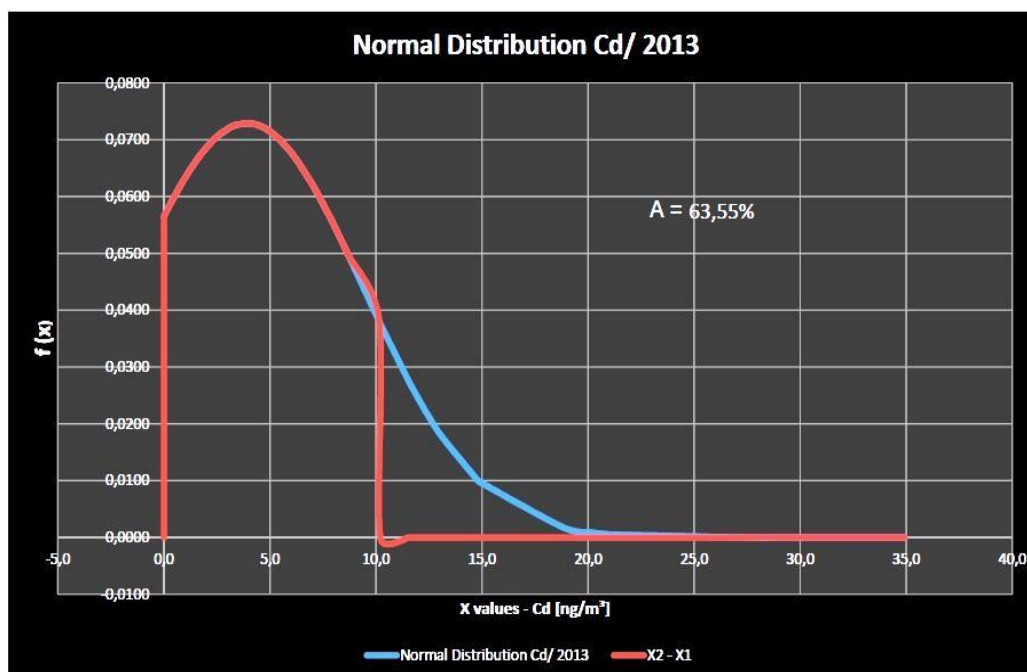
$$\text{max.value} = 3468,7 \text{ ng/m}^3$$

$$\sigma = 356,9168 \text{ ng/m}^3$$

$$\mu = 251,4317 \text{ ng/m}^3$$

У оквиру једне стандардне девијације налази се **59,90%** укупних резултата.

Кадмијум (Cd) за 2013. годину



| | | |
|----------|---|----------|
| σ | = | 5,47033 |
| μ | = | 3,902549 |

| | | |
|----------------|---|----------|
| $\mu + \sigma$ | = | 9,372879 |
| $\mu - \sigma$ | = | -1,56778 |

Дијаграм бр.5 Приказ Cd за 2013.годину

На дијаграму бр. 5, приказана је нормална дистрибуција вредности Cd у 2013. години. Обрадом података добијених анализом тешких метала на инструменту ICP – OES на локацији РТ „Зајача“, добијене су следећи статистички параметри:

$$\text{min.value} = 0,0 \text{ ng/m}^3$$

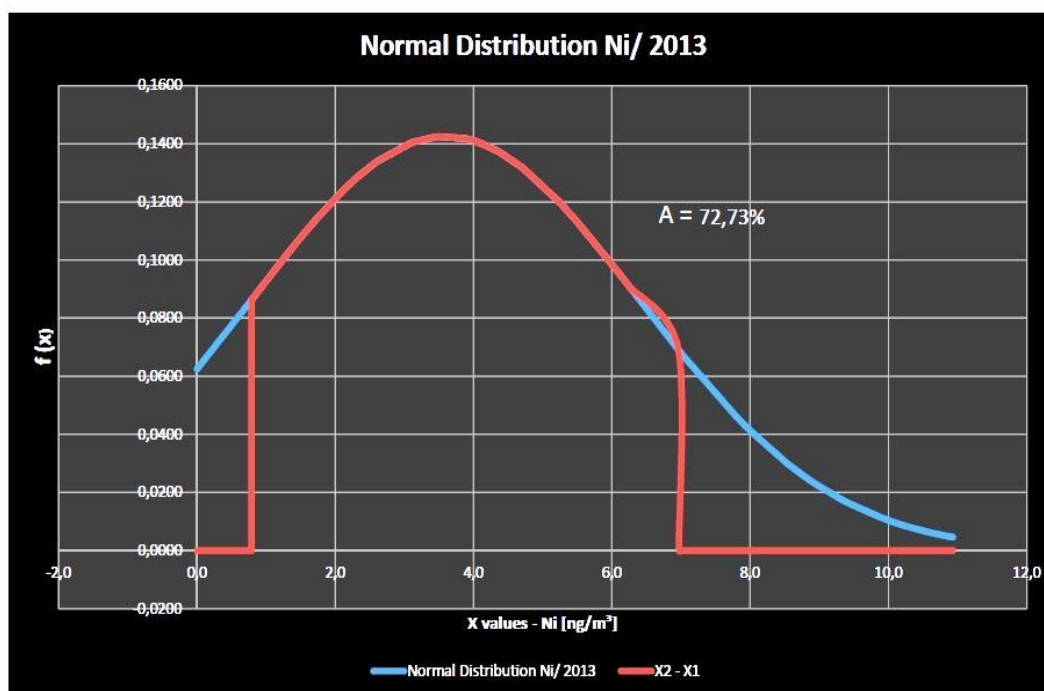
$$\text{max.value} = 34,9 \text{ ng/m}^3$$

$$\sigma = 5,47033 \text{ ng/m}^3$$

$$\mu = 3,902549 \text{ ng/m}^3$$

У оквиру једне стандардне девијације налази се **63,55%** укупних резултата.

Никл(Ni) за 2013.годину



| | |
|-----------|----------|
| $\sigma=$ | 2,798383 |
| $\mu=$ | 3,594314 |

| | |
|---------------|----------|
| $\mu+\sigma=$ | 6,392697 |
| $\mu-\sigma=$ | 0,795931 |

Дијаграм бр.6 Приказ Ni за 2013. годину

На дијаграму бр. 6, приказана је нормална дистрибуција вредности Ni у 2013. години. Обрадом података добијених анализом инструмента ICP – OES на локацији РТ „Зајача“, добијене су следећи статистички параметри:

$$\text{min.value} = 0,0 \text{ ng/m}^3$$

$$\text{max.value} = 10,9 \text{ ng/m}^3$$

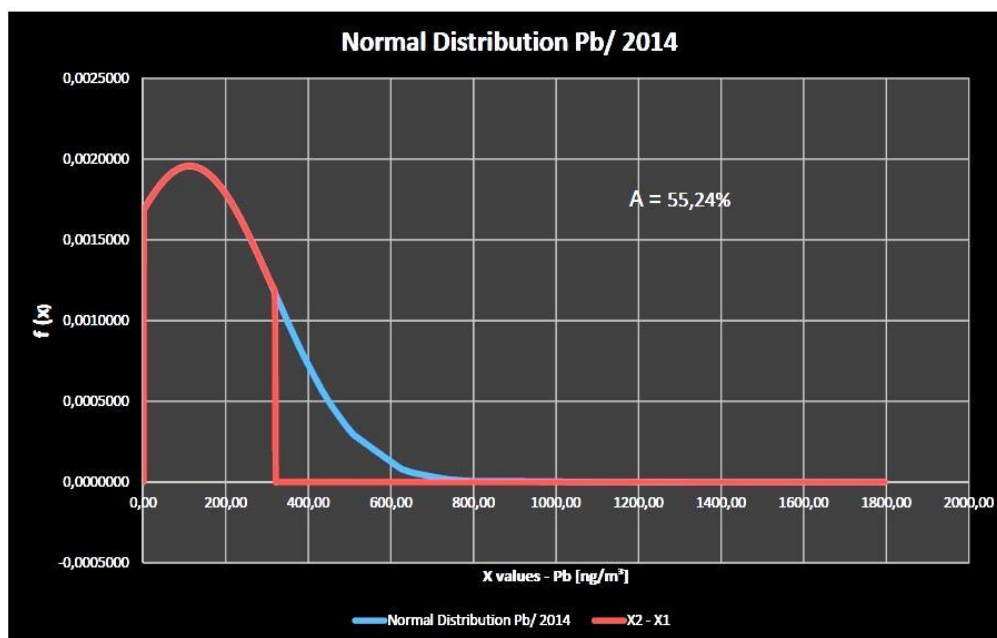
$$\sigma = 2,798383 \text{ ng/m}^3$$

$$\mu = 3,594314 \text{ ng/m}^3$$

У оквиру једне стандардне девијације налази се **72,73%** укупних резултата.

4.2 Приказ дијаграма резултата за 2014. годину тешких метала (Pb, Cd и Ni) у РТ „Зајача“

Олово (Pb) за 2014. годину



| | |
|------------|----------|
| $\sigma =$ | 203,8943 |
| $\mu =$ | 112,608 |

| | |
|------------------|----------|
| $\mu + \sigma =$ | 316,5023 |
| $\mu - \sigma =$ | -91,2863 |

Дијаграм бр.7 Приказ Pb за 2014. годину

На дијаграму бр. 7, приказана је нормална дистрибуција вредности Pb у 2014. години. Обрадом података добијених анализом тешких метала на инструменту ICP – OES на локацији РТ „Зајача“, добијене су следећи статистички параметри:

$$\text{min.value} = 0,8 \text{ ng/m}^3$$

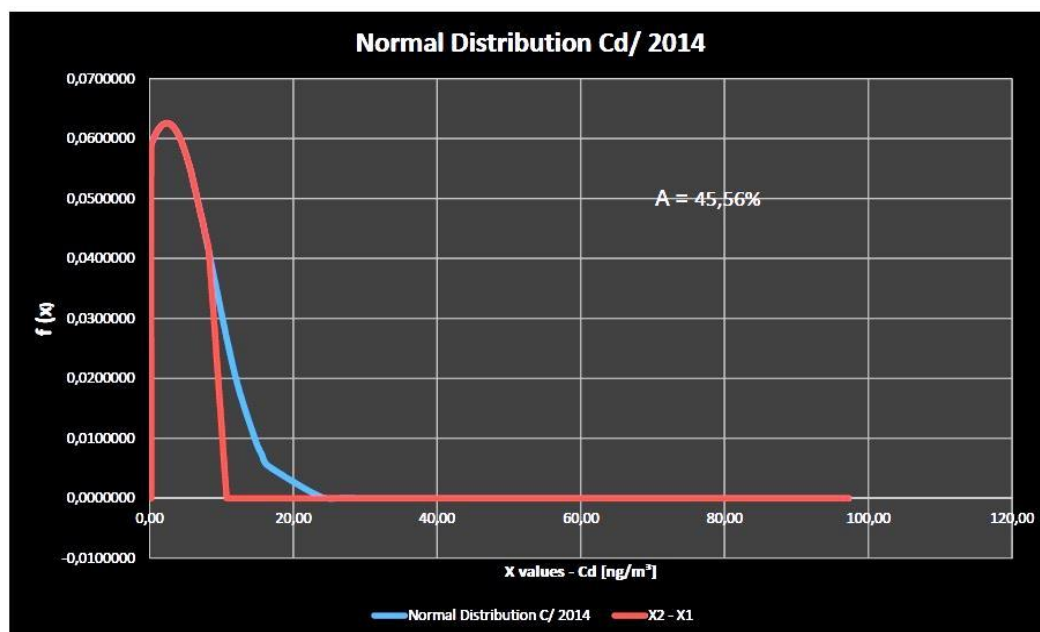
$$\text{max.value} = 1797,0 \text{ ng/m}^3$$

$$\sigma = 203,8943 \text{ ng/m}^3$$

$$\mu = 112,608 \text{ ng/m}^3$$

У оквиру једне стандардне девијације налази се **55,24%** укупних резултата.

Кадмијум (Cd) за 2014. годину



| | |
|----------|----------|
| σ | 6,37147 |
| μ | 2,390329 |

| | |
|----------------|----------|
| $\mu + \sigma$ | 8,7618 |
| $\mu - \sigma$ | -3,98114 |

Дијаграм бр. 8 Приказ Cd за 2014. годину

На дијаграму бр. 8, приказана је нормална дистрибуција вредности Cd у 2014. години. Обрадом података добијених анализом инструмента ICP – OES на локацији РТ „Зајача“, добијене су следећи статистички параметри:

$$\text{min.value} = 0,3 \text{ ng/m}^3$$

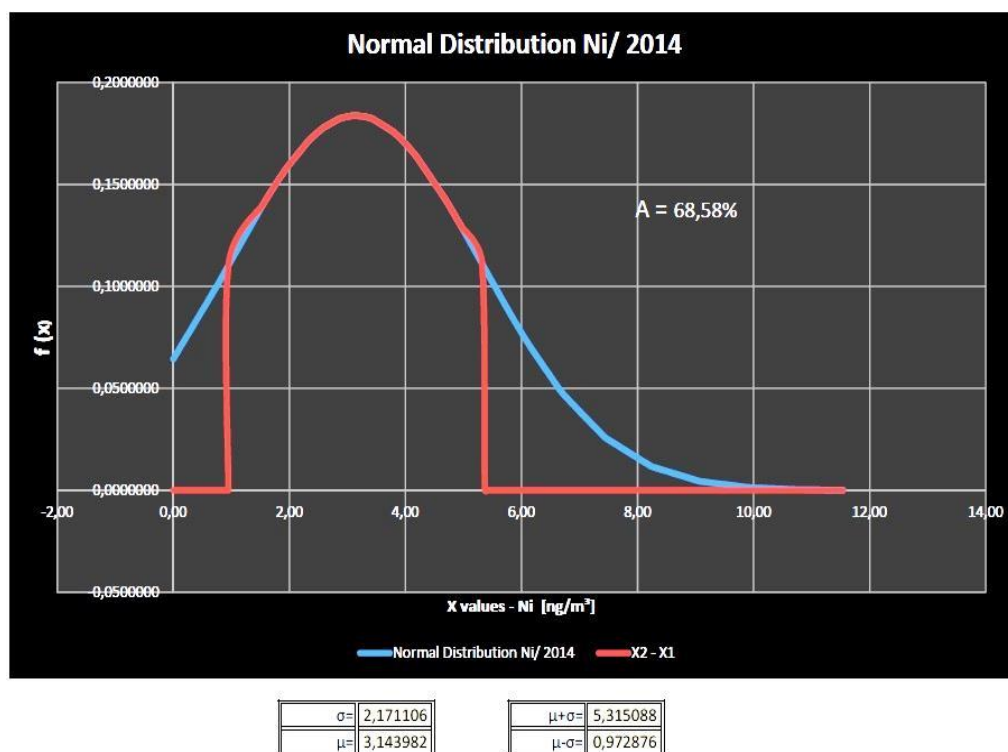
$$\text{max.value} = 97,2 \text{ ng/m}^3$$

$$\sigma = 6,37147 \text{ ng/m}^3$$

$$\mu = 2,390329 \text{ ng/m}^3$$

У оквиру једне стандардне девијације налази се **45,56%** укупних резултата.

Никл (Ni) за 2014. годину



Дијаграм бр. 9 Приказ Ni за 2014. годину

На дијаграму бр. 9, приказана је нормална дистрибуција вредности Ni у 2014 години. Обрадом података добијених анализом инструмента ICP – OES на локацији РТ „Зајача“, добијене су следећи статистички параметри:

$$\text{min.value} = 0,0 \text{ ng/m}^3$$

$$\text{max.value} = 11,5 \text{ ng/m}^3$$

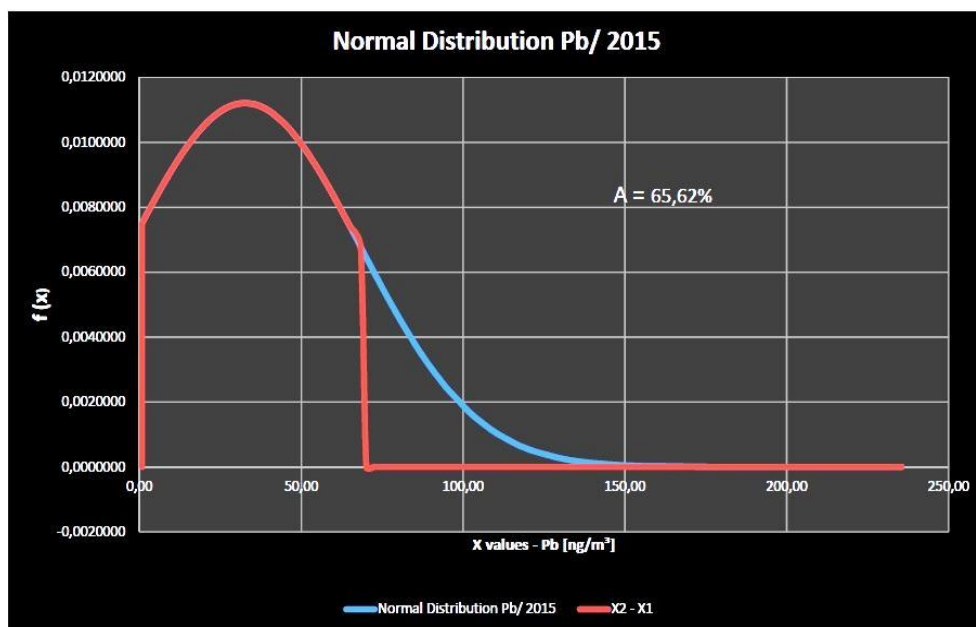
$$\sigma = 2,171106 \text{ ng/m}^3$$

$$\mu = 3,143982 \text{ ng/m}^3$$

У оквиру једне стандардне девијације налази се **68,58%** укупних резултата.

4.3 Приказ дијаграма резултата за 2015. годину тешких метала (Pb, Cd и Ni) у РТ „Зајача“

Олово (Pb) за 2015. годину



| | |
|-----------|----------|
| $\sigma=$ | 35,59003 |
| $\mu=$ | 32,65134 |

| | |
|---------------|----------|
| $\mu+\sigma=$ | 68,24137 |
| $\mu-\sigma=$ | -2,93868 |

Дијаграм бр.10 Приказ Pb за 2015. годину

На дијаграму бр. 10 приказана је нормална дистрибуција вредности Pb у 2015. години. Обработом података добијених анализом тешких метала на инструменту ICP – OES на локацији РТ „Зајача“, добијене су следећи статистички параметри:

$$\text{min.value} = 0,8 \text{ ng/m}^3$$

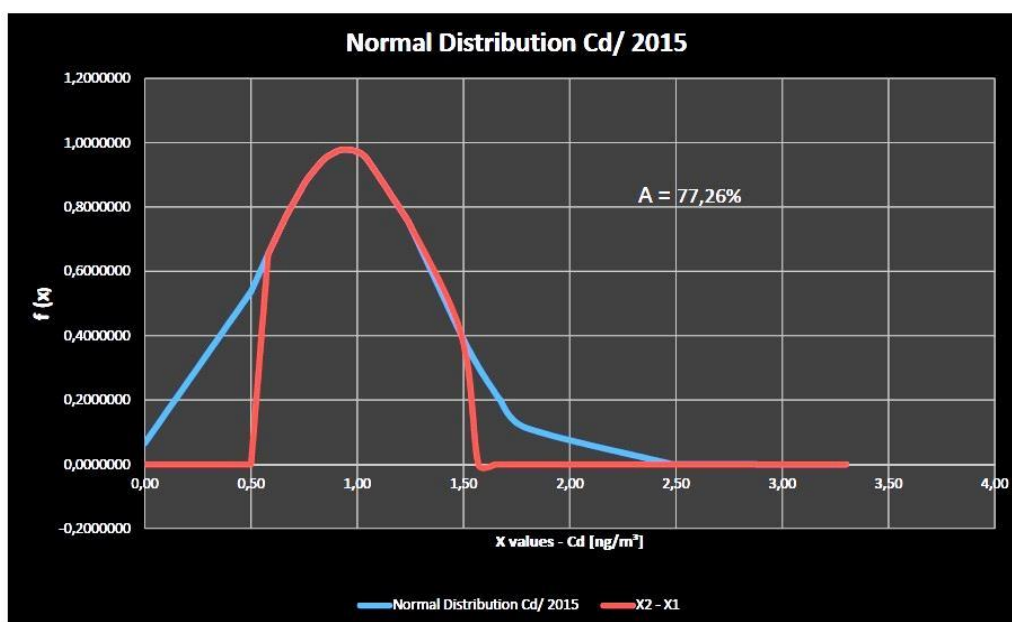
$$\text{max.value} = 235,4 \text{ ng/m}^3$$

$$\sigma = 35,59003 \text{ ng/m}^3$$

$$\mu = 32,65134 \text{ ng/m}^3$$

У оквиру једне стандардне девијације налази се **65,62%** укупних резултата.

Кадмијум (Cd) за 2015. годину



Дијаграм бр. 11 Приказ Cd за 2015. годину

На дијаграму бр. 11, приказана је нормална дистрибуција вредности Cd у 2015. години. Обрадом података добијених анализом тешких метала на инструменту ICP – OES на локацији РТ „Зајача“, добијене су следећи статистички параметри:

$$\text{min.value} = 0,0 \text{ ng/m}^3$$

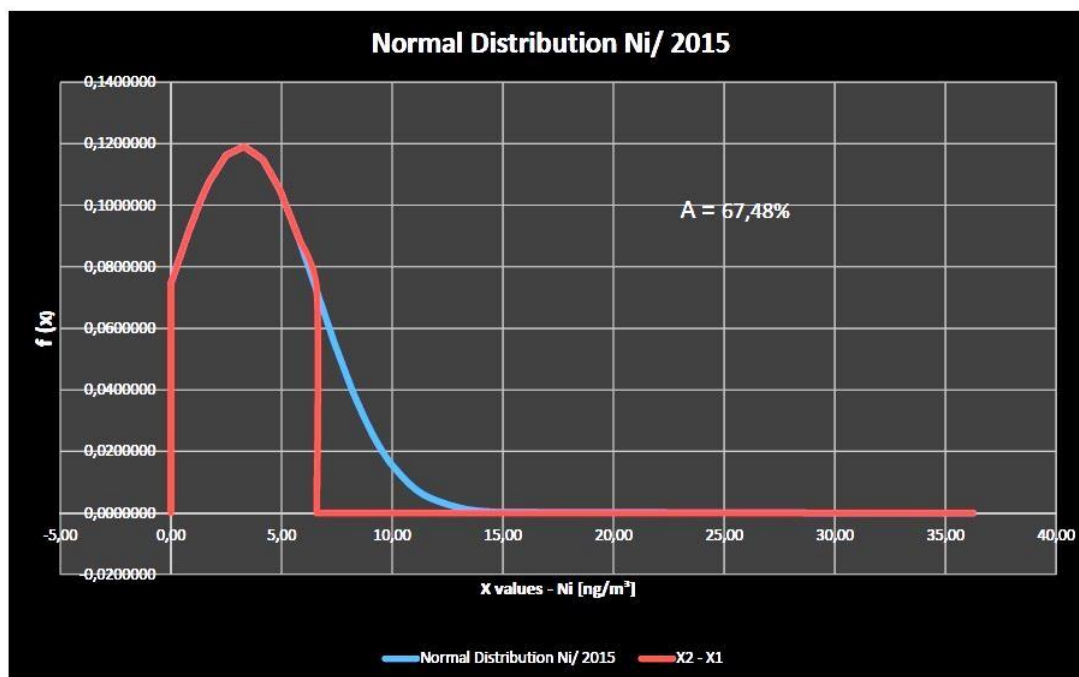
$$\text{max.value} = 1,6 \text{ ng/m}^3$$

$$\sigma = 0,4072 \text{ ng/m}^3$$

$$\mu = 0,946358 \text{ ng/m}^3$$

У оквиру једне стандардне девијације налази се **77,26%** укупних резултата.

Никл (Ni) за 2015. годину



| | |
|------------|----------|
| $\sigma =$ | 3,34847 |
| $\mu =$ | 3,234537 |

| | |
|------------------|----------|
| $\mu + \sigma =$ | 6,583007 |
| $\mu - \sigma =$ | -0,11393 |

Дијаграм бр. 12 Приказ Ni за 2015. годину

На дијаграму бр. 12, приказана је нормална дистрибуција вредности Ni у 2015. години. Обрадом података добијених анализом инструмента ICP-OES на локацији РТ „Зајача“, добијене су следећи статистички параметри:

$$\text{min.value} = 0,0 \text{ ng/m}^3$$

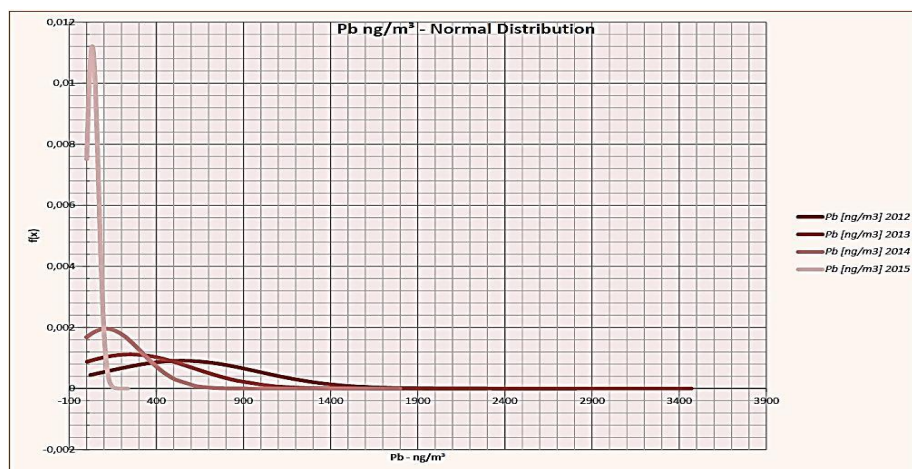
$$\text{max.value} = 9,1 \text{ ng/m}^3$$

$$\sigma = 3,34847 \text{ ng/m}^3$$

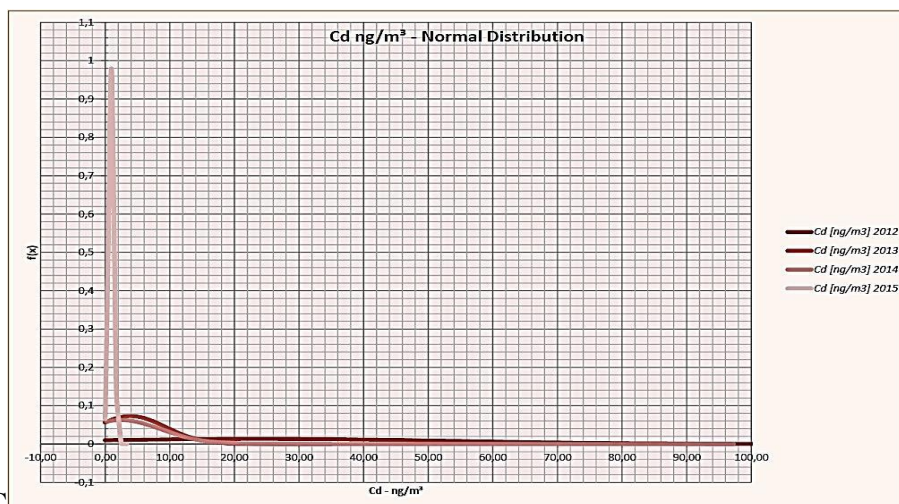
$$\mu = 3,234537 \text{ ng/m}^3$$

У оквиру једне стандардне девијације налази се **67,48%** укупних резултата.

4.4 Приказ упоредних резултата тешких метала (Pb, Cd и Ni) на локалитету РТ „Зајача“ у периоду од 2012 -2015. године

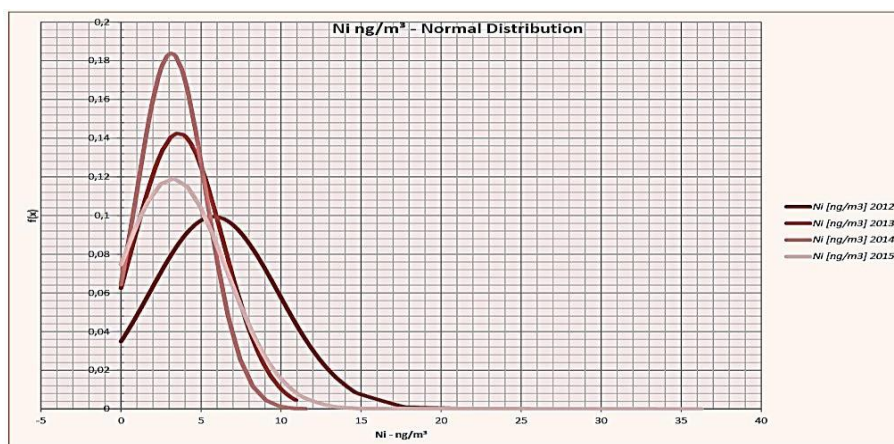


Дијаграм бр.13 Приказ упоредних резултата за Pb у периоду од 2012-2015.године



СС

Дијаграм бр. 14 Приказ упоредних резултата за Cd у периоду од 2012-2015. године



Дијаграм бр.15 Приказ упоредних резултата за Ni у периоду од 2012-2015. године

4.5 Дискусија упоредних дијаграма и појединачних графика

Упоређивањем дијаграма тешких метала (Pb, Cd и Ni) у узорцима измереним на локалитету РТ „Зајача“ током 2012-2015. године на једном дијаграму по годинама, јасно се приказује учесталост и количину времена рада фабрике. Од 2012 па до 2015. године фабрика је приказивала све мању активност и рад где вредности нису превазилазиле граничне вредности у току године, док на крају није и престала са радом у потпуности (2015. година). То је јасно приказано и по облицима дијаграма где се примећује да дијаграми у 2015. години имају правилне пикове и крећу се око „мањих“ дозвољених вредности са занемарљивим расипањем резултата.

Статистичком обрадом података добијених анализом инструмента ICP – OES на локацији РТ „Зајача“ у периоду од 2012- 2015.години, добијени су дијаграми нормалне дистрибутивне расподеле тешких метала у суспендованим честицама ПМ₁₀ а то су следећи тешки метали: **Pb, Cd, Ni**. Нормална дистрибуција представља статистичку обраду реалних резултата добијених у току одређених месеци у распону од 2012 - 2015 године.

Вредности које су коришћене ради дефинисања дијаграма су следеће:

- **σ** - Стандардна девијација;

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2}$$

- **μ** - Аритметичка средина вредности;

Графички су приказана два дијаграма:

1. Плава боја – Нормална дистрибуција вредности;
2. Црвена боја – Распон вредности који разматрамо;

Принцип разматрања резултата се своди на интеграл вредности испод дијаграма нормалне дистрибуције и то у распону $\mu \pm \sigma$. Са стандардном девијацијом у зависности од годишњих резултата сваког од наведених тешких метала, одређује се проценат вредности који се налази у том оквиру са интеграцијом вредности испод дијаграма. Интеграл вредности нам показује колики проценат вредности се налази у оквиру једне стандардне девијације, која представља колико у просеку вредности скупа одступају од аритметичке вредности скупа. Уколико је дисипација резултата већа, утолико ће проценат вредности који је добијен интегралњем бити мањи. Вредности интеграла у оквиру једне стандардне девијације се по годинама крећу између 45% и 75% и на тај начин приказују одређено поклапање са стандардном нормалном дистрибуцијом. Тако добијени резултати приказују да вредности имају готово правилну расподелу у току године, што се тиче вредности резултата и одступања док се вредности аритметичких средина од године до године доста разликују. Стандардна девијација показује правилност у раду фабрике у току године.

5. Тешки метали (Pb, Cd и Ni) у суспендованим ПМ честицама и њихово екотоксиколошко дејство

5.1 Појам екотоксикологије и извори токсиканата

Токсикологија представља једну од најстаријих наука. Њено време постојања датира још из античког времена. Термин „екотоксикологија“ увео је 1969. Трио који ју је дефинисао као науку која проучава деловање токсичних агенаса на живе организме, а нарочито на популације и заједнице унутар екосистема. Она је пре свега мултидисциплинарна наука која у себи спаја хемију, екологију, фармакологију, епидемиологију. У теорији, свака супстанца је отров, само је доза нешто што га разликује од лека.- (*Парацелзијус*). Када помињемо токсиканте, под њима подразумевамо све супстанце које су токсичне у релативно малим дозама, а немају биљно или животињско порекло дакле нису природни агенси. Постоје супстанце које се директно испуштају у животну средину те њих називамо **екотоксиканти**. То је велики број супстанци које се испуштају у окружење и потенцијално изазивају последице у екосистему, чак и при нижим концентрацијама. Карактеристичност свих индустријских процеса је да испуштају тешке хемијске агенсе у животну средину који се касније тешко елиминишу. Ту спадају различити нафтни деривати, разређивачи али и тешки метали.

Тешки метали представљају елементе који имају већу густину од 5 g/ cm^3 , знатно већу од специфичне густине воде. Специфична тежина воде је 1 на температури од 4°C . Они се у атмосфери могу наћи у облику аеросола, обично адсорбовани на површини неке ПМ честице. У зависности од величине честице задржавање у атмосфери се разликује. Мање честице ће се дуже задржати у односу на крупније. Загађење животне средине је последица многобројних извора штетних агенаса који су последица махом антропогених активности. Наравно, сви агенси или боље формулисати токсиканти када доспеју у животну средину из разних извора варирају по својој запремини и хемијским својствима.

Метали, када доспеју у организам, због својих физико-хемијских карактеристика изазивају промене и бројна оштећења у функцији органа и система органа. Типови уноса се разликују према времену и количини уноса токсиканта. Са клиничког аспекта, постоје акутна, субакутна и хронична тровања. Стога, разликујемо:

- **Акутни тип уноса:** велике количине одједном унете у организам;
- **Субакутни тип уноса:** веће количине у краћим временским размацима;
- **Хронични тип уноса:** мале количине током дужег временског периода;

Код акутног типа уноса карактеристичност је да се углавном јавља када су неке хаварије у питању или када постоји изложеност токсиканту у максималном проценту у кратком временском периоду. Код популације изложене тровању хроничног типа, углавном је у питању тровање у професионалним условима (радници у индустријским погонима, топионицама и сл.)

5.2 Токсикокинетика и токсикодинамика - односи одговор и доза

Када су токсични агенси у питању, важна њихова карактеристика јесте какви су ефекти те супстанце на живи свет. Основна интеракција између живих организама и токсиканта се одиграва на молекулском нивоу. При њиховој интеракцији долази до промена пређашњег стања организма и функције органа и система органа. Некада су те промене одраз успешне физиолошке компензације, а некада те промене могу довести до штетних ефеката по тај организам. Сваки токсични ефекат је резултат две групе процеса- кинетичких и динамичких процеса.

Токсикокинетички процеси:

- Унос
- Транспорт
- Метаболизам
- Излучивање
- Акумулација

Токсикодинамички процеси: интеракција токсиканта са рецепторским местом и накнадна индукција токсичног ефекта;

Сви токсиканти улазе у биолошке системе кроз различите путеве. Могу бити апсорбовани преко површине система органа као што је то случај код нпр. плућа, преко коже или ћелијског зида, оралним путем (унос загађене хране или воде). У зависности којим су путем унети у организам, разликују се и ефекти токсиканата. На пример, уколико је тип уноса преко дисања (плућа), она имају велику респираторну површину која као таква олакшавају размену гасова. Због такве грађе плућа, токсиканти се много лакше разлажу и апсорбују преко ћелијске мембране и онда је укупна апсорбована количина токсиканта знатно већа. То објашњава зашто инхалација одређене дозе токсиканта може да буде знатно токсичнија него када се уноси преко коже (удисање аеросола са тешким металима, радионуклидима сл.)

Тешки метали могу доспети у организам инхалацијом, ингестијом или преко коже. Остали видови уношења су ретки попут интравенске инфузије или преко слузокоже ока и сл. Када су професионални услови у питању типови уноса који су најчешћи су инхалацијом и преко слузокоже дисајних путева. Токсични ефекти се могу испољити на месту деловања као оштећења респираторног епитела или након апсорпције као нека врста системске болести. Пошто плућа имају велику ресорптивну површину, остали видови уношења су секундарног карактера. Већина тешких метала, а и осталих хемијских супстанци се везује за протеине – плазме, нарочито за глобулине и албумине. Већина тих комплекса представља вид транспорта токсиканта у ћелију. Када се везује за протеине унутар ћелије он утиче на биолошки полуживот супстанци. Нека биолошка једињења са тешким металом унутар организма могу утицати на смањење токсичности метала. Док неки метали у комплексу са протеинима могу довести до појаве таложења и акумулирања унутар организма те се појављује дуг биолошки полуживот супстанце (нпр. кадмијум у бубрезима око 30 година). Токсични ефекти се испољавају најчешће када концентрације метала надмаше капацитете протеина за везивање метала.

Стопа елиминације токсичних једињења из организма је веома битна код контролисања нивоа токсичности. Што је дуже задржавање токсиканта у организму, а оно се мери биолошким полуживотом, већа је шанса да ће он испољити значајан токсични ефекат. Код излучивања метала из организма сматра се да се он одвија на више начина: издахнутим ваздухом, преко

бубрега урином, преко жучи, слузокоже дигестивног тракта, знојних и лојних жлезда, преко млечних жлезда и уграђивањем у фоликул длаке и нокте. Колико ће брзо доћи до екскреције, зависи од многих фактора попут физичко-хемијских особина, Нернстовог коефицијента, константе дисоцијације, величине молекула и сл. Такође, од нивоа **експозиције** (изложености) и времена протеклог од престанка експозиције, путева уласка, дистрибуције, кумулације, профузије ткива. Уринарна и билијарна екскреција су доминатни, а остали путеви су мање важни. Депоновање тешких метала унутар длаке и ноктију представља процес детоксикације и

уједно елиминације из организма и може послужити као биолошки показатељ степена изложености.

Када помињемо токсиканте, знамо да су они агенси који у биолошком систему својим деловањем производе ефекте или одговоре изазивајући оштећења његове структуре и функције или у екстремним случајевима и изазивају смрт. Због различитих физичко-хемијских особина хемикалије имају различита дејства на биолошки систем. Једном када доспе у организм, токсична хемикалија може бити дистрибуирана крвотоком у разне делове погођеног организма.

За одређивање односа дозе и одговора неопходно је разликовати концентрацију хемикалије у животној средини од конкретне количине која доспе до циљаног ткива. Ефекат токсиканта је често у корелацији са величином само организма, доза се онда мора одредити на основу концентрације а не укупне количине. Важно је разликовати неколико термина који су употребљавани да означе концентрације хемикалија које погађају организм:

- **Излагање**- концентрација хемикалије у ваздуху, води и земљишту којој је организм изложен, за разлику од дозе коју прими организм;
- **Дозирање**- обухвата дозу, учесталост и трајање дозирања
- **Критични фактор**- трајање излагања

Неке супстанце постају токсичне на вишим нивоима, попут метала а неке су токсичне на свим и зато је важно добро дефинисати приметни ефекат а то је **индикатор**. На исти стресор не реагује сваки организм идентично нити има исте одговоре. Код неких долази чак и до варијација у генотипу и фенотипу.

Код тестова токсичности најчешћи тест је тест акутне токсичности (време излагања 48h или 96h.) Он подразумева утврђивање, макар приближно колика је средња смртна доза (*dosis letalis*- 50% или **LD₅₀**). Овај експеримент се ради на малим лабораторијским животињама где се покушава проценити минимална токсична доза испитиване хемикалије. Оно што је још важно је одређивање ових вредности након различитих уношења хемикалија (дермално, орално и интравенско). За већину супстанци постоји доза која не изазива никакве приметне ефекте, све док количина испитиване супстанце не достигне **критичну вредност или граничну дозу**. Дакле, однос дозе и ефекта изражава једну од основних законитости, а то је да је сваки токсични ефекат сразмеран величини дате дозе. То управо подразумева постојање прага тј. дозе испод које токсикант не изазива никакав биолошки ефекат. Токсичност једињења, изражена кроз LD₅₀ је битна информација ради поређења: што је мања средња смртна доза то је једињење токсичније. Највеће интересовање за истраживања показују тестови који се баве сублеталним ефектима токсиканата у животној средини. Токсикант који не изазива смрт тестираних организама у времену тестирања може имати дугорочан негативан ефекат на те организме (нпр изложеност дозама кадмијума може изазвати канцерогене промене у организму након одређеног времена).

5.3 Токсично деловање тешких метала (Pb, Cd и Ni) на живе организме и хуману популацију

Тешки метали у биолошким системима утичу на ћелијске органеле и неке друге компоненте као што су лизозоми, ендоплазматични ретикулум, митохондрије и на неке ензиме који утичу на метаболичке процесе и на детоксификацију и на обнављање ћелије. Јони метала се везују за ланце ДНК и протеине који доводе до оштећења ланца а напослетку и до оштећења ћелије који доводе до модулације у ћелијским циклусима па и до појаве канцерогенезе. Неке студије су показале да оксидативни стрес и производња врста реактивног кисеоника имају кључну улогу у

токсичности и канцерогености метала као што су олово, кадмијум, арсен, жива и хром. Због високе стопе токсичности ових метала, они су рангирани као приоритетни метали у пољу јавног здравља. То су све системски токсиканти који су познати да изазивају вишеструко оштећење органа чак и на нижим нивоима изложености. Према Агенцији за заштиту животне средине Сједињених Америчких Држава (U.S EPA), ови метали су познати као канцерогени и то тумачење се базира на епидемиолошким и експерименталним истраживањима која показују асоцијацију између експозиције и појаве канцера код животиња и људи.

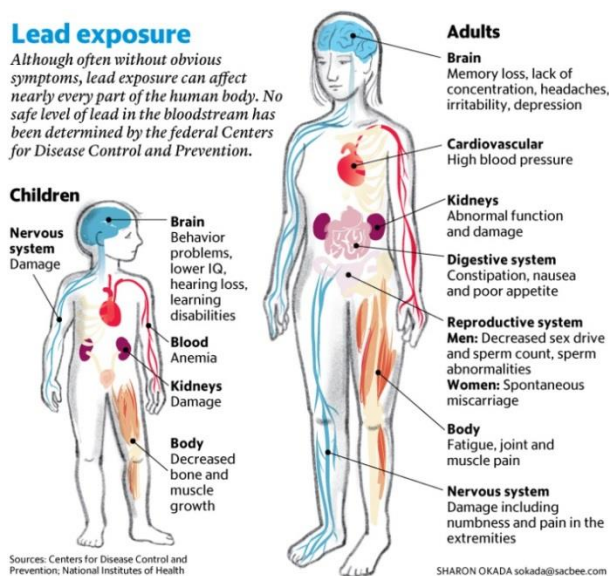
5.4 Деловање олова (Pb) на хуману популацију

Олово представља плавичасто-сив метал који се у малој количини налази у Земљиној кори. Иако се он природно налази у животној средини, углавном је од значаја његов утицај који произилази из антропогених утицаја, попут индустрија, издувних гасова и сл. Излагање олову углавном се јавља путем инхалације честица прашине или аеросола загађених оловом, као и гутања ољуштене хране, воде и боја. Одрасли апсорбују 35 до 50% олова преко воде за пиће и стопа апсорпције за децу може бити већа од 50%. На апсорпцију олова утичу фактори као што су старост и физиолошки статус. У људском телу највећи проценат олова скадишти се у бубрезима затим јетри и другим меким ткивима као што су срце и мозак, међутим, олово у скелету представља главну фракцију складиштења. Нервни систем је најугроженији тровањем оловом. Главобоља, лоша пажња, раздражљивост, губитак памћења и су рани симптоми ефеката изложености олова на централни нервни систем. Акутно тровање оловом може изазвати осим главобоље и цревне колике, инсомније па чак и стање коме. Када помињемо хроничну изложеност и тровање оловом у том случају се јављају анемија, тремор, ментални поремећаји и сл. Олово представља озбиљан системски токсикант који утиче на више органа и система органа у телу као што су централни нервни систем, јетра, бубрези и репродуктивни систем. Изложеност олову је од специјалног значаја за жене, посебно током трудноће. Олово које апсорбује мајка током трудноће се лако преноси на фетус (*Слика 27.*)

Један од главних механизма помоћу којих олово врши токсичан ефекат је биохемијски процес који укључује способност олова да инхибира или имитира деловање калцијума и да интерагује с протеинима. У оквиру скелета, олово се инкорпорира у минерале уместо калцијума. Олово се везује за биолошке молекуле и тиме омета њихову функцију низом механизма. Олово се везује за сулфа-хидрил и амидне групе ензима, мењајући њихову конфигурацију и смањујући њихове активности. Олово се такође може, „такмичити“ са есенцијалним металним катјонима за места везивања, инхибирањем активности ензима или променом транспорта есенцијалних катјона као што је калцијум. Многи истраживачи су показали да оловна оштећења индукују оштећење ћелије посредовано стварањем реактивних врста кисеоника (РОС). Поред тога, Јиун и Хсеиен су показали да нивои малондиалдехида (МДА) у крви снажно корелирају са концентрацијом олова у крви изложених радника. Друге студије су показале да су активности антиоксидативних ензима, укључујући супероксиде дисмутазе (СОД) и глутат-пероксидазе у еритроцитима радника изложених олову, изузетно веће од оних код неизложених радника. Експерименталне студије показале су да је олово потенцијално канцерогено, изазивајући бубрежне туморе код пацова и мишева, те се стога сматра према Међународној агенцији за истраживање рака -ИАРЦ као вероватним карциногеном човека. Такође је познато да излагање олову индукује генске мутације и морфолошке трансформације у култивисаним ћелијама глодара. Постоје многе објављене студије које су документовале негативне ефекте олова код деце и одрасле популације. Код деце, ове студије показале су асоцијацију тровања оловом у нивоу крви и смањене интелигенције, нижи коефицијент интелигенције-IQ, одложен или оштећен неуробихевијорални

развој, смањена оштрина слуха, хендикепираност говора и језика, ретардација раста, слаба пажња и социјално и немарљиво понашање.

Таква једна студија је изведена у децембру 2011. године, где је циљ студије био утврђивање нивоа олова у крви код деце која живе у близини фабрике за рециклажу акумулатора у Зајачи, и упоређивање ових вредности са лимитима које већ неколико деценија прописује Центар за контролу болести у Сједињеним Америчким Државама. Од сваког детета је узет узорак крви у ком је мерен ниво олова. У овој студији учествовало је 75 деце из Зајаче. У испитиваној популацији налазио се скоро исти број мушке (38) и женске (37) деце. Просечна старост деце била је 8 година. Преко половине деце имало је оца који је радио у фабрици за рециклажу акумулатора (61%), док је код петоро деце мајка радила у фабрици за рециклажу акумулатора. На основу прикупљених података утврђено је да је просечна удаљеност њиховог места становања од фабрике за рециклажу акумулатора била 300 метара. Ако као лимит користимо вредност олова у крви од 10 микрограма по децилитру крви препоручену од стране Центра за контролу болести 1991. године, само 4 од 75 деце из Зајаче не спада у ризичну групу (13%). У случају да као лимит узмемо вредност од 5 микрограма по децилитру крви препоручену од стране Центра за контролу болести 2012. године, само једно дете не спада у ризичну групу.



Слика 27. Пuteви изложености олову

Извор: <https://mooreonhealth.com/2016/05/30/the-adverse-health-effects-of-lead-poisoning/>

5.5 Деловање кадмијума (Cd) на хуману популацију

Кадмијум представља токсичан конатаминент који се користи у разним гранама индустрије. Његов пут уноса је преко респираторних органа (велики ризик су пушачи и индустријски радници) као и гастроинтестиналним трактом. Преко коже је ретка појава. Људска изложеност се примарно дешава у металној индустрији, преко контаминиране хране, цигарета и преко борављења у местима која су контаминирана кадмијумом. Други извори индустријске природе, попут рудника, топионица и приликом израде батерија, разних пигмената, боја, акумулатора и сл. Поред тога, прехранбени производи богати кадмијумом могу знатно повећати концентрацију кадмијума у људским телима. Примери су јетра, печурке, шкољке, дагње, какао у праху и сувим морским тракама. Важна дистрибуцијска рута је кардиоваскуларни систем, а крвни судови се сматрају главним струјним органима токсичности кадмијума. Хронична изложеност

инхалацијама честицама кадмијума генерално је повезана са променама у плућној функцији и емфиземом. Излагање на радним местима честицама кадмијума у ваздуху повезано је са смањењем олфакторске функције. Неколико епидемиолошких студија је документовало асоцијацију хроничне експозиције кадмијума у ниском нивоу са смањењем минералне густине костију и остеопорозом. Изложеност кадмијуму се обично одређује мерењем нивоа кадмијума у крви или урину. Кадмијум у крви одражава недавно излагање кадмијума (од пушења, на пример).

Кадмијум у урину (обично прилагођен за разблаживање израчунавањем односа кадмијум / креатинин) указује на акумулацију или оптерећење бубрега кадмијума.

Када помињемо акутно тровање кадмијумом оно се односи на узимање велике дозе кадмијума преко контаминираних хране или инхалацијом дима. Неки од симптома акутног тровања су мучнина, повраћање и бол у стомаку. Уколико је вид уноса инхалација онда се могу појавити акутни пнеумонитис и пулмонарни едем што резултира леталним исходом. Код хроничног тровања кадмијумом ниским концентрацијама приступи симптоми попут опструктивне болести плућа, емфизем, остеопороза, хипертензија, хронична оштећења бубрежних тубула и канцер плућа, бубрега и панкреаса. Ефекти на респираторни систем су пропорционални времену и нивоу експозиције, са израженим симптомима хроничног бронхитиса, прогресивне фиброзе доњих дисајних путева. Што се тиче циклуса развоја ћелије, кадмијум утиче веома штетно на њега, пролиферацију као и на дифенцијацију, ДНК репарацију, репликацију и апоптозу. Кадмијум у концентрацији већој од $1\mu\text{gM}$ инхибише ДНК синтезу, а у мањој концентрацији стимулише ДНК синтезу и пролиферацију ћелија.

Пут кадмијума у телу се открива уз помоћ биомаркера детекције кадмијума. У телу се кадмијум везује за металотионеин (МТ), протеин мале молекулске тежине који учествује у хомеостазу неких метала. Комплекс кадмијум-металотионеин се расподељује у различитим ткивима. Организам нема могућност елиминације кадмијума. Уринарна екскреција је пропорционална телесној маси. Скорашња изложеност кадмијуму процењује се на бази његовог нивоа у крви. Након извесног времена ниво кадмијума опада, али засигурно је навишем нивоу од онога који је био раније.

Једињења кадмијума су класификована као хумани канцерогени од стране различитих регулаторних агенција. Интернационална агенција за истраживање рака је потврдила да постоје адекватни резултати који потврђују да је кадмијум хумани канцероген. Једињења као што су кадмијум-хлорид, сулфат, сулфид, производе саркоме (карцином костију) код пацова после субакутне и интрамускуларне примене. Ефекат је дозно зависан који свакако доказује појава агресивнијих саркома који показују много већи ефекат локалне инвазије и метастазе када су дозе више. Он такође индукује појаву тумора тестиса, нарочито бенигни тумор ћелија, али је ово најчешће повезани са великим дозама које доводе до некрозе тестиса, атрофије и прекомерног лучења лутеинизирајућег хормона. Такође су остале студије показале да излагање кадмијуму може узроковати појаву карцином панкреаса, адrenalних жлезда, бубрега, штитасте жлезде и сл. Развој карцинома плућа код експерименталних животиња повезан је са инхалацијом кадмијума. Механизам којим кадмијум утиче на појаву карциногенезе није познат. Највероватнији случај је да утиче на ћелијску пролиферацију и апоптозу уз оштећење ДНК.

Што се тиче његовог токсикокинетичког процеса, он се транспортује у крви преко албумина и молекула велике тежине. Брзо се дистрибуира у ткива и депонује у јетри и бубрезима. Баш у јетри, бубрезима и другим ткивима, кадмијум индукује стварање металотионеина.

У јетри се депонује као комплекс (Cd-МТ). Као такав се може ослободити из јетре и транспортовати путем крви до бубрега где се реасорбује и разлаже у лизозомима реналних тубула. Кад дође до засићења у стварању веза са слободним металотионеином и кад не постоји могућност уклањања слободног кадмијума може доћи до оштећења тубула.

Интересанта чињеница је и да кадмијум нема способност преласка у плаценту. Сама плацента је пропустљива за све сусптанце чија је молекулска тежина мања од 1000 далтона. Због тога

плацента не спречава пролаз отрова из мајке у фетус, као нпр отрови из дуванског дима међу којима је кадмијум као и знатан број лекова који прелазе у фетус. За кадмијум је утврђено да изазива токсичне ефекте на нивоу плаценте што заправо смањује транспорт цинка кроз плаценту изазивајући недостатак цинка у фетусу.

Код респираторних проблема кадмијумом узрокована обструктивна болест плућа код људи је спора у почетку а најчешћа резултанта је хронична болест плућа, прогресивном фиброзом доњих дисајних путева и са алвеоларним оштећењем које доводи до емфизема. Кадмијумом индукован оксидативни стрес има како је до сада показано у различитим студијама и експериментима главну улогу у остваривању негативних ефеката кадмијума на плућа.

Кадмијум такође утиче и на скелетни систем тако што има негативни ефекат на метаболизам калцијума преко реналне дисфункције и повећава екскрецију која се јавља у урину. Скелетне промене су углавном повезане са губитком калцијума у чему учествују паратиroidни хормон и витамин Д. Кадмијум може директно деловати на кости тако што стимулише активност остеокласта, што доводи до уништавања коштаног матрикса. Такође утиче на реналну дисфункцију која је удружена са хиперкалциуријом, реналном калкулозом, остеомаљацијом и остеопорозом.

Неуротоксичност кадмијума је доказана кроз студије код људи које заправо указују на везу између абнормалног понашања и смањене интелигенције код деце и одраслих изложених кадмијуму.

Као што се и претпоставља, јетра је главно место метаболизма и орган везан за *in vivo* складиштење кадмијума. Она продукује металотионеин који се затим отпушта у циркулацију која се онда транспортује у бубреге као и до циљних органа. Јетра као „лабораторија једног организма“ има огроман капацитет, резерве и способност да индукује антиоксидативне системе. Постоје директне везе између кадмијума у урину и циркулишућих супстанци као антиоксидативни биомаркери у крви.

5.6 Деловање никла (Ni) на хуману популацију

Никл представља један од канцерогених метала који познат као штетан загађивач у животној средини. Одређене студије показују да хронично излагање никлу може бити повезано са појавом канцера плућа, кардиоваскуларним болестима, неуролошким дефицитима, смањеног развоја код деце чак и хипертензије.

Излагање никлу доводи до ослобађања слободних радикала што изазива оксидативни стрес, а такође доводи и до оштећења бубрега и јетре. Научници на Универзитету у Доминикани повезају га чак и са канцером дојке. До те могућности су дошли на основу хипотезе да никл се везује за рецепторе естрогена и на тај начин прави, „мимикрију“ дејства естрогена. Како је већ познато да иложеност естрогену је већ ризични фактор за добијање карцинома дојке, онда и овај, „лажни естроген“ представља ризичан фактор. Поред тога, никл је идентификован као токсин који озбиљно штети репродуктивно здравље и може довести до неплодности, побачаја, оштећења новорођенчади и дефеката нервног система код мале деце.

Никл се широко користи у индустрији, првенствено рафинирањем, галванизацијом и заваривањем. Национални институт за безбедност и здравље на раду САД упозорава да радници који удишу прашину и испарења никла имају повећан ризик од рака плућа и фиброзе. Пuteви излагања никла су првенствено инхалациони. На пример, кроз дувански дим, емисију у индустрији попут оних што прерађују тресет, угаљ и природни гас. Такође и нафтне индустрије, рудници, топионице, фабрике за производњу челика и фабрике за спаљивање комуналног отпада. Људи могу апсорбовати никл директно од дуванског дима и преко контакта са кожом и то кроз ношење накита, коришћење шампона, детерџената и кованог новца.

Просечна дневна изложеност не представља претњу људском здрављу. Већину никла који апсорбујемо сваки дан уклања се кроз уринарни тракт и то преко бубрега и бива излучен из тела преко урина или се елиминише кроз гастроинтестинални тракт без апсорбовања. Никл није кумулативни полутант, али веће дозе или хронична изложеност инхалацији могу бити токсични, чак и канцерогени и представљају опасност на раду.

Никлова једињења су класификована као људски канцерогени на основу повећаних ризика од карцинома дисајних путева који су забележени у епидемиолошким истраживањима радника рафинерије сулфидних руда. Ово је подржано позитивним резултатима НТП биолошких анализа са никл-субсулфидом и никл-оксидом код пацова и мишева. Подаци о људима и животињама доследно указују на недостатак карциногености путем оралног начина излагања и ограничавају карциногеност једињења никла до респираторних тумора након инхалације. Никл метал је класификован као канцероген сумњивог поремећаја постоји конзистентност између непостојања повишених ризика од карцинома дисајних органа код радника претежно изложених металном никлу.

Закључак

Загађивање ваздуха је значајан еколошки проблем у индустријским зонама где има становника који живе у близини тих зона, често запослених у фабрикама, рудницима. Проблем тешких метала као честих загађивача у животној средини је тај што су резултат индустријализације и технолошког напретка модерног доба као и већина полутанта. Они поред тога што имају способност акумулације у организмима, имају утицај на системе органа, специфично нервни, кардиоваскуларни, уринарни и дигестивни систем.

Тешки метали постају токсични када се не метаболишу у телу већ у меким ткивима. Већина тешких метала су према СЗО (Светска здравствена организација) препознати као канцерогене и тератогене супстанце. Приметни симптоми тровања тешким металима као што су (Pb, Cd и Ni) могу бити изазвани акутним и хроничним излагањем. Код тровања оловом међу акутним симптомима су абдоминални бол, општа збуњеност и дезоријентисаност, главобоља, анемија, иритација а о озбиљнијем случају кому и смрт.

Код хроничне изложености се запажа слаб развој нервног система и чак и могућност поремећаја понашања. Такође, деца су посебно осетљива на изложеност олову те се код њих може уочити слаб ментални развој, способност за учење и неки неуролошки поремећаји. Код кадмијума је доказано да је он екстремно токсичан метал и често се може наћи на индустријским локацијама.

С обзиром на ниске граничне дозе, превелика изложеност се може десити чак и када се он на некој локацији налази у траговима. Код хроничне изложености кадмијуму, може се доћи реналне дисфункције. Он је сам по себи биоперзистентан и једном унешен у организам, може боравити јако дуго акумулиран углавном у бубрезима и јетри.

Велика изложеност (често акутна) може довести до опструктивне болести плућа па и карцинома плућа. Кадмијум такође може изазвати дефекте на костима код животиња и људи. Никл је такође класификован као канцероген и изложеност никлу често може довести до канцера плућа, а у неким студијама и до карцинома дојке. Он није кулмулативан у организму међутим хронична излагања могу довести до појаве промена које утичу на репродуктивно здравље, кардиоваскуларним болестима као и нервним обољењима.

Према приложеном, можемо закључити да је праћење тешких метала и полутанта уопште један од најважнијих изазова у животној средини. Стога, адекватна анализа и припрема узорака је једна од битнијих корака у детекцији тешких метала. Суспендоване честице су идеалан параметар за праћење тешких метала због процеса адсорпције. Помоћу инструмента попут ICP-OES који софистицираном техником користи индуковану купловану плазму са оптичком емисионом спектрометријом где се мери и детектује концентрације тешких метала у узорку, те добијамо резултат свих тешких метала од интереса. Предности су прецизност, брзина анализе, мултиелементарна анализа, велика осетљивост. Као и код сваког инструмента постоје интерференце које могу правити потешкоће при анализи међутим правилним радом и искуством аналитичара, могу се добити ефективни и прецизни резултати.

На основу резултата на локалитету РТ „Зајача“ јасно се види рад фабрике. Највише вредности резултата су у периоду када је фабрика интензивно радила и производила и саме емисије су тада најизраженије, посебно у 2012. и 2013. години када су вредности тешких метала који су мерени у том тренутку од стране Агенције за заштиту животне средине, посебно олова били највиши. Примећује се тренд стабилности резултата и мањег осипања вредности свих мерених тешких

метала како се рад фабрике приближавао свом крају. У 2015. видимо пикове без већег осипања резултата што указује на смањену емисију тешких метала у ваздух и коначно затварање фабрике на локалитету РТ „Зајача“. Такође, због озбиљности ситуације мониторинг на таквој локацији је неопходан и сигурност и утицај на здравље људи који живе у близини фабрике су приоритет. Праћењем суспендованих честица увиђамо да се њихов број смањује од периода 2012. године када су пикови били највиши, тренд пада се наставља до 2015. године, када уочавамо мировање резултата и осцилирање истих око дозвољених вредности, тачније поклапање резултата и престанка рада фабрике.

Иако је фабрика затворена, за њом је остала несанирана депонија оловних плоча и акумулатора која је наставила да загађује животну средину, тачније воду и земљиште у околини. Неке од мера санације су и рекултивација самог земљишта као и санација депоније према важећим прописима где економски фактор не би смео ни требао бити препрека у санацији тешко оштећеног терена приликом имплементације и извођења таквог пројекта.

Литература

1. Агенција за заштиту животне средине, Одељење Национална лабораторија, Извештаји 2012-2015
2. ¹Janja Turšič, ²Helena Radić, ³ Miroslav Kovačević, ⁴ Marjan Veber, *DETERMINATION OF SELECTED TRACE ELEMENTS IN AIRBORNE AEROSOL PARTICLES USING DIFFERENT SAMPLE PREPARATION*, Environmental Agency of the Republic of Slovenia¹, National Institute of Chemistry², Lek Pharmaceuticals d.d.³, University of Ljubljana, Faculty for Chemistry and Chemical Technology⁴, Ljubljana, Slovenia, May 2008
3. Bollati, V.; Marinelli, B.; Apostoli, P.; Bonzini, M.; Nordio, F.; Hoxha, M.; Pegoraro, V.; Motta, V.; Tarantini, L.; Cantone, L.; Schwartz, J.; Bertazzi, P. A.; Baccarelli, A. *Exposure to metal-rich particulate matter modifies the expression of candidate microRNAs in peripheral blood leukocytes*. Environ. Health Perspect. 2010
4. Charles B. Boss and Kenneth J. Fredeen, *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, Second Edition, 1997
5. Cogliano, V. J; Baan, R; Straif, K; Grosse, Y; Lauby-Secretan, B; El Ghissassi, F; Bouvard, V; Benbrahim-Tallaa, L; Guha, N; Freeman, C; Galichet, L; Wild, C. P (2011). "Preventable exposures associated with human cancers". JNCI Journal of the National Cancer Institute
6. Commission of the European Communities. Directive 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, 2004
7. Connell, D.W & Miller, G.J. (1984). *Chemistry and Ecotoxicology of Pollution*, John Wiley and Sons, New York
8. Dragan Velimirović, *Optimizacija, validacija i primena ICP-OES metoda određivanja sadržaja metala u realnim uzorcima*, Univerzitet u Nišu, Prirodno matematički fakultet, Departman za hemiju, Niš, 2013. godina
9. Dubravka M. Jovičić, *Ekotoksikologija*, Fakultet za primenjenu ekologiju, „Futura”, Univerzitet Singidunum
10. Hu, X.; Zhang, Y.; Ding, Z. H.; Wang, T. J.; Lian, H. Z.; Sun, Y. Y.; Wu, J. C. *Bioaccessibility and health risk of arsenic and heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and Mn) in TSP and PM2.5 in Nanjing, China*. Atmos. Environ. 2012, 57, 146–152
11. IARC (2012). "Nickel and nickel compounds" in IARC Monogr Eval Carcinog Risks
12. Iman Al-Saleh, Reem Al-Rouqi, Rola Elkhatib, Mai Abduljabbar, Tahreer Al-Rajudi, *Risk assessment of environmental exposure to heavy metals in mothers and their respective infants*, International Journal of Hygiene and Environmental Health, Environmental Health Program, Research Centre, King Faisal Specialist Hospital and Research Centre, P.O. Box: 3354, Riyadh 11211, Saudi Arabia
13. Jokanovic M. *Toxicology*. 2010: 151-249
14. McMurry PH. *A review of atmospheric aerosol measurements*. Atmos Environ 2000;34:1959-99
15. Misra United Kingdom, Gawd G, Pizzo SV. *Induction of mitogenic signaling in the ILN prostate cell line on exposure to submicromolar concentrations of cadmium*. Cell The signal 2003; 15:1059-70
16. National Toxicology Program. (2016). "Report on Carcinogens", 14th ed. Research Triangle Park, NC: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service
17. Paul B Tchounwou,* Clement G Yedjou, Anita K Patlolla, and Dwayne J Sutton, *Heavy Metals Toxicity and the Environment*, US National Library of Medicine National Institutes of Health Search database Search term Search

18. Perez, G.; Lo´pez-Mesas, M.; Valiente, M. *Assessment of heavy´ metals remobilization by fractionation: comparison of leaching tests applied to roadside sediments*. Environ. Sci. Technol. 2008, 42 (7), 2309–2315)
19. Pollution Prevention and Abatement Handbook, *Handbook of Airborne Particulate Matter*, World Bank Group, July 1998
20. Pruppacher HR, Klett JD. *Microphysics of clouds and precipitation*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers; 1997
21. Report of the International Committee on *Nickel Carcinogenesis in Man*, Scandinavian journal of work, Environment & Health
22. Seinfeld JH, Pandis SN. *Atmospheric chemistry and physics. From air pollution to climate change*. New York: John Wiley & Sons; 1998
23. Tanja Vukićević, *Toksični efekti kadmijuma*, Univerzitet u Nišu, Medicinski fakultet, Institut za farmakologiju
24. Waalkes MP, Ward JM, Liu J. *Transplacental carcinogenicity of inorganic arsenic in the drinking water: Induction of hepatic, ovarian, pulmonary, and adrenal tumors in mice*. Toxicol Appl Pharmacol 2003; 186:7-17
25. World Health Organization (WHO). *Health Risks of Particulate Matter from Long-Range Transboundary Air Pollution*; WHO Regional Office for Europe, 2006)
26. World Health Organization Regional Office for Europe Copenhagen, *Air Quality Guidelines for Europe*, Second Edition, European Series, No. 91
27. Zhao J, Shi X, Castranova V, Ding M. *Occupational toxicology of nickel and nickel compounds*. J Environ Pathol Toxicol Oncol. 2009;28(3):177-208
28. Стефан МАНДИЋ-РАЈЧЕВИЋ¹, Милан ЛЕПИЋ², Мића ЈОВАНОВИЋ³, Петар БУЛАТ⁴, *НИВО ОЛОВА У КРВИ КОД ДЕЦЕ КОЈА ЖИВЕ У БЛИЗИНИ ФАБРИКЕ ЗА РЕЦИКЛАЖУ АКУМУЛАТОРА У ЗАЈАЧИ*, 2011