

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Marija N. Todorović

**ODREĐIVANJE POREKLA $PM_{2,5}$ FRAKCIJE
AEROSOLA U GRANIČNOJ ZONI URBANOG
PODRUČJA BEOGRADA PRIMENOM
KOMPLEMENTARNIH STATISTIČKIH METODA**

doktorska disertacija

Beograd, 2020

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Marija N. Todorović

**DETERMINING THE ORIGIN OF PM_{2.5} AEROSOL
FRACTION IN A BELGRADE URBAN
BOUNDARY AREA USING COMPLEMENTAL
STATISTICAL METHODS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2020

Članovi komisije:

Dr Ljubiša Ignjatović, redovni profesor

Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, mentor

Dr Nikola Vukelić, redovni profesor

Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

Dr Mirjana Radenković, viši naučni saradnik

Institut za nuklearne nauke Vinča, Univerzitet u Beogradu

Zahvalnica

Želela bih da se zahvalim profesoru Ljubiši Ignjatoviću, dr Slavici Rajšić, dr Mirjani Radenković, dr Mirjani Tasić, dr Zoranu Mijiću, dr Mirjani Perišić, dr Maji Kuzmanoski, Luki Iliću, dr Miri Aničić-Urošević, dr Milici Tomašević, dr Gordani Jovanović i dr Andreju Šoštariću. I naravno, svojoj porodici, prijateljima i Levanu.

Bez njih izrada ove disertacije ne bi bila moguća.

Marija

Određivanje porekla PM_{2,5} frakcije aerosola u graničnoj zoni urbanog područja Beograda primenom komplementarnih statističkih metoda

Rezime

U ovom radu analizirani su elementni i jonski sastav PM_{2,5} frakcije aerosola uzorkovanih tokom perioda Maj 2014 – Maj 2015. godine na rubu urbane teritorije Beograda. Masene koncentracije 19 elemenata (Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Br, As, Sr, Ba, Pb) u sastavu PM_{2,5} izmerene su PIXE (*Particle Induced X-ray Emission*) metodom, dok su koncentracije tri najzastupljenija jona (NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻) određene metodom jonske hromatografije. Primenom receptorskog modela PMF (*Positive Matrix Factorisation*) modela, na osnovu hemijskog sastava PM_{2,5}, određene su dominantne grupe izvora zagađenja i njihovi doprinosi. Obrasci atmosferske cirkulacije – lokalne i regionalne – i njihov uticaj na doprinose identifikovanih izvora, kao i na masene koncentracije gasova prekursora neorganskih jona (NO₂ i SO₂), ispitani su kombinacijom niza receptorskih modela.

Rezultati su pokazali da, iako postoji trend opadanja posmatrano u periodu od sedam godina, masene koncentracije komponenata antropogenog porekla u sastavu PM_{2,5}, poput S, K i Pb, i dalje su relativno visoke, naročito tokom grejne sezone. Osim Ca i Ti, masene koncentracije svih elemenata bile su pod manjim ili većim uticajem antropogenih aktivnosti, koji je takođe izraženiji tokom grejne sezone. Neutralizacioni odnos sugerisao je kiselost PM_{2,5} na posmatranjoj teritoriji, dok je nazastupljeniji jon bio SO₄²⁻.

Identifikovano je pet dominantnih grupa izvora PM_{2,5}: sagorevanje biomase, saobraćaj, sekundarni sulfati, lokalno sagorevanje fosilnih goriva sa nitratima i resuspenzija prašine. Najveće relativne doprinose pokazali su sagorevanje fosilnih goriva sa nitratima i sekundarni sulfati, dok je doprinos emisija iz sagorevanja biomase bio znatno niži. Analize uticaja lokalnih i dugometnih obrazaca atmosferske cirkulacije na doprinose izvora sugerisale su dominantno lokalno poreklo sagorevanja biomase i fosilnih goriva, formacije nitrata i saobraćaja. Pokazano je takođe da su sekundarni sulfati i resuspenzija prašine (zemljišne prašine ili peska) pod značajnim uticajem regionalnih i prekograničnih emisija. Interesantno je da su karakteristični meteorološki uslovi tokom merne kampanje – izuzetno visoka precipitacija i posledične poplave – naglasili značajnost uticaja emisija (SO₂) iz regionalnih termoelektrana i termoelektrana na Balkanu na kvalitet vazduha u Beogradu. Pored uticaja resuspenzije poljoprivrednog zemljišta, predviđanja NOAA HYSPLIT modela ukazala su na doprinose peska transportovanog iz Saharske pustinje kao i iz oblasti istočno od Kaspijskog mora. Procena zdravstvenih uticaja PM_{2,5} sugerisala je da su najštetniji uticaji emisija iz lokanih procesa sagorevanja i sekundarnih sulfata, mada su detaljnija ispitivanja neophodna kako na epidemiološkoj tako i na toksikološkoj bazi.

Takođe, u ovom radu je po prvi put procenjen uticaj PM₁₀, O₃, NO₂ i SO₂ na mortalitet izloženog stanovništva u urbanim sredinama Beograda, Novog Sada i Niša, kao i u oblastima

u Republici Srbiji gde se prate koncentracije ovih zagađujućih supstanci. Rezultati u urbanim sredinama, u periodu od 2011. do 2015. godine, ukazali su na visok efekat čestičnog zagađenja (PM₁₀) u odnosu na druge evropske gradove, posebno u Beogradu i Nišu. Od ostalih ispitivanih oblasti, Bor se izdvojio kao daleko najzagađenija sredina. Ukazano je na to da NO₂ predstavlja najveći problem u gradovima sa preko 100000 stanovnika, dok se uticaj SO₂ ne može zanemariti u Beogradu. Masene koncentracije ispitivanih zagađujućih supstanci pokazale su uglavnom negativan trend tokom ispitivanog perioda, što sugeriše da su sprovedene mere za smanjenje zagađenja vazduha na teritoriji Srbije bile relativno uspešne. Međutim, da su dalji napori u ovom smeru neophodni ukazuju statistički pozitivni trendovi koncentracija PM₁₀ u gradovima poput Kragujevca i Valjeva, a značajan problem predstavlja i nedostatak uvida u masene koncentracije i fizičko-hemijske karakteristike suspendovanih čestica – posebno fine frakcije – na teritoriji cele Srbije.

Prikazani rezultati mogu predstavljati osnovu za mere prevencije i smanjenja emisije najštetnijih izvora zagađenja, dok su dalja istraživanja neophodna u smeru detaljne analize hemijskog sastava emitovanog materijala, kao i uticaja pojedinačnih hemijskih vrsta u sastavu finih aerosola na zdravlje stanovništva.

Ključne reči: atmosferski aerosoli, PM_{2,5}, PIXE, receptorski modeli, izvori zagađujućih materija, atmosferski transport, zdravstveni efekti

Naučna Oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija – Kontrola i zaštita životne sredine

UDK broj:

Determining the origin of PM_{2.5} aerosol fraction in a Belgrade urban boundary area using complementary statistical methods

Abstract

The subject of this dissertation is the analysis of the elemental and ionic composition of the PM_{2.5} aerosol fraction sampled in May 2014 - May 2015 on the outskirts of the Belgrade urban area. Mass concentrations of 19 elements (Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Br, As, Sr, Ba, Pb), components of PM_{2.5}, were measured by the PIXE method (Particle Induced X-ray analysis), while concentrations of the three major ions (NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻) were determined by ion chromatography. Based on the chemical composition of PM_{2.5}, the dominant groups of pollution sources and their contributions were determined using the PMF (Positive Matrix Factorization) receptor model. Atmospheric circulation patterns, local and regional, and their influence on the contributions of identified sources and mass concentrations of PM_{2.5} gaseous precursors (NO₂ and SO₂) were examined with a combination of several receptor models.

The results showed that although there is a declining trend in the concentrations of anthropogenic components in PM_{2.5} (observed over a period of seven years), mass concentrations of some of them, such as S, K and Pb, are still relatively high, especially during the heating season. Apart from Ca and Ti, the concentrations of all elements were influenced by anthropogenic activities, which were more pronounced during the heating season. The neutralization coefficient suggested that PM_{2.5} within the examined territory was mainly acidic, while the most abundant ion was SO₄²⁻.

Five dominant groups of PM_{2.5} sources have been identified: biomass burning, traffic, secondary sulfates, local combustion of fossil fuels mixed with nitrates, and dust resuspension. Combustion of fossil fuels with nitrates and secondary sulfates showed the largest relative contributions, while the contribution of emissions from biomass burning was lower. Analyses of the influence of local and long-term patterns of atmospheric circulation on the contribution of these sources suggested the dominant local origin of biomass burning and fossil fuel combustion, nitrate formation processes, and traffic. It has also been shown that secondary sulfates and dust resuspension were significantly affected by regional and transboundary emissions. Specific meteorological conditions that marked the measurement campaign (extremely high precipitation and consequential floods) emphasized the impact of SO₂ - emitted from thermal power plants in Serbia and the Balkan region - on Belgrade air quality. Predictions from NOAA HYSPLIT model indicated the contribution of sand transported from the Saharan and Turkmenistan deserts in addition to the likely impact of resuspension of regional agricultural soil. Analysis of relations between the health impacts of PM_{2.5} on the population of Belgrade and the identified sources' contributions suggested that the most harm was caused by emissions from local combustion processes and secondary sulfates. More detailed studies on this subject are necessary using both an epidemiological

and toxicological approach.

This theses also addresses, for the first time, the impact of PM₁₀, O₃, NO₂, and SO₂ on population mortality in the urban areas of Belgrade, Novi Sad, and Nis, as well as in the areas in the Republic of Serbia where concentrations of these pollutants are monitored. The analyses were done for the five-year period of 2011-2015. The results in the urban areas indicated a higher effect of particulate pollution (PM₁₀) compared to other European cities, especially in Belgrade and Nis. Of the other areas studied, Bor stood out as by far the most polluted environment. It was suggested that NO₂ is the biggest problem in cities with over 100,000 inhabitants; in Belgrade, additionally, the impact of SO₂ cannot be ignored due to high population density. Mass concentrations of analyzed pollutants generally showed a negative trend during the examined period, which indicated that measures implemented to reduce air pollution in Serbia were relatively successful. However, statistically positive trends for PM₁₀ concentrations in cities such as Kragujevac and Valjevo indicate that additional efforts are needed. In that regard, since PM_{2.5} is more harmful than PM₁₀, in most of the examined areas the lack of any knowledge about either mass concentrations of PM_{2.5} or their physicochemical characteristics represents a significant problem. Further research should be conducted in this direction.

Presented results can be a base for further actions towards preventing and/or reducing emissions of the most harmful pollution sources, primarily in the Belgrade area, while additional research should be focused on the detailed analysis of the chemical composition of emitted material, as well as on the impact of chemical species in fine aerosols on public health.

Keywords: atmospheric aerosols, PM_{2.5}, PIXE, receptor models, source apportionment, long-range atmospheric transport, health effects

Major Field: Physical Chemistry

Specific fields: Physical Chemistry – Environmental monitoring and protection

UDC number:

Sadržaj

1	Uvod	1
2	Teorijski uvod	3
2.1	Zagađenje vazduha i uticaj na zdravlje ljudi	3
2.2	Čestice suspendovane u vazduhu.....	6
2.2.1	Transport suspendovanih čestica u atmosferi.....	13
2.2.2	Uticaj suspendovanih čestica na zdravlje ljudi	14
2.3	Standardi kvaliteta vazduha.....	16
2.4	Pregled istraživanja na teritoriji Grada Beograda	17
2.5	Cilj istraživanja	19
3	Materijal i metode istraživanja	20
3.1	Uzorkovanje PM _{2,5} frakcije aerosola	20
3.1.1	Merno mesto	20
3.1.2	Metoda uzorkovanja.....	21
3.1.3	Osnovni meteorološki parametri tokom merne kampanje.....	21
3.2	Fizičko-hemijske metode analize.....	25
3.2.1	Gravimetrijska analiza.....	25
3.2.2	PIXE	25
3.2.3	Jonska hromatografija.....	26
3.3	Ostali izvori podataka	26
3.3.1	Podaci izmereni u okviru automatskog monitoringa	26
3.3.2	Podaci sa meteo stanica	27
3.3.3	Podaci o izvorima emisije.....	27
3.4	Statističke metode analize	27
3.4.1	Osnovni receptorski modeli	27
3.4.1.1	Pozitivna Faktorizacija Matrice (PMF)	28
3.4.1.2	Validacija rezultata PMF modela	30
3.4.2	Modeli za ispitivanje prostorne raspodele izvora na lokalnoj skali	31
3.4.2.1	Bivarijantna polarna analiza (BBP).....	31
3.4.2.2	Funkcije uslovne verovatnoće (CPF i CBPF)	32
3.4.2.3	Polarna klaster analiza.....	32

3.4.3	Modeli za ispitivanje prostorne raspodele izvora na regionalnoj i prekograničnoj skali	33
3.4.3.1	Računanje trajektorija vazdušnih masa: HYSPLIT model	33
3.4.3.2	Klaster analiza trajektorija unazad (TCA)	33
3.4.3.3	PSCF model.....	34
3.4.3.4	CWT model	34
3.4.4	Programsko okruženje R.....	35
3.5	Modeli za procenu uticaja zagađujućih supstanci na zdravlje ljudi	35
3.5.1	AirQ+ model.....	35
3.5.2	US EPA model.....	38
4	Rezultati i diskusija	40
4.1	Elementni sastav PM _{2,5} frakcije suspendovanih čestica i faktori obogaćenja (FO) ..	40
4.2	Jonski sastav PM _{2,5} frakcije aerosola i neutralizacioni odnos (NO)	43
4.3	Rezultati PMF analize: hemijski profili izvora emisije i njihovi doprinosi masenim koncentracijama PM _{2,5} frakcije suspendovanih čestica	44
4.4	Zavisnost doprinosa identifikovanih izvora emisije od visine PGS.....	51
4.5	Rezultati ispitivanja prostorne raspodele izvora emisije na lokalnoj skali	51
4.5.1	Zavisnost masenih koncentracija PM _{2,5} i doprinosa identifikovanih izvora emisije od brzine i pravca vetra	52
4.5.2	Zavisnost masenih koncentracija satne rezolucije PM ₁₀ , PM _{2,5} , NO, NO ₂ i SO ₂ od brzine i pravca vetra	54
4.6	Rezultati ispitivanja prostorne raspodele izvora emisije na regionalnoj i prekograničnoj skali.....	58
4.7	Procena uticaja PM _{2,5} na zdravlje izloženog stanovništva Beograda.....	63
4.7.1	Rezultati AirQ+ modela	63
4.7.2	Rezultati US EPA modela.....	64
4.7.3	Doprinos izvora emisije zdravstvenim efektima komponenata u sastavu PM _{2,5}	65
4.8	Procena uticaja PM ₁₀ i neorganskih gasnih prekursora (NO ₂ , SO ₂ i O ₃) na zdravlje izloženog stanovništva Republike Srbije – rezultati AirQ+ modela.....	68
5	Zaključak	83
6	Literatura.....	86
	Prilozi	100
	Biografija autora	142

1 Uvod

Velika količina zagađujućih materija emituje se u atmosferu putem ljudskih aktivnosti, naročito u urbanim sredinama. Zbog velike gustine naseljenosti, u urbanim sredinama i zdravlje ljudi je najviše ugroženo. Prema analizama Svetske Zdravstvene Organizacije (SZO) više od 80% ljudi, koji žive u gradovima gde se prati atmosfersko zagađenje, izloženi su kvalitetu vazduha štetnom po njihovo zdravlje. Iako su pogođeni svi regioni sveta, u gradovima zemalja sa niskim i srednjim bruto domaćim proizvodom ovaj efekat je daleko izraženiji (98 % u odnosu na 56 % gradova sa više od 100000 stanovnika) (WHO 2018).

Ozbiljni zdravstveni efekti, poput kardiovaskularnih i respirabilnih oboljenja, uključujući i rak pluća, tesno su povezani sa količinom fine respirabilne frakcije čestica suspendovanih u vazduhu ($PM_{2,5}$). Masene koncentracije $PM_{2,5}$ deo su monitoringa kvaliteta vazduha širom Evrope i koriste se za grubu procenu opšteg nivoa zagađenja i uticaja na javno zdravlje (WHO 2016a; Guerreiro et al. 2018). Međutim, sastavne komponente $PM_{2,5}$ razlikuju se u svom uticaju na zdravlje ljudi, pri čemu njihova toksičnost varira značajno kad su u pitanju intenzitet i vrste izazvanih bolesti. Sastav $PM_{2,5}$ zavisi od njihovog porekla i procesa transporta i transformacije u atmosferi koji su veoma kompleksni, a dosadašnja istraživanja ukazala su na to da i koncentracije i sastav $PM_{2,5}$ značajno variraju na teritoriji Evrope i sveta (Fuzzi et al. 2015). Stoga, za potrebe kontrole zagađenja, koordinacija na državnom nivou, kao i na nivou zemalja u regionu i šire, neophodna je pošto izvori emisije mogu biti lokalni, ali se mogu nalaziti i u prekograničnim oblastima. Prekogranični transport asocira se uglavnom sa sekundarnim aerosolima koji se formiraju tokom konverzije gasnih prekursora u atmosferi, pa je određivanje porekla prekursora takođe deo istog problema.

Pošto je jedna od najefikasnijih strategija u zaštiti javnog zdravlja smanjenje emisije u najštetnijim sektorima ekonomije, potrebno je preciznije proceniti njihove doprinose. Za to su potrebne veća prostorna i vremenska rezolucija podataka o sastavu, hemijskim profilima izvora emisije – koji su uglavnom nedostupni – i uticaju atmosferskih kretanja na disperziju $PM_{2,5}$. Istraživačke grupe u svetu za rešavanje ovog problema primenjuju različite strategije. Neke od njih su: prikupljanje podataka o sastavu $PM_{2,5}$ za poređenje na vremenskoj i prostornoj skali i precizniju analizu transporta zagađenja, unapređenje analitičkih metoda za analizu njihovog sastava i razvijanje novih metoda za alokaciju izvora emisije i precizniju procenu zdravstvenih efekata.

Predmet istraživanja ove disertacije deo je napora da se na pomenuti problem odgovori na lokalnom i regionalnom nivou. Predmet istraživanja obuhvata analizu hemijskog sastava $PM_{2,5}$ na graničnom području urbane teritorije Beograda i identifikaciju lokalnih i regionalnih izvora $PM_{2,5}$ i njihovih neorganskih gasnih prekursora, pri čemu su procenjeni i zdravstveni uticaji odabranih konstituenata u njihovom sastavu. Pored toga, po prvi put su procenjeni zdravstveni efekti PM_{10} , NO_2 , SO_2 i O_3 u Republici Srbiji, u svim oblastima u kojima državna mreža za praćenje kvaliteta vazduha meri njihove masene koncentracije.

U daljem tekstu dat je kratak pregled sadržaja svakog od poglavlja u okviru disertacije.

U drugom poglavlju (*Teorijski uvod*) opisane su osnovne karakteristike, izvori emisije i uticaj na zdravlje ljudi zagađujućih supstanci čije su masene koncentracije analizirane u okviru disertacije, sa posebnim naglaskom na čestice suspendovane u vazduhu, njihov sastav, transformacije tokom transporta u atmosferi i zdravstvene efekte na izloženo stanovništvo. Na kraju poglavlja dat je pregled relevantnih istraživanja u Beogradu i Republici Srbiji i cilj istraživanja disertacije.

U trećem poglavlju (*Materijal i metode istraživanja*), dat je pregled baza podataka i metoda korišćenih tokom istraživanja, počevši od metode uzorkovanja $PM_{2,5}$ i meteoroloških uslova tokom merne kampanje, preko fizičko-hemijskih metoda analize sastava $PM_{2,5}$, do statističkih modela za ispitivanje prostornih raspodela izvora emisije na lokalnoj i regionalnoj/prekograničnoj skali. Takođe su opisani principi rada modela za procenu uticaja na zdravlje ljudi.

U četvrtom poglavlju (*Rezultati i diskusija*) prikazani su rezultati analize elementnog i jonskog sastava $PM_{2,5}$ frakcije suspendovanih čestica uzorkovanih na rubu urbanog područja Beograda i alokacije dominantnih grupa izvora emisije, kao i njihov udeo u zdravstvenim efektima vezanim za sastavne komponente $PM_{2,5}$. Prikazani su i rezultati ispitivanja prostorne raspodele izvora emisije $PM_{2,5}$ i neorganskih gasnih prekursora na lokalnoj, regionalnoj i prekograničnoj skali. Procena uticaja PM_{10} frakcije suspendovanih čestica i neorganskih gasnih prekursora (NO_2 , SO_2 i O_3) na mortalitet stanovnika Republike Srbije takođe je data u ovom poglavlju, pri čemu je, za urbane sredine Beograda, Novog Sada i Niša, zahvaljujući usklađenim metodološkim parametrima, prikazana i relativna magnituda ovog problema u odnosu na ispitivane gradove u Evropi i svetu.

U petom poglavlju (*Zaključak*) dat je sažetak dobijenih rezultata.

Uzorkovanje i analiza hemijskog sastava $PM_{2,5}$ u okviru disertacije rađena je u okviru međunarodnog projekta MAAE: „*Apportioning Air Pollution Sources on a Regional Scale*“ i predstavlja deo pokušaja da se harmonizuje prikupljanje podataka o $PM_{2,5}$ na teritoriji Evrope. Dalja ispitivanja biće usmerena na inkorporiranje i diskusiju prikazanih rezultata sa rezultatima dobijenim na regionalnom nivou i na analizu podataka o elementnom sastavu $PM_{2,5}$ uzorkovanih nakon 2015. godine.

2 Teorijski uvod

2.1 Zagađenje vazduha i uticaj na zdravlje ljudi

Zagađenje vazduha može se definisati kao situacija u kojoj su supstance nastale antropogenim aktivnostima prisutne u ambijentalnom vazduhu u koncentracijama dovoljno visokim da proizvedu merljiv efekat na ljude, životinje ili vegetaciju. Ova definicija bi mogla da uključuje bilo koju supstancu, bilo štetnu ili ne, ali implikacija je da su efekti nepoželjni. Tradicionalno se zagađenje vazduha posmatra kao fenomen karakterističan samo za velike urbane centre i industrijalizovane regione. Sada je jasno da su gusta urbana središta samo žarišta u kontinuitetu prisutnom širom planete u manjem ili većem obimu (Seinfeld and Pandis 2016).

Iako brojni prirodni procesi (šumski požari, vulkanske erupcije, itd.) mogu otpustiti različite štetne supstance u životnu sredinu, antropogene aktivnosti su glavni uzročnik zagađenja vazduha. Po definiciji, zagađujuća supstanca je svaka supstanca koja može naškoditi ljudima, životinjama, vegetaciji ili materijalnim objektima. Što se ljudi tiče, ona može izazvati ili doprineti povećanju smrtnosti ili učestalosti ozbiljnih bolesti i/ili može predstavljati trenutnu ili potencijalnu opasnost po zdravlje ljudi. Utvrđivanje da li je neka supstanca rizična po ljudsko zdravlje zasniva se na kliničkim, epidemiološkim i/ili studijama na životinjama koje pokazuju da je izlaganje nekoj supstanci povezano sa negativnim zdravstvenim efektima. U ovom kontekstu „rizik“ je verovatnoća pojave datih negativnih efekata (Kampa and Castanas 2008).

Sporadični događaji ekstremnog zagađenja, poput istorijske londonske magle iz 1952. godine, podstakli su brojna kratkoročna i dugoročna ispitivanja uticaja promene kvaliteta vazduha na zdravlje ljudi. Različita fizičko-hemijska svojstva zagađujućih supstanci, različite doze i vremena izlaganja stanovništva i činjenica da su ljudi češće izloženi smešama nego pojedinačnim supstancama dovode do zdravstvenih efekata različitih karakteristika i magnituda. Oni mogu biti u rasponu od mučnine i otežanog disanja ili iritacije kože, pa sve do različitih oblika kancera. Takođe uključuju urođene malformacije, ozbiljne zastoje u razvoju dece i smanjenu aktivnost imunološkog sistema, što dalje prouzrokuje niz oboljenja tokom života individue. Podaci epidemioloških i istraživanja na životinjama pokazuju da su zagađenjem primarno pogođeni kardiovaskularni i respiratorni sistem, ali da i funkcije nekoliko drugih organa nisu pošteđene (Kampa and Castanas 2008; Cohen et al. 2013; Henschel and Chan 2013).

Svetska Zdravstvena Organizacija (SZO) procenjuje da je zagađenje vazduha u 2016. godini uzrokovalo oko 4,2 miliona preuranjenih smrti širom sveta, od čega oko 58% smrtnih slučajeva usled ishemijske bolesti srca i moždanog udara, oko 18% usled hronične opstruktivne bolesti pluća i akutnih infekcija donjih disajnih puteva i oko 6% usled raka pluća (WHO 2018a).

Iako se razlikuju po svom hemijskom sastavu, reaktivnosti, izvorima emisije, postojanosti i sposobnosti transporta na velike ili kratke udaljenosti, prema radu Kampa and Castanas (2008) zagađujuće supstance se mogu svrstati u dve kategorije:

- Gasovite zagađujuće supstance i
- Čestice suspendovane u vazduhu ili aerosole (eng. Particulate Matter, PM).

Gasovite zagađujuće supstance doprinose u velikoj meri varijacijama u sastavu atmosfere i uglavnom nastaju sagorevanjem fosilnih goriva (Katsouyanni 2003).

Azotovi oksidi se uglavnom emituju u obliku azot monoksida (NO) koji brzo reaguje sa ozonom (O₃) ili radikalima u atmosferi formirajući azot dioksid (NO₂). Glavni antropogeni izvori azotovih oksida su proizvodnja energije (sagorevanje prirodnog gasa, lož-ulja i uglja) i drugi procesi sagorevanja na visokim temperaturama, poput onih koji se javljaju u motorima drumskih vozila i pri sagorevanju biomase. S druge strane, poljoprivredne aktivnosti kao što je đubrenje zemljišta glavni su izvor atmosferskog amonijaka (NH₃) (McCubbin et al. 2002), mada ga emituju i drugi izvori, uključujući drumska vozila i brojne proizvodne procese (Anderson et al. 2003; Battye 2003). Prirodni izvori jedinjenja azota su nitrifikacija (N₂O), divlji požari (NO₂, NO), električna pražnjenja (NO) i biogene emisije (NH₃) (Kampa and Castanas 2008; Calvo et al. 2013).

Ugljen monoksid (CO) je proizvod nepotpunog sagorevanja. Oksidacija metana (OH radikalima) u atmosferi predstavlja najveći izvor CO, a pored toga se emituje prilikom sagorevanja fosilnih goriva u industriji i saobraćaju, sagorevanja biomase i oksidacije nementanskih ugljovodonika. Procenjuje se da oko dve trećine CO potiče iz antropogenih aktivnosti, uključujući i oksidaciju emitovanog metana (Seinfeld and Pandis 2016).

Sumpor dioksid (SO₂) je bezbojni gas sa oštrim mirisom. SO₂ se u atmosferu emituje i iz antropogenih i iz prirodnih izvora, mada je procenjeno da je više od 70% antropogenog porekla (Whelpdale et al. 1996). Glavni antropogeni izvor SO₂ je sagorevanje fosilnih goriva sa visokim sadržajem sumpora za grejanje, proizvodnju električne energije i u motornim vozilima. Ostali važni izvori su sagorevanje biomase, morski i rečni saobraćaj, topljenje mineralnih ruda i metala, sagorevanje poljoprivrednog otpada, prerada celuloze i papira i vulkanske erupcije i okeani. Zadnja dva doprinose ukupnoj emisiji oko 2 % (Kampa and Castanas 2008; Calvo et al. 2013).

Klasa jedinjenja u gasnoj fazi koja uključuje hemijske vrste organske prirode nazivaju se isparljiva organska jedinjenja (IOJ). Emisije IOJ su vezane uglavnom za sagorevanja fosilnih goriva u proizvodnji energije i drumskom saobraćaju. Za razliku od većine gasovitih zagađujućih supstanci koje uglavnom utiču na respiratorni sistem, IOJ mogu izazvati hematološke probleme (benzen) i neke vrste kancera (Kampa and Castanas 2008).

Prizemni (troposferski) ozon (O₃) je jedan od glavnih sastojaka fotohemijskog smoga. Deo O₃ biva transportovan vertikalnim strujanjima iz svog prirodnog rezervoara u stratosferi, ali daleko veći deo nastaje u nizu fotohemijskih reakcija u troposferi koje uključuju azotove okside (NO_x = NO + NO₂) i IOJ čiji su prirodni i antropogeni izvori navedeni u prethodnom tekstu. Kao rezultat, najviši nivoi zagađenja ozonom javljaju se tokom sunčanih i toplih perioda. Takođe, O₃ može biti transportovan na velike udaljenosti, pa su izmerene koncentracije zbir koncentracija lokalno proizvedenog O₃ i ozona proizvedenog u oblastima iz kojih duva vetar. U nedostatku lokalnih izvora prekursora ozona, tj. NO_x i IOJ, količina

O₃ u nekoj oblasti može skoro u potpunosti poticati iz transporta vazдушnim strujanjima (Seinfeld and Pandis 2016).

Čestice suspendovane u vazduhu mogu se definisati kao dvofazni sistem sačinjen od čvrstih i tečnih čestica suspendovanih u gasu (Pöschl 2005). O njima će posebno biti reči u sledećem poglavlju, a ovde je važno napomenuti da su parametri koji igraju značajnu ulogu u štetnim uticajima na zdravlje veličina i površina čestica i njihov hemijski sastav. PM sadrže organske komponente, poput dioksina i policikličnih ugljovodonika, i teške metale koji uglavnom doprinose njihovoj toksičnosti.

Postojani ugljovodonici i postojane i bioakumulativne organske toksične materije u okruženju ostaju dugo vremena, a njihove koncentracije se uvećavaju sa kretanjem naviše kroz lanac ishrane (bioakumulacija). Oni uključuju pesticide, furane i polihlorovane dibenzodioksine i polihlorovane dibenzofurane, tzv. dioksine. Dioksini nastaju u procesima nepotpunog sagorevanja i pri sagorevanju materijala koji sadrže hlor (npr. plastike). Jednom ispušteni u atmosferu, imaju tendenciju taloženja na tlu i vodi, ali većina dioksina u biljkama potiče iz vazduha ili pesticida čime ulaze u lanac ishrane gde se bioakumuliraju zbog svoje sposobnosti da se stabilno vezuju za lipide (Kampa and Castanas 2008).

Teški metali uključuju elemente kao što su olovo, živa, kadmijum, srebro nikel, vanadijum, hrom i mangan. Oni su prirodni sastojci zemljine kore, ne mogu se degradirati ili uništiti, a mogu se transportovati kroz vazduh i dospeti u vodu i hranu. Pored toga, oni dospevaju u životnu sredinu kroz širok raspon izvora, uključujući sagorevanje fosilnih goriva, ispuštanje otpadnih voda i emisije iz industrijskih postrojenja. U ljudskom telu, kao elementi u tragovima, ključni su za održavanje normalnih metaboličkih reakcija dok pri višim koncentracijama mogu postati toksične (Järup 2003). Većina teških metala je štetna po zdravlje pošto pokazuju tendenciju bioakumulacije u ljudskom telu (Kampa and Castanas 2008).

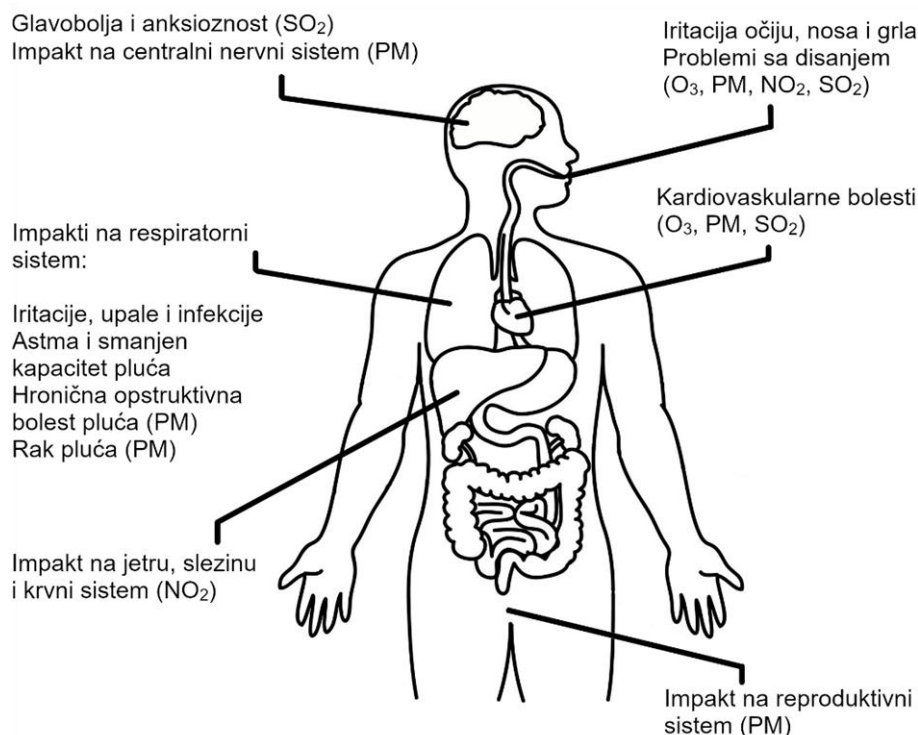
Na slici 2.1.1 prikazan je kratak pregled neželjenih efekata zagađujućih supstanci, tj. PM i neorganskih gasova (NO₂, O₃ i SO₂), na zdravlje ljudi (WHO 2013a, b; Belis et al. 2016).

PM utiču na respiratorni i kardiovaskularni sistem velikih grupa opšte populacije, što dovodi do povećanog rizika od prerane smrti i tako do smanjenog očekivanog trajanja života. Hronično izlaganje česticama doprinosi riziku od nastanka kardiovaskularnih i respiratornih bolesti, kao i od raka pluća.

Povećana izlaganja ozonu mogu izazvati probleme sa disanjem, pokrenuti astmu, smanjiti rad pluća i time izazvati ili pogoršati respiratorne bolesti. Pokazalo se da je kratkotrajna izloženost O₃ asocirana sa uvećanjem smrtnosti od svih uzroka, kao i kardiovaskularne i respiratorne smrtnosti.

Epidemiološke studije su pokazale da se simptomi bronhitisa kod astmatične dece povećavaju zajedno sa dugoročnom izloženošću NO₂. Usporen razvoj plućnih funkcija takođe je povezan sa NO₂ u koncentracijama koje se trenutno mere u evropskim gradovima. Uticaj na smrtnost

i morbiditet zbog izloženosti NO_2 primećen je čak i u oblastima u kojima su koncentracije bile ili ispod trenutnih standardnih vrednosti (Belis et al. 2016)



Slika 2.1.1 Kratak pregled efekata zagađujućih supstanci, tj. PM i neorganskih gasova, na zdravlje ljudi (adaptirano iz Belis et al. (2016))

SO_2 može izazivati iritaciju očiju, nosa i grla, glavobolju i anksioznost. Upala gornjih disajnih puteva zatim izaziva kašalj, izlučivanje sluzi, pogoršanje astme i hroničnog bronhitisa i čini ljude sklonijima infekcijama respiratornog trakta. Pored toga, bolnički prijemi zbog srčanih bolesti i mortalitet su asocirani sa povećanjem koncentracije SO_2 u vazduhu. Iako je uzročnost efekata niskih koncentracija SO_2 još uvek neizvesna, SZO sugeriše da smanjenje emisije SO_2 može uticati i na smanjenje prisustva toksičnih kopolutanata.

2.2 Čestice suspendovane u vazduhu

Pod česticama suspendovanim u vazduhu (aerosolima) podrazumeva se bilo koja supstanca, osim čiste vode, koja je suspendovana u tečnoj ili čvrstoj fazi u atmosferi u normalnim uslovima i ima mikroskopsku ili submikroskopsku veličinu veću od molekularnih dimenzija. Među zagađujućim supstancama, čestica je jedinstvena u svojoj složenosti. Potpuni opis suspendovanih čestica zahteva specifikaciju ne samo njihove koncentracije, već i veličine, hemijskog sastava, agregatnog stanja i morfologije.

Za nastanak atmosferskih aerosola odgovoran je široki spektar prirodnih i antropogenih aktivnosti. Emitovane direktno (primarni aerosoli) ili formirane u atmosferi hemijskom transformacijom gasova prekursora (sekundarni aerosoli), suspendovane čestice mogu da promene svoju veličinu i sastav kondenzacijom komponenata u gasnoj fazi, isparavanjem tečne faze i/ili koagulacijom sa drugim česticama, a podložne su i transformacijama kroz

homogene i heterogene hemijske reakcije sa okolinom. Čestice se iz atmosfere uklanjaju pomoću dva mehanizma: taloženjem na površini Zemlje (suvo taloženje) i integracijom u kapljice oblaka ili kiše (vlažno taloženje). Zbog vlažnog i suvog taloženja koji dovode do relativno kratkog vremena boravka aerosola u troposferi i zbog toga što je geografska distribucija izvora vrlo neujednačena, troposferski aerosoli se veoma razlikuju u koncentraciji i sastavu u različitim oblastima. Vreme života suspendovanih čestica u troposferi varira od nekoliko dana do nekoliko nedelja (Seinfeld and Pandis 2016).

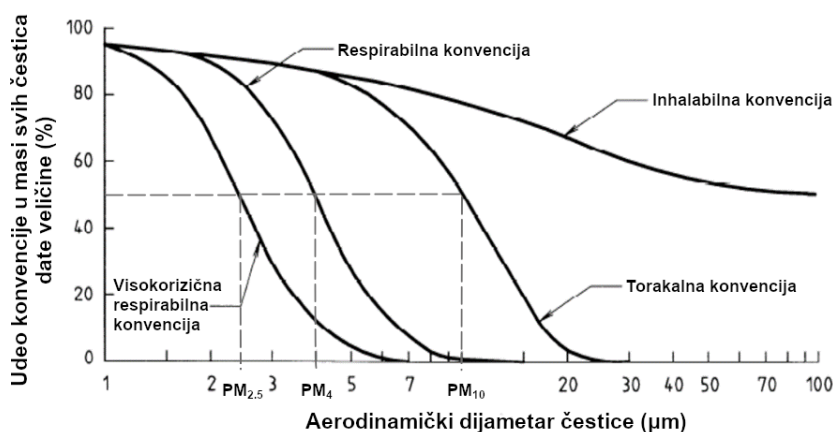
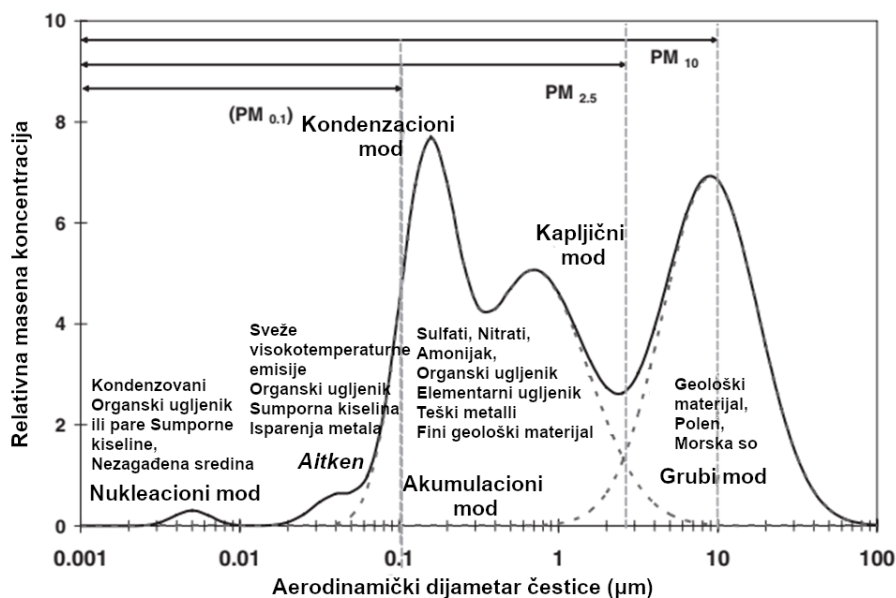
PM se sastoje od velikog broja komponenti, uključujući elementarni (EC) i organski ugljenik (OC), sulfate (SO_4^{2-}), nitrate (NO_3^-), metale u tragovima (njihove okside i soli), geološki materijal i morsku so. Za razliku od drugih zagađujućih supstanci, svojstva i zdravstveni efekti PM variraju u skladu sa veličinom čestica i njihovim sastavom. (Harrison et al. 2016)., Da bi se suspendovane čestice – koje mogu biti različitog oblika i gustine – mogle podeliti po svojoj veličini potrebno je prethodno definisati pojam "aerodinamičkog dijametra". Aerodinamički dijametar je dijametar sferne čestice čija je gustina 1 g cm^{-3} a koja ima istu brzinu taloženja kao čestica od interesa (Seinfeld and Pandis 2016). Za potrebe praćenja kvaliteta vazduha, frakcije suspendovanih čestica definisane su na osnovu aerodinamičkog dijametra i na osnovu konvencija o uzorkovanju ambijentalnih PM baziranih na zaštiti zdravlja ljudi (Brown et al. 2013).

Na slici 2.2.1. (dole) predstavljene su distribucije masenih udela aerosola u zavisnosti od aerodinamičkog dijametra koje pripadaju određenoj konvenciji uzorkovanja. Pritom, aerodinamički dijametar čestice određuje mesto deponovanja u respiratornom traktu: od gornjih disajnih puteva do plućnih alveola.

Inhalabilna konvencija predstavlja distribuciju masenih udela čestica u ambijentalnom vazduhu koje inhalacijom dospevaju u nos i usta. Torakalna konvencija predstavlja distribuciju masenih udela čestica koje inhalacijom dospevaju u region iza grkljana, dok respiratorna konvencija opisuje udeo koji prodiro do bronhija i alveolarne regije pluća. Veličine čestica čiji su maseni udeli prodiranja 50 % u okviru torakalne i respirabilne konvencije su $10 \mu\text{m}$ i $4 \mu\text{m}$, respektivno. Visokorizična respirabilna konvencija definisana je distribucijom za koju je maseni udeo prodiranja od 50 % pridružen česticama veličine $2,5 \mu\text{m}$. Treba imati na umu da je maseni udeo prodiranja ovih čestica ($2,5 \mu\text{m}$) u okviru respirabilne konvencije oko 90 %. Na tom osnovu su definisane i frakcije suspendovanih čestica koje se uzorkuju, pri čemu je posebna pažnja posvećena dvema frakcijama, PM_{10} i $\text{PM}_{2,5}$, tj. gruboj i finoj frakciji.

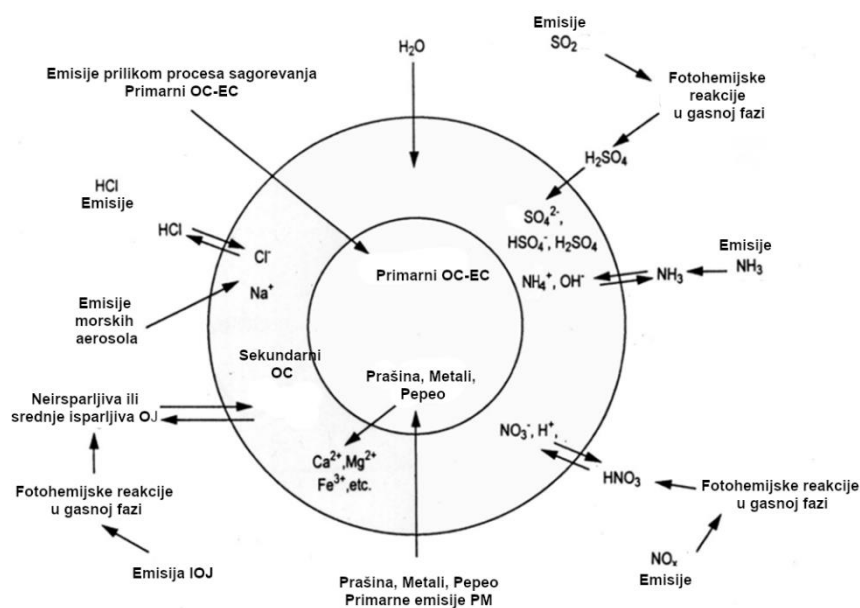
Prema definiciji, PM_{10} je frakcija suspendovanih čestica koja prolazi kroz filter čiji su zahtevi utvrđeni u standardu SRPS EN12341, kojim je utvrđena referentna metoda za uzimanje uzoraka i merenje PM_{10} frakcije, sa efikasnošću od 50 % zahvata čestica aerodinamičkog prečnika od $10 \mu\text{m}$. $\text{PM}_{2,5}$ je frakcija suspendovanih čestica koja prolazi kroz filter čiji su zahtevi utvrđeni u standardu SRPS EN14907, kojim je utvrđena referentna metoda za uzimanje uzoraka i merenje $\text{PM}_{2,5}$ frakcije, sa efikasnošću od 50 % zahvata čestica aerodinamičkog prečnika od $2,5 \mu\text{m}$ (SG/RS 2013).

Na slici 2.2.1 (gore) data je idealizovana raspodela relativne masene koncentracije čestica u zavisnosti od aerodinamičkog dijametra. Takođe su naznačeni načini formacije i dominantan



Slika 2.2.1 Idealizovana raspodela relativne masene koncentracije suspendovanih čestica u zavisnosti od aerodinamičkog dijametra (gore) i distribucije masenih udela u zavisnosti od aerodinamičkog dijametra na osnovu konvencija o uzorkovanju suspendovanih čestica (adaptirano iz: Watson and Chow (2007), Mohd Din et al. (2015), i Clippinger et al. (2018))

sastav čestica u istom kontekstu. Može se videti da fina frakcija nastaje uglavnom u procesima nukleacije, kondenzacije, koagulacije i prilikom formiranja kapljica oblaka ili magle, dok gruba frakcija nastaje dominantno u mehaničkim procesima (abrazije, habanja, mlevenja, itd.) i resuspenzijom prašine. Treba naglasiti da su komponente fine frakcije vrlo higroskopne i rastvorne i da je vreme života $PM_{2.5}$ u atmosferi od nekoliko dana do nekoliko nedelja pri čemu bivaju transportovane i do nekoliko hiljada kilometara daleko od izvora emisije. Gruba frakcija najvećim delom sadrži nerastvorne komponente i vreme života ove vrste je od nekoliko sekundi do nekoliko dana pri čemu se najveći deo transportuje do 100 km daleko od izvora emisije (Seinfeld and Pandis 2016).



Slika 2.2.2 Osnovni procesi formiranja primarnih i sekundarnih aerosola u atmosferi (adaptirano iz Turco and Yu (2000))

Već je navedeno da se prema poretku suspendovane čestice dele na primarne i sekundarne. Na slici 2.2.2 prikazani su osnovni procesi formiranja primarnih i sekundarnih aerosola, a u daljem tekstu opisani su najvažniji primarni izvori emisije PM i njihovih gasova prekursora prema radu Harrison et al. (2016). U tabeli 2.2.1 prikazane su neorganske hemijske vrste u sastavu primarnih i sekundarnih aerosola karakteristične za čestice nastale pri opisanim procesima emisija i hemijskih transformacija.

Jedan od glavnih izvora primarnih emisija PM je sagorevanje biomase u kućnim instalacijama za grejanje, naročito zimi. Visoke emisije uglavnom se vezuju za neefikasne uslove sagorevanja (tj. niske temperature koje dovode do nepotpunog sagorevanja drveta) i nedostatak regulacije emisija iz kućnih peći ili bojlera.

U urbanim sredinama, drumski prevoz je jedan od glavnih izvora, pri čemu se emisije klasifikuju prema načinu formiranja PM. Sagorevanje benzina i dizela u motorima sa unutrašnjim sagorevanjem generalno predstavlja glavni mehanizam formiranja aerosola. Sa druge strane, drumski saobraćaj takođe uključuje interakciju između vozila i površine puta i upotrebu kočnica pri čemu dolazi do emisije čestica. Ova kategorija emisije uključuje habanje guma i kočnica, habanje površine puta i resuspenziju. Prva dva „izvora“ uključuju procese mehaničke abrazije, dok se poslednji odnosi na resuspenziju prašine istaložene na površini druma usled vazdušnih turbulencija generisanih vozilom. Emisije PM iz pomorskog i rečnog saobraćaja uglavnom se pripisuju procesima sagorevanja goriva koji se odvijaju u brodskom motoru.

Emisije iz energetskog sektora (iz toplana, termo-elektrana i rafinerija) i prerađivačke industrije takođe predstavljaju značajan izvor PM, pri čemu postoje tri glavna mehanizma njihove formacije. Prvi podrazumeva procese sagorevanja fosilnih goriva (npr. uglja, lož-ulja,

koksa) u konvencionalnim bojlerima, pećima, gasnim turbinama ili drugim uređajima za sagorevanje. Drugi podrazumeva procese kao što su mehanička obrada sirovina (u nemetalnoj industriji) ili postupci livenja (u industriji gvožđa i čelika). Treći način predstavljaju industrijske emisije koje se javljaju tokom rukovanja, transporta i skladištenja prašnjavih sirovina (npr. cementa). Ove emisije, koje se nazivaju difuznim, složenije su za kvantifikaciju i kontrolu od stacionarnih zbog slučajnosti procesa i teškoća u određivanju njihovog fluksa i lokacije. Stacionarne emisije nevezane za sagorevanje fosilnih goriva uglavnom su povezane sa industrijom čelika i gvožđa (npr. metalne pare). Cementna, čelična, keramička i rudarska industrija, u kojima se obično skladišti, prevozi i rukuje sa prašnjavim sirovinama na otvorenom, odgovorne su za difuzne emisije.

Poljoprivredne aktivnosti kao što su skladištenje i transport poljoprivrednih proizvoda, upravljanje stajskim đubrivom, spaljivanje poljoprivrednog otpada, priprema zemljišta za setvu i proces žetve predstavljaju značajan doprinos primarnim PM u Evropi.

Prirodni izvori, koji ne uključuju direktne ili indirektne ljudske aktivnosti, mogu dati veliki doprinos ukupnim emisijama PM. Izvori obuhvaćeni ovom kategorijom su: resuspenzija geološkog materijala i prašine (pustinjske i lokalne), aerosoli morske soli, vulkanske erupcije, primarni biološki aerosoli i divlji požari.

Resuspenzija je proces podizanja i transporta čestica tla (prašine) koji nastaje pod uticajem vetra ili ljudskih aktivnosti (npr. obrade zemljišta). Karakterističan je za sušne i polusušne oblasti, mada ne isključuje ni površine prekrivene vegetacijom ili površine puteva i zgrada u urbanim sredinama. Glavni izvori pustinjske prašine (peska) nalaze se u Severnoj Africi, a saharski izvori se smatraju najaktivnijim na svetu. U evropskoj regiji takođe postoje površine sklone eroziji (tzv. lokalni rezervoari prašine ili peska).

Morski aerosoli su dominantna vrsta u priobaljima, a mogu značajno doprineti i nivoima PM na kopnu, naročito pri velikim brzinama vetra. Primarne čestice oslobođene tokom vulkanskih erupcija nastaju fragmentacijom magme i erozije ventilacionih zidova, dok divlji požari najčešće nastaju paljenjem šuma, grmlja, travnjaka i druge vegetacije (isključujući paljenje poljoprivrednog otpada). Biološki aerosoli emitovani su i transportovani kroz atmosferu bez ikakvih promena u svom hemijskom sastavu i uglavnom uključuju polen, biljne krhotine, spore gljivica, bakterije i viruse.

I prirodni i antropogeni izvori doprinose emisiji prekursora sekundarnog aerosola, tj. SO_2 , NO_x , NH_3 i organskih jedinjenja srednje isparljivosti. Atmosferski procesi (uključujući i emisije) neorganskih prekursora relativno su dobro ispitani, dok popis emisija antropogenih i biogenih prekursora sekundarnog organskog aerosola (SOA) predstavlja problem. Kao rezultat, dok SOA dominira ukupnom organskom frakcijom na mnogim lokacijama, alokacija njihovih izvora ostaje slabo shvaćena, što kompromituje dizajn efikasnih strategija ublažavanja zagađenja (Fuzzi et al. 2015). Pošto je predmet disertacije neorganski sastav $\text{PM}_{2,5}$ frakcije aerosola, pa će u daljem tekstu veća pažnja biti posvećena tome.

Sulfatni aerosoli u atmosferi većinom su sekundarni sulfati nastali oksidacijom gasova prekursora (SO_2 i DMS) i daljim formiranjem čestica putem procesa nukleacije i kondenzacije. Postoji nekoliko načina formacije sulfata, poput reakcija u tečnoj fazi unutar

kapljica oblaka ili oksidacije SO_2 pomoću OH radikala u gasnoj fazi. SO_2 oksiduje do H_2SO_4 brzinom koja je direktno proporcionalna intenzitetu sunčevog zračenja (Heintzenberg 1985). Nizak napon pare H_2SO_4 ne dozvoljava njeno prisustvo u gasnoj fazi (Mészáros 1999) i ona se brzo kondenzuje pri čemu nastaju kapljice rastvora H_2SO_4 . U normalnim atmosferskim uslovima, ove kapljice bivaju delimično ili potpuno neutralizovane amonijakom i tokom procesa neutralizacije mogu, u zavisnosti od relativne vlažnosti vazduha, preći u čestičnu fazu (Wang et al. 2008). U okruženjima sa visokim koncentracijama kalcijum karbonata (CaCO_3) ili natrijum hlorida (NaCl), neutralizacijom H_2SO_4 stvara se kalcijum sulfat (CaSO_4) ili natrijum sulfat (Na_2SO_4) (Calvo et al. 2013; Seinfeld and Pandis 2016)

Jedinjenja azota u sastavu aerosola uglavnom su sekundarnog porekla i nastaju transformacijom gasova prekursora. Nitratni i amonijum jon glavni su nosioci azota u suspendovanim česticama, a gasovi prekursori emitovani iz prirodnih i antropogenih izvora su NO , NO_2 , N_2O i NH_3 (Mészáros 1999). Formiranje sekundarnog nitrata u velikoj meri zavisi od količine gasovitih NH_3 i HNO_3 i čestica SO_4^{2-} , kao i od temperature i vlažnosti vazduha (Bauer et al. 2007). Homogene (u gasnoj fazi: $\text{NO}_2 + \text{OH}$) i heterogene (hidroliza N_2O_5 na površini aerosola) reakcije vode ka stvaranju HNO_3 tokom dana i noći, respektivno. HNO_3 u gasnoj fazi se rastvara u tečnim mikročesticama i reaguje sa NH_3 pri čemu se formira amonijum nitrat (NH_4NO_3) (Seinfeld and Pandis 2016). Pošto formacija NH_4NO_3 zavisi od raspoloživosti NH_3 u gasnoj fazi, kontrola emisije NH_3 predložena je kao isplativa mera za kontrolu sekundarnog neorganskog aerosola, a samim tim i nivoa PM (Fuzzi et al. 2015).

Amonijum nitrat je nestabilan zbog visokog napona pare NH_3 i HNO_3 (Mészáros 1999), pa delimično isparava na $T > 20^\circ \text{C}$, pri čemu je na $T > 25^\circ \text{C}$ isparavanje završeno. U kiseloj sredini NH_4NO_3 disosuje (Gebhart et al. 1994) i formira se amonijum sulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), tako da je formiranje NH_4NO_3 uvek uslovljeno prethodnom neutralizacijom sulfatnih jona amonijumom. Ovo takođe objašnjava zašto je amonijum-sulfat stabilniji i koristi se kao marker transportovanih vazdušnih masa. Nitrati se takođe mogu naći u obliku NaNO_3 i $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ u kiseloj sredini i u prisustvu visokih koncentracija Na^+ i Ca^{2+} jona. (Calvo et al. 2013)

Fina frakcija aerosola se najvećim delom emituje prilikom sagorevanja fosilnih goriva (uglja, benzina, dizela, ulja za loženje) i drveta ili biomase. U industrijskom sektoru, emisije $\text{PM}_{2,5}$ vezane su skoro isključivo za visokotemperaturne procese (npr. topljenje metala), a nastaju i konverzijom oksida azota, sumpora i organskih para u atmosferi. Pored sagorevanja benzina i dizela, $\text{PM}_{2,5}$ frakcija u saobraćaju takođe nastaje i habanjem guma i kočnica. Gruba frakcija sa druge strane nastaje resuspenzijom industrijske, građevinske i drumske prašine i zemljišnog materijala (sa neasfaltiranih puteva ili poljoprivrednog zemljišta), kao i pustinjskog peska. Difuzni izvori takođe značajno doprinose ovoj frakciji. Od prirodnih izvora, značajni su primarni biološki materijal, okeanski aerosol i vulkanske erupcije (Harrison et al. 2016).

Dakle, fina i gruba frakcija aerosola razlikuju se po poreklu, reaktivnosti i mehanizmima uklanjanja iz atmosfere. Takođe imaju različit hemijski sastav, različita optička svojstva i značajno se razlikuju u obrascima taloženja u respiratornom traktu. Prepoznavanje ove razlike neophodno je u bilo kojoj raspravi o fizičkim i hemijskim svojstvima, poreklu ili zdravstvenim uticajima aerosola (Seinfeld and Pandis 2016).

Tabela 2.2.1 Neorganske hemijske vrste u sastavu suspendovanih čestica karakteristične za emisije iz opisanih grupa izvora i njihovih podgrupa (na osnovu: Viana et al. (2008), Calvo et al. (2013) i Harrison et al. (2016))

<i>Poreklo</i>	<i>Izvor emisije</i>	<i>Hemijska vrsta</i>
<i>Primarno</i>		
<i>Prirodno</i>	Morski aerosol	Cl, Na, Na ⁺ , Cl ⁻ , Br, I, Mg, Mg ²⁺
	Vulkanske erupcije	Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, and Zn
	Geološki (zemljišni) materijal	Si, Al, K, Na, Ca, Fe i elementi u tragovima kao što su Ba, Sr, Rb i Li
<i>Antropogeno</i>	Industrija čelika	Cr, Ni, Mo
	Metalurgija bakra	Cu, As, S
	Topionica bakra	As, Cu, Pb, Ba, Sb
	Keramička industrija	Ce, Zr, Pb
	Teška industrija (rafinerije, rudnici uglja, termoelektrane)	Ti, V, Cr, Co, Ni, Zn, As i Sb
	Petrohemijska industrija	Ni i V
	Sagorevanje ulja, mazuta i tečnih goriva	V, Ni, Mn, Fe, Cr, As, S i SO ₄ ²⁻
	Sagorevanje uglja	SO ₄ , Al, Sc, Se, Cd, As, Ti, Th, S, Zn, Pb i Sb
	Kontrolisano (u termoelektranama)	As, Se, S, SO ₄ ²⁻
	Nekontrolisano (u domaćinstvima)	Zn, As, Se, Cd, Hg, Pb, S, SO ₄ ²⁻
	Industrija gvožđa i čelika	Mn, Cr, Fe, Zn, W i Rb
	Industrija obojenih metala	Zn, Cu, As, Sb, Pb i Al
	Industrija cementa	Ca
	Spaljivanje komunalnog otpada	K, Zn, Pb i Sb
	Spaljivanje smeća u domaćinstvima	K, Sb, Cl
	Sagorevanje biomase ¹	K i Br
	Sagorevanje biomase ⁴	K, Cl
	Sagorevanje tretiranog drveta ⁴	K, Cl, Zn, Br, Pb
	Vatromet	K, Pb, Ba, Sb i Sr
	Auspuh automobila	Platinska grupa elemenata, Ce, Mo,
	Izduvni gasovi motora automobila ²	Zn, Ba, Al, Fe, Cu
	Izduvni gasovi motora automobila ³	Fe, Ba, Zn, Cu, Pb
	Sagorevanje benzina	Ce, La, Pt, SO ₄ ²⁻ i NO ₃ ⁻
	Sagorevanje dizel goriva	S, SO ₄ ²⁻ i NO ₃ ⁻
	Mehaničko habanje guma	Zn
	Mehaničko habanje kočnica	Ba, Cu i Sb
	Resuspenzija iz saobraćaja	Al, Si, Fe, Cu, Sb, Ba
	Poljoprivreda	NH ₄ ⁺ , P
	Obrada metala	Cr, Mn, Co
	<i>Sekundarno</i>	Homogene i heterogene hemijske transformacije

2.2.1 Transport suspendovanih čestica u atmosferi

Prostorna udaljenost od izvora emisije smanjuje štetan uticaj zagađenja, ali ga ne eliminiše u potpunosti. Zbog procesa transporta i difuzije, suspendovane čestice mogu uticati na zdravlje ljudi i životnu sredinu u krugu od nekoliko stotina ili čak nekoliko hiljada kilometara, naročito u slučaju jakih izvora. Faktori koji mogu doprineti povećanju koncentracija u udaljenim područjima su, pre svega, strujanja vazduha i vazdušne turbulencije, termička struktura atmosferskih slojeva, topografske karakteristike terena, kao i atmosferski procesi fizičke i hemijske transformacije od kojih zavisi njihov životni vek (Belis et al. 2016).

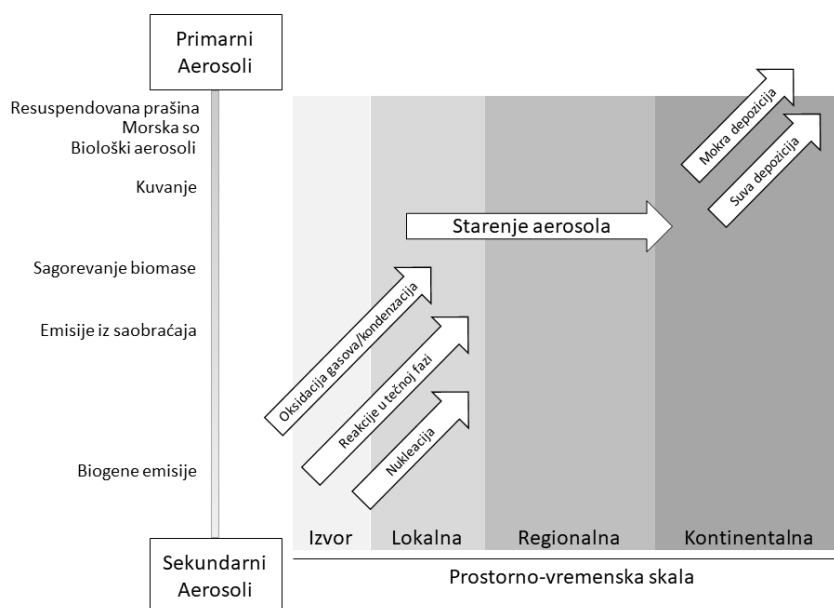
Atmosfera je dinamičan sistem koji se može uporediti sa ogromnim hemijskim reaktorom u koji se brojne hemijske vrste neprestano unose i iz kojeg se uklanjaju kroz niz fizičko-hemijskih procesa u prostoru i vremenu (Seinfeld and Pandis 2016). Sa druge strane, atmosferska strujanja mogu se predstaviti u obliku prostornih skala kretanja koje obuhvataju osam redova veličine i variraju od sićušnih vrtloga veličine centimetra ili manje do ogromnih vazdušnih masa kontinentalnih dimenzija. Četiri grube kategorije pokazale su se pogodnim za klasifikaciju atmosferskih skala kretanja (strujanja):

- Mikroskala: fenomeni koje se javljaju na skali od 0–100 m, poput vijuganja i disperzije emisija iz dimnjaka ili komplikovanog režima strujanja između zgrada u urbanoj sredini.
- Mezoskala: fenomeni koji se javljaju na skali od nekoliko desetina do stotina kilometara, i obuhvataju strujanja vazduha između topografski različitih terena („kopno-more“ ili „dolina-planina“) i migracije frontova visokog i niskog pritiska.
- Sinoptička skala: fenomeni koji se odvijaju na skali od nekoliko stotina do hiljada kilometara, kao što su kretanja sistema niskog i visokog pritiska.
- Globalna skala: fenomeni koji se javljaju na skali koja prelazi 5×10^3 km.

Tabela 2.2.1.1 Prostorne skale fizičko-hemijskih fenomena u atmosferi (preuzeto iz Seinfeld and Pandis (2016))

<i>Fizičko-hemijski fenomen</i>	<i>Prostorna skala (km)</i>
Zagađenje vazduha u urbanim sredinama	1-100
Regionalno zagađenje vazduha	10-1000
Kisele kiše/depozicija	100-2000
Proređivanje stratosferskog ozona	1000-40000
Porast koncentracija gasova staklene bašte	1000-40000
Interakcije aerosoli - klima	100-40000
Troposferski transport i oksidacioni procesi	1-40000
Razmena stratosfera-troposfera	0,1-100
Stratosferski transport i oksidacioni procesi	1-40000

Prostorne skale karakteristične za atmosferske fizičko-hemijske fenomene date su u Tabeli 2.2.1.1. One predstavljaju rezultat kompleksne veze između vremena života hemijskih vrsta koje učestvuju i skale atmosferskih strujanja sa kojima su povezane.



Slika 2.2.1.1 Izvori emisije i procesi fizičko-jemijske transformacije aerosola na prostorno-vremenskoj skali od emisije iz izvora do kontinentalnih razmera (adaptirano iz Fuzzi et al. (2015))

Na slici 2.2.1.1 prikazani su izvori emisije i procesi transformacije i uklanjanja koji utiču na hemijski sastav suspendovanih čestica na prostornim skalama od izvora emisije do kontinentalnih razmera. Vertikalna osa opisuje relativan odnos doprinosa emisija naznačenih izvora primarnim (na vrhu) i sekundarnim (na dnu) aerosolima. Tačnije, morski aerosoli predstavljaju izvor isključivo primarnih aerosola, biogene emisije doprinose isključivo sekundarnim, a sagorevanje biomase doprinosi nastanku i jednih i drugih.

Nijanse sive boje opisuju važnost uticaja hemijskih transformacija i procesa depozicije na emitovani materijal sa starenjem aerosola na prostornoj i vremenskoj skali. Proces koji utiču na izmenu sastava aerosola označeni su belim strelicama. Grafik naglašava dominantnost sekundarnog aerosola u česticama transportovanim na velike daljine, kao i važnost i primarnog i sekundarnog aerosola na lokalnoj skali.

2.2.2 Uticaj suspendovanih čestica na zdravlje ljudi

Iscrpan pregled zdravstvenih uticaja suspendovanih čestica i komponenata u njihovom sastavu dostupan je u nekoliko studija (Anderson et al. 2004; Pope and Dockery 2006; WHO 2013a; Atkinson et al. 2015; Fuzzi et al. 2015; Harrison et al. 2016; Tomasi et al. 2017). Uzročno-posledična veza između masenih koncentracija PM, naročito PM_{2,5} frakcije, i štetnih zdravstvenih efekata detaljno je proučena i ostaje malo sumnje u pogledu uticaja na zdravlje ljudi. Međutim, neizvesnost u vezi sa komponentama i izvorima PM odgovornim za

primećene efekte i dalje postoji, uprkos naporima da se proceni relativna toksičnost čestica različitih fizičko-hemijskih svojstava (Atkinson et al. 2015)

Svetska Zdravstvena Organizacija i Međunarodna Agencija za istraživanje Kancerogenih oboljenja (eng. *International Agency for Research on Cancer*, IARC) 2013. godine svrstale su suspendovane čestice u grupu supstanci kancerogenih za ljude (grupa I u IARC klasifikaciji) (Loomis et al. 2014). Suspendovane čestice svrstane su među najštetnije zagađujuće supstance zbog njihove sposobnosti da prodru duboko u pluća i dospeju u krvotok nefiltrirane, uzrokujući trajne mutacije DNK, srčana oboljenja i preranu smrt. U studiji sprovedenoj 2013. godine koja je obuhvatila 312 944 osobe u devet evropskih zemalja primećeni su neželjeni zdravstveni efekti pri koncentracijama PM malo većim od pozadinskih ($3\text{-}5 \mu\text{g m}^{-3}$). U istoj studiji, za svaki porast koncentracije PM₁₀ frakcije od $10 \mu\text{g m}^{-3}$, stopa obolevanja od raka pluća izloženog stanovništva uvećavala se za 22 %, dok je sa porastom koncentracije PM_{2,5} to uvećanje bilo 36 %. (WHO 2006).

Takođe je pokazano da i dugotrajna i kratkotrajna izloženost suspendovanim česticama koreliše sa kardiovaskularnim i respiratornim morbiditetom i smrtnošću (Brook et al. 2010; Anderson et al. 2012). Dugotrajna izloženost asocirana je sa dijabetesom i kardiovaskularnim i respiratornim bolestima, uključujući arteriosklerozu, aritmiju, bronhitis, astmu, kao i epizode hipertenzije (Hoffmann et al. 2007; Brook 2007; Gehring et al. 2010; Martinelli et al. 2013; Feng et al. 2019). Noviji dokazi epidemioloških, kliničkih i toksikoloških studija ukazuju na povezanost PM zagađenja sa određenim neurološkim oboljenjima, poput Alchajmerove bolesti, Parkinsonove bolesti i moždanog udara (Tonelli 2010). Pored toga, kratkotrajna povećanja koncentracija PM takođe mogu izazvati pogoršanje nekoliko oblika respiratornih bolesti, uključujući bronhitis i astmu, a mogu dovesti i do pojave aritmije. Rezultati *in vitro* toksikoloških istraživanja pokazali da PM može indukovati citotoksičnost, mutagenost i oštećenje DNK, pri čemu su efekti jači u slučaju manjih frakcija. Treba naglasiti da su deca, stariji ljudi i ljudi sa hroničnim oboljenjima podgrupe stanovništva najosetljivije na negativne uticaje (Tomasi et al. 2017).

Nekoliko epidemioloških studija ispitalo je povezanost između određenih hemijskih komponenti PM i štetnih zdravstvenih efekata. Chen i Lippmann (2009) istraživali su efekte teških metala i ukazali na asocijaciju Ni i V sa kardiovaskularnom smrtnošću i morbiditetom. Druga studija, sprovedena u nekoliko regiona u Kaliforniji, sugerisala je da su Cu, K, Zn i Ti u PM_{2,5} frakciji povezani sa višestrukim kategorijama smrtnosti, a posebno sa posledicama kardiovaskularnih oboljenja (Ostro et al. 2007). U nekoliko američkih gradova, hospitalizacije zbog kardiovaskularnih i respiratornih oboljenja asocirane su sa visokim koncentracijama Ni, As, Cr i Br u PM_{2,5} (Zanobetti and Schwartz 2009).

Neke od navedenih studija i oko 15 drugih sabrane su u radu Atkinson et al. (2015), gde su autori sprovedli sistematski pregled epidemioloških istraživanja da bi kvantifikovali uzročno-posledičnu vezu između komponenata PM_{2,5} frakcije i kratkoročnih zdravstvenih efekata i sugerisali da ne postoji dovoljan broj publikacija sa konzistentnim rezultatima da bi se izveo statistički značajan zaključak. Teškoća u ispitivanju toksičnosti PM leži u promenljivosti i složenosti ovog zagađivača čija heterogenost u strukturi i sastavu može dovesti do različitih bioloških ishoda. Zdravstveni uticaj metala između ostalog zavisi od njihove rastvorljivosti i

bioraspoloživosti, što zauzvrat zavisi od starosti i stepena transformacije emitovanih čestica (Harrison and Yin 2000).

Sa druge strane, prema izveštajima US EPA (United States Environmental Protection Agency), arsen je povezan sa velikim brojem poremećaja u kardiovaskularnom, hematopoetičkom, respiratornom, imunološkom, nervnom, bubrežnom, endokrinom, jetrenom, reproduktivnom i razvojnom sistemu. Dostupna literatura pokazuje da fetalna izloženost arsenu izaziva epigenetske efekte i uzrokuje veću patološku osjetljivost kod starijih odraslih osoba. Dugotrajno izlaganje niklu može dovesti do kožnih bolesti i poremećaja u respiratornom sistemu. Olovo utiče na nervni i kardiovaskularni sistem i sintezu porfirina i hema. Bakar predstavlja važan mikronutrijent, uključen u razne fiziološke procese, ali višak bakra u organizmu može biti toksičan, izazivajući različite hronične efekte poput oštećenja jetre. Dugotrajno izlaganje hromu (VI) utiče na homeostazu u krvi zbog oksidativnog stresa i time na metabolizam gvožđa, a dovodi i do oštećenja bubrega. Mangan se navodi kao element ključan za razvoj mozga, međutim, prekomerno povećane koncentracije, naročito u bazalnim ganglijima, su neurotoksične i izazivaju neurodegenerativne disfunkcije uporedive sa Parkinsonovom bolešću. Vanadijum utiče na zdravlje ljudi preko upale disajnih i probavnih sistema i ometanja sinteze holesterola (Di Vaio et al. 2018).

Zajedno sa teškim metalima, policiklični aromatični ugljovodonici (PAH) jedna su od komponenti PM koja se najopsežnije istražuje u kontekstu uticaja na zdravlje. Pokazalo se da su PAH i njihovi derivati toksični, mutageni i kancerogeni za ljude (Cohen et al. 2013). Uzročno-posledična veza između koncentracije sulfata i nitrata u česticama i ukupne smrtnosti stanovništva, i kardiovaskularne i respiratorne smrtnosti takođe je pokazana (WHO 2013a; Atkinson et al. 2015). Međutim, eksperimenti sa kontrolisanom izloženošću sulfatima i nitratima sugerisali su negativne zdravstvene ishode samo u koncentracijama znatno iznad ambijentalnih nivoa (Rohr and Wyzga 2012). Stoga se pretpostavlja da su zdravstveni efekti ovih jona i njihovih soli delom uzrokovani time što njihovo prisustvo uvećava bioraspoloživost drugih toksičnih komponenata, kao što su prelazni metali (WHO 2013a).

U izveštaju HRAPIE (Health Risks of Air Pollution In Europe), preporučene su funkcije uzročno-posledične veze „koncentracija zagađujuće supstance – zdravstveni ishod“ koje se koriste u kvantifikaciji zdravstvenih uticaja suspendovanih čestica (Henschel and Chan 2013). Ove funkcije pokrivaju dugoročnu i kratkoročnu izloženost i PM_{2,5} i PM₁₀ frakciji u kontekstu niza zdravstvenih ishoda, uključujući ukupnu i specifične smrtnosti, poput post-neonatalne, i smrtnosti vezanih za hroničnu opstruktivnu bolest pluća, rak pluća, ishemične bolesti srca i moždani udar. Takođe su pokrivene uzročno-posledične veze sa prijemima u bolnicu, danima sa ograničenom aktivnošću i izgubljenim danima rada izloženog stanovništva. Neke od ovih funkcija korišćene su u okviru disertacije.

2.3 Standardi kvaliteta vazduha

Granične vrednosti zagađujućih supstanci u vazduhu određene na osnovu zahteva za zaštitu zdravlja izložene populacije, a u skladu sa Direktivom Evropske Unije, EU 1999/30/EC, preporukama SZO (WHO 2006) i Uredbom o uslovima za monitoring i zahtevima za kvalitet vazduha Republike Srbije (SG/RS 2013), date su u tabeli 2.3.1.

Tabela 2.3.1 Granične vrednosti zagađujućih supstanci u vazduhu na osnovu preporuka međunarodnih i nacionalnih regulatornih tela

Zagađujuća supstanca	Vreme usrednjavanja	Granične vrednosti ($\mu\text{g m}^{-3}$)		
		EU 1999/30/EC	SZO 2005	Regulativa RS
$PM_{2,5}$	Dan	-	25	-
	Godina	25	10	25
PM_{10}	Dan	50	50	50
	Godina	40	40	40
O_3	Maksimalna dnevna 8-h vrednost	120	100	-
NO_2	Dan	-	-	85
	Godina	40	40	40
SO_2	Dan	125	20	125
	Godina	20	-	50
As	Godina	0,006 ^a	0,0066 ^b	0,006 ^c
Cd	Godina	0,005 ^a	0,005	0,005 ^c
Ni	Godina	0,02 ^a	0,025 ^b	0,02 ^c
Pb	Godina	0,5	0,5	0,5 ^c

2.4 Pregled istraživanja na teritoriji Grada Beograda

Studije o suspendovanim česticama u Beogradu započete su početkom 2000-ih, i bile su zasnovane na kratkim kampanjama sezonskog uzorkovanja i analizi sastava različitim tehnikama i postupcima. Nakon prve faze, da bi se identifikovali dominantni izvori emisije, počelo se sa primenom multivarijantnih receptorskih modela koji su sugerisali nekoliko uobičajenih faktora na ispitivanim mestima: saobraćaj, sagorevanje mazuta, uglja i biomase, i industriju (Bartonova and Jovasevic-Stojanovic 2012).

Merenja $PM_{2,5}$ u gradskim sredinama predviđena su nacionalnim programom za praćenje kvaliteta vazduha, ali zbog čestih tehničkih problema ne sprovode se u potpunosti. Objavljeno je nekoliko istraživačkih studija o finoj frakciji PM u Beogradu (tabela 2.4.1), ali ovo je prva koja obuhvata period uzorkovanja od godinu dana sa frekvencijom 3/7 i odgovarajuću alokaciju izvora emisije $PM_{2,5}$ na osnovu njihovog sastava. Po prvi put je primenjena i nerazorna nuklearna analitička tehnika PIXE za istovremeno određivanje oko 20 elemenata u tragovima, dok su katjonske i anionske vrste određene jonskom hromatografijom. Prigradsko merno mesto odabrano je kao pogodno za ispitivanje i šireg regionalnog i prekograničnog transporta. Pored toga, ova disertacija integriše eksperimentalne rezultate sa dostupnim bazama podataka zagađujućih supstanci i meteoroloških parametara (različite vremenske rezolucije) i više statističkih modela u svrhu unapređenja tačnosti geografske alokacije izvora zagađenja.

Tabela 2.4.1 Pregled studija fine frakcije čestica suspendovanih u vazduhu na teritoriji Grada Beograda

Mesto, period, dužina uzorkovanja i broj analiziranih uzoraka	Analizirane hemijske vrste u $PM_{2,5}$	Identifikacija izvora emisije $PM_{2,5}$	Literatura
3 merna mesta: 2 pozadinskog tipa i 1 izloženo saobraćaju; Jun-Decembar 2002.; 24h; 49 uzoraka	-	-	(Rajšić et al. 2004)
2 merna mesta: 1 pozadinskog tipa i 1 izloženo saobraćaju; Jun 2003-Jul 2005.; 24h, 64 uzorka	Al, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, i Pb	PCA i Klaster analiza: doprinos iz sagorevanja fosilnih goriva (mobilnih i stacionarnih) i resuspenzije iz saobraćaja	(Rajšić et al. 2008)
1 merno mesto pozadinskog tipa; Novembar 2007-Maj 2008.; 24h; 4 sezonske kampanje – 80 uzoraka	Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Na, Ti i Zn As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se i V NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} i Na^+ , levoglukosan, galaktosan, manosan	-	(Joksic et al. 2009)
1 merno mesto izloženo saobraćaju; Jun 2003-Jul 2005.; 24h, 64 uzorka	Al, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, i Pb	UNMIX: sagorevanje fosilnih goriva (40 %), metalna industrija (13 %), resuspenzija drumske prašine (47 %)	(Tasic et al. 2010)
1 merno mesto pozadinskog tipa; Jun-Decembar 2008; 48h, 32 seta uzoraka: $D_p \leq 0.49 \mu m$, $0.49 \leq D_p \leq 0.95 \mu m$, $0.95 \leq D_p \leq 1.5 \mu m$, $1.5 \leq D_p \leq 3.0 \mu m$, $3.0 \leq D_p \leq 7.2 \mu m$ i $D_p \leq 7.2 \mu m$	NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} i PO_4^{3-}	PCA: saobraćaj i regionalna industrija izdvojeni kao dominantni izvori uz primetan uticaj morskog aerosola. Formacija $(NH_4)_2SO_4$ se izdvojila kao dominantan proces na teritoriji Beograda	(Đorđević et al. 2012)
1 merno mesto pozadinskog tipa; Mart 2012.-Decembar 2013.; 48h, 101 seta uzoraka: $0.53 \leq D_p \leq 1.06 \mu m$, $1.06 \leq D_p \leq 2.09 \mu m$, $2.09 \leq D_p \leq 4.11 \mu m$, $4.11 \leq D_p \leq 8.11 \mu m$ i $8.11 \leq D_p \leq 16 \mu m$	Al, Ag, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Ti, Tl, V i Zn	PCA i PMF: Sagorevanje uglja u regionalnim termoelektranama i grejanje domaćinstava su izdvojeni kao dominantni izvori emisije fine frakcije. Fina frakcija jedominantno antropogenog porekla.	(Đuričić-Milanković 2019)
2 merna mesta: 1 pozadinskog tipa i 1 izloženo saobraćaju; Avgust 2016. i Decembar 2016-Januar 2017. godine; 24h i 3h; 40 i 24 uzorka	Si, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Sb, Ba, Pb, Ce, OC, EC, TC, NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , NO_3^- , Cl i $C_2O_4^{2-}$	PCA: sagorevanje biomase i sekundarni aerosoli (40 %) saobraćaj (21%) prašina iz zemljišta (19 %)	(Jovanović et al. 2020)

2.5 Cilj istraživanja

U širem smislu, naučni cilj ove disertacije je sagledavanje dominantnih izvora zagađenja i njihovih uticaja na zdravlje stanovništva u urbanoj sredini Beograda i Republike Srbije, kao i bolje razumevanje lokalnih i regionalnih obrazaca atmosferskog transporta $PM_{2,5}$ frakcije aerosola i neorganskih gasova prekursora (NO_2 i SO_2). U užem smislu, naučni ciljevi su:

- 1) Identifikacija i određivanje doprinosa dominantnih izvora emisije $PM_{2,5}$ i neorganskih gasnih prekursora:
 - Određivanje vrsta izvora i njihovih doprinosa primenom receptorskog modela PMF (*Positive Matrix Factorization*) i validacija dobijenih rezultata
 - Dobijanje veće prostorno-vremenske rezolucije izvora emisije pomoću bivarijantne analize koncentracija zagađujućih supstanci i meteoroloških parametara satne rezolucije
- 2) Identifikacija geografskih oblasti u kojima se mogu nalaziti značajni prekogranični izvori emisije na osnovu prethodno dobijenih rezultata primenom TCA (*Trajectory Cluster Analysis*), PSCF (*Potential Source Contribution Function*) i CWT (*Concentration Weighted Trajectory*) receptorskih modela
- 3) Procena doprinosa identifikovanih izvora emisije zdravstvenim efektima komponenata u sastavu $PM_{2,5}$
- 4) Procena uticaja PM_{10} , NO_2 , SO_2 i O_3 na smrtnost stanovnika Beograda i Republike Srbije

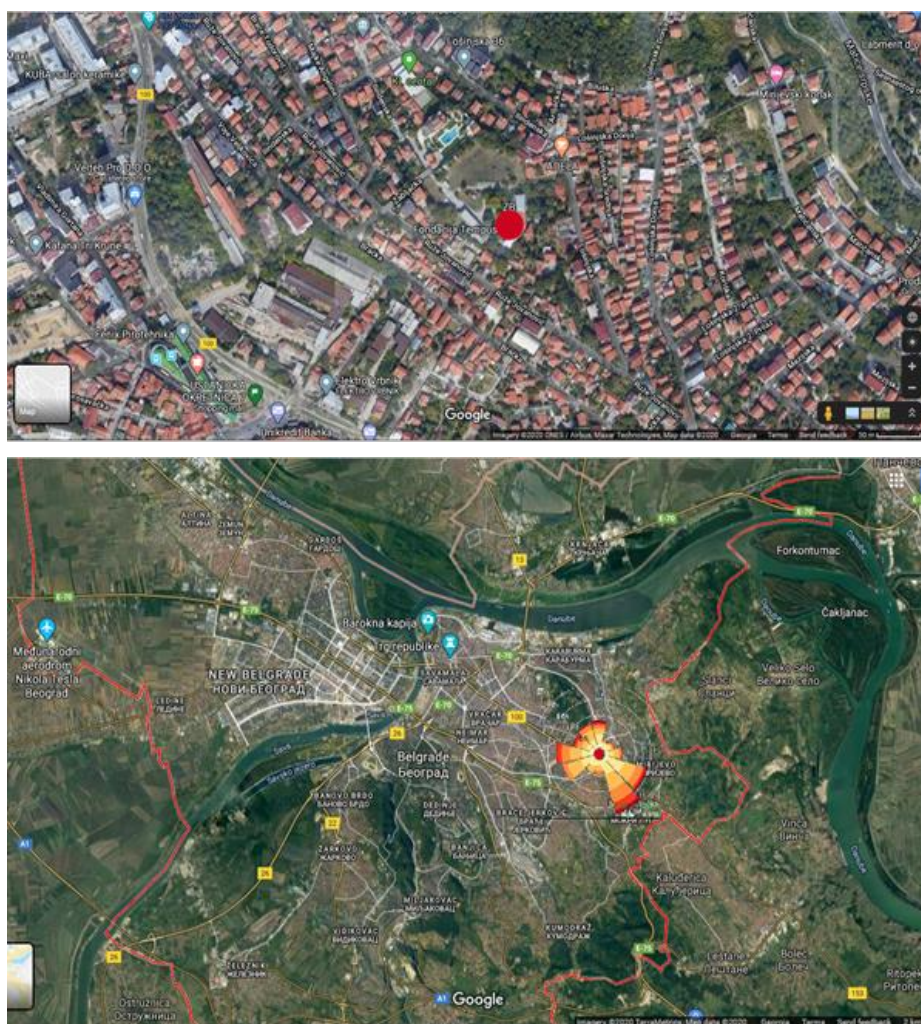
Potencijalno, prikazani rezultati mogu predstavljati osnovu za mere prevencije i smanjenja emisije najštetnijih izvora zagađenja, a samim tim i za smanjenje posledičnih efekata na zdravlje izloženog stanovništva.

3 Materijal i metode istraživanja

3.1 Uzorkovanje PM_{2,5} frakcije aerosola

3.1.1 Merno mesto

Na teritoriji Grada Beograda živi oko 1,6 miliona stanovnika na oko 32000 km². U užem urbanom području, Naselju Beograd, živi oko 1,3 miliona ljudi na površini od oko 360 km². Nadmorska visina gradskog jezgra je 117 m. Sistem grejanja Grada Beograda sastoji se od 14 toplana i 45 kotlovskih jedinica, ukupne snage 2917 MW, koje uglavnom koriste prirodni gas ili mazut kao pogonsko gorivo (PKV 2016). Individualna domaćinstva najvećim delom koriste drvo i ugalj, mada se u gradskim opštinama koje pripadaju Naselju Beograd beleži i značajna potrošnja električne energije u te svrhe (SO/RS 2012). Ukupan broj registrovanih vozila u Beogradu iznosi oko 600000. Vozni park ima visok udeo starih automobila gde je oko 38% ličnih vozila staro između 10 i 15, a oko 40% starije od 16 godina (Domazet and Stosic 2017).



Slika 3.1.1.1. Položaj merne stanice Zeleno Brdo u odnosu na Naselje Beograd (ograničeno crvenom linijom), ruža vetrova na mestu uzorkovanja (dole) i neposredna okolina mesta uzorkovanja (gore)

Najbliže industrijske jedinice su Fabrika hartije Beograd, Rafinerija nafte Beograd i hemijsko-industrijski kompleks Pančevo koji se nalaze oko 4 km i 7 km severno i oko 12 km severoistočno od mernog mesta. Pet termoelektrana koje koriste niskokalorični lignit nalaze se oko 30 km i 50 km jugozapadno, 40 km južno, i 50 km i 80 km jugoistočno od gradskog jezgra. Kapaciteti ovih elektrana su 1745 MW, 1240 MW, 271 MW, 921 MW i 125 MW, dok njihova starost varira između 30 i 63 godine. Zajedno proizvode oko 70% električne energije u zemlji i predstavljaju jedne od glavnih izvora SO₂ u regionu. Kompleks za proizvodnju čelika u Smederevu smešten je oko 40 km u jugoistočnom smeru.

Merna stanica Zeleno Brdo nalazi se na istočnom rubu Naselja Beograd, oko 5 km istočno-jugoistočno od gradskog jezgra. Zeleno Brdo je deo državne mreže za automatski monitoring kvaliteta vazduha i klasifikovana je kao pozadinska (eng. background) merna stanica. Nalazi se na 240 m nadmorske visine, a neposredno okruženje, položaj u odnosu na centar grada i ruža vetrova tokom ispitivanog perioda dati su na slici 3.1.1.1. Može se uočiti da se mesto uzorkovanja nalazi u prigradskoj sredini u kojoj dominiraju jednospratne kuće i niska gradnja. Dve gradske toplane i autoput E75 nalaze se u krugu od jednog kilometra od mernog mesta, a u neposrednom okruženju nisu zabeležene industrijske aktivnosti. Južno i jugoistočno od stanice nalaze se uglavnom ruralna naselja.

3.1.2 Metoda uzorkovanja

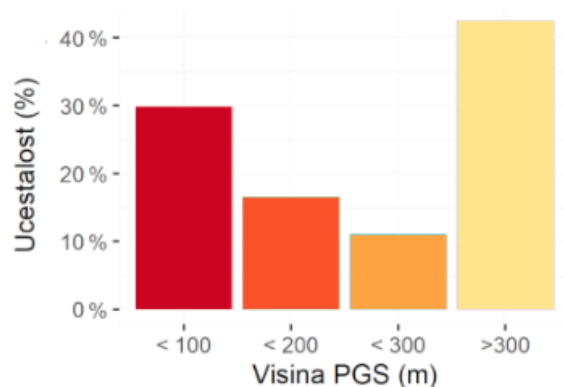
Uzorkovanje dnevnog depozita PM_{2,5} vršeno je godinu dana u proseku svaki treći dan tokom perioda Maj 2014 – Maj 2015. godine. Za uzorkovanje je korišćen referentni uzorkivač Sven Leckel LVS3 sa inletom za uzorkovanje PM_{2,5} frakcije i sa protokom 2,3 m³ h⁻¹, u skladu sa evropskom Direktivom EN 14907 za uzorkovanje PM_{2,5}. Prikupljanje uzoraka vršeno je tokom 24 h na Whatman (2 μm PTFE) teflonskim filtrima prečnika 46,2 mm i sa njima je rukovano u skladu sa preporukama iz navedene Direktive. U skladu sa EU Direktivom 1999/30/EC korišćen je jedan *field blank* mesečno. *Field blank* predstavlja kondicioniran, čist filter koji se postavlja u držač uzorkivača i uklanja nakon 24h bez pokretanja samog uzorkivača i služi za procenu kontaminacije na samom mestu uzorkovanja.

3.1.3 Osnovni meteorološki parametri tokom merne kampanje

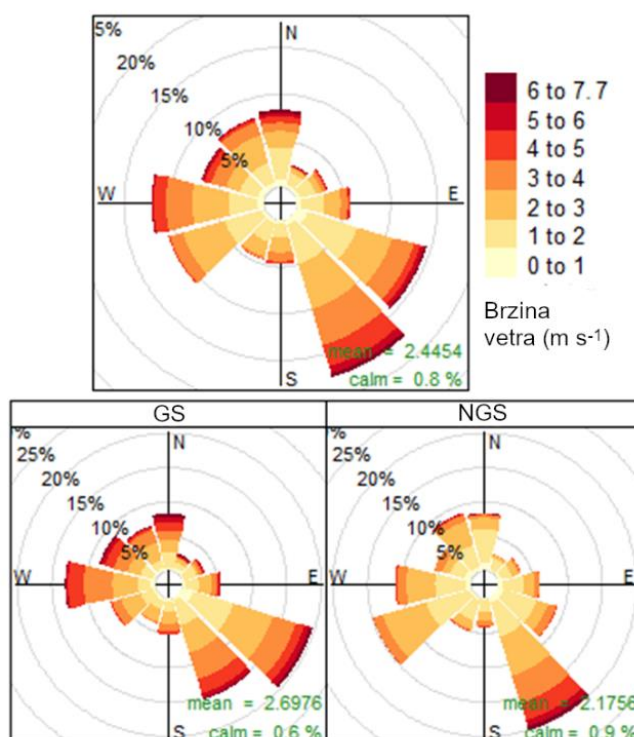
Period uzorkovanja podeljen je na grejnu (GS) i sezonu bez grejanja (NGS), gde je grejna sezona definisana danima tokom kojih je polovina zbira maksimalne i minimalne temperature bila manja od 15 °C koja predstavlja graničnu grejnu temperaturu (JRC/IES 2018).

Dnevne vrednosti meteoroloških parametara tokom perioda uzorkovanja prikazane su na slikama 3.1.3.1, 3.1.3.2 i 3.1.3.3. Dnevne vrednosti visine planetarnog graničnog sloja, količine padavina na dnevnom nivou i stepena zahlađenja date su u prilogu A. Na slici 3.1.3.1, može se primetiti da je oko 30 % vremena visina PGS (3h rezolucije) bila niža od 100 m, a oko 60 % niža od 300 m. Visina planetarnog graničnog sloja preuzeta je iz NOAA ARL GDAS1 (*National Oceanic and Atmospheric Administration, Atmospheric Resources Laboratory, Global Data Assimilation System*) baze podataka. Srednja brzina vetra tokom perioda

uzorkovanja bila je 2.4 m s^{-1} , sa 0.8% „mirnih“ sati, dok su prevalentni vetrovi duvali iz pravca jugoistoka (Slika 3.1.3.2).



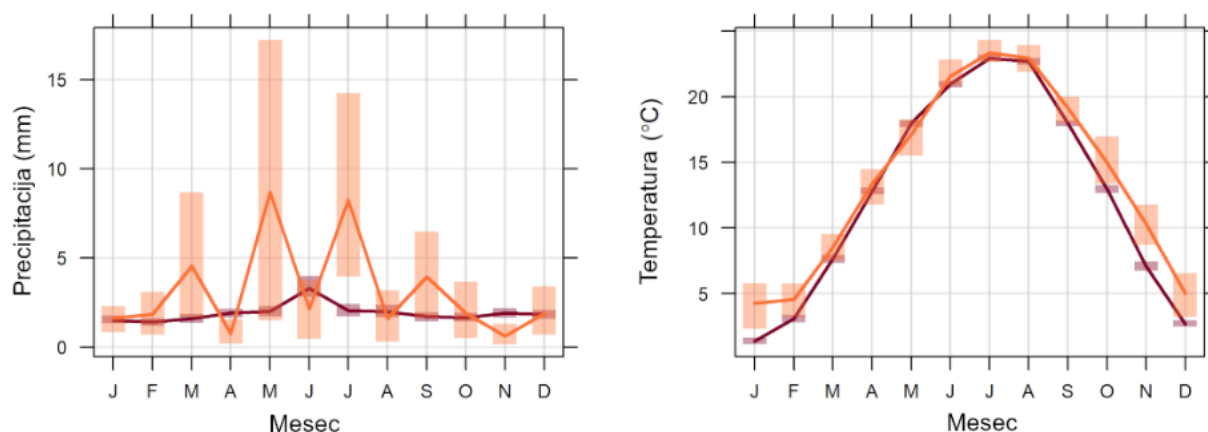
Slika 3.1.3.1. Učestalost visina PGS (m) vremenske rezolucije 3h tokom perioda uzorkovanja



Učestalost u zavisnosti od pravca vetra (%)

Slika 3.1.3.2 Ruža vetrova tokom grejne i ne-grejne sezone (dole) i tokom celog perioda uzorkovanja (gore) – frekvencija (%) u zavisnosti od smeru i brzine vetra

Srednje mesečne vrednosti dnevne količine padavina i temperature tokom perioda uzorkovanja upoređene su sa srednjim mesečnim vrednostima tokom perioda od 1980. do 2010. godine. Srednje vrednosti prikazane su sa intervalom pouzdanosti od 95% .



Slika 3.1.3.3 Srednje mesečne vrednosti dnevne količine padavina (mm) (a) i temperature ($^{\circ}$ C) (b) tokom perioda uzorkovanja (tamno crvena linija) i tokom perioda od 1980. do 2010. godine (svetlo crvena linija). Pravougaonici prikazuju gornji i donji 95 % interval pouzdanosti srednje vrednosti

Temperature tokom perioda uzorkovanja bile su više u odnosu na period 1980-2010. godine tokom novembra i decembra 2014. i januara i februara 2015. godine. Količine padavina u maju, julu i septembru 2014., kao i u martu 2015. godine bile su značajno više u poređenju sa referentnim periodom. Najobilnije kiše pale su u maju 2014. godine kada su ukupne dnevne količine padavina bile rekordne u poslednjih 120 godina (RHMZ 2014).

Osobnosti meteoroloških uslova tokom merne kampanje

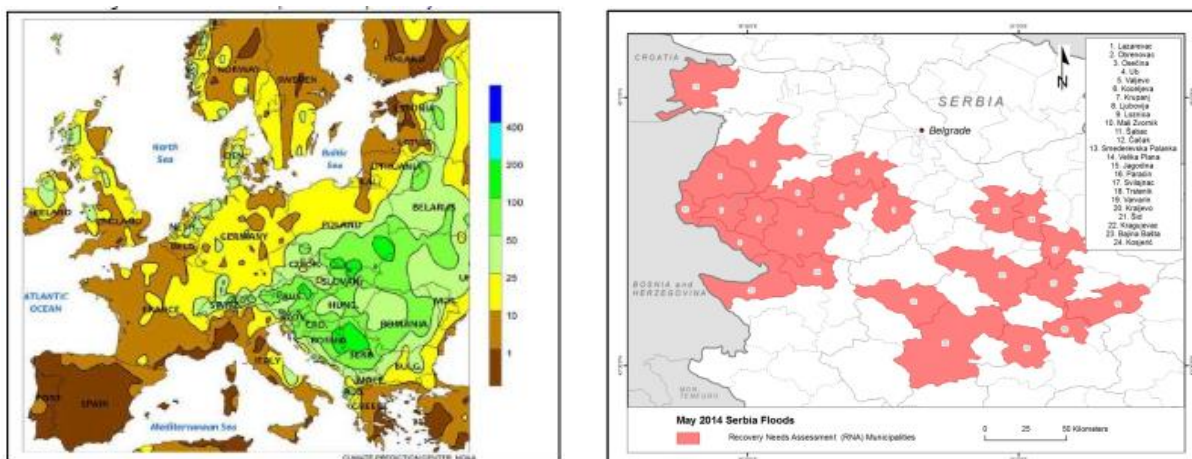
Tokom treće nedelje maja 2014. godine, ekstremno visoke količine padavina zabeležene su u Srbiji uzrokovane ciklonima (sistemima niskog pritiska) Tamara i Yvette formiranim iznad Jadranskog mora. Više od 200 mm kiše palo je u Zapadnoj Srbiji tokom sedam dana, što je ekvivalentno tromesečnoj količini padavina u normalnim uslovima. Rekordna dnevna količina padavina u Beogradu, 120 mm, zabeležena je 15. maja (RHMZ 2014). Obilne kiše uzrokovale su brz rast vodostaja nekoliko reka u zapadnoj, jugozapadnoj, centralnoj i istočnoj Srbiji: Save, Tamnave, Kolubare, Jadra, Zapadne Morave, Velike Morave, Mlave i Peka, pri čemu su poplave koje su usledile napravile veliku štetu u 38 opština smeštenih uglavnom u centralnim i zapadnim delovima. Najugroženija područja prikazana su na slici 3.1.3.4 (EC 2014).

Pored toga, april, jul, avgust i septembar 2014. godine okarakterisani su kao veoma do ekstremno kišni meseci u najvećem delu zemlje, dok je cela godina okarakterisana kao ekstremno kišna (u poređenju sa referentnim periodom 1961-1990. godine) (RHMZ 2014). Slika 3.1.3.5 adaptirana je iz Meteorološkog godišnjaka Republike Srbije za 2014. godinu i prikazuje mapu godišnje količine padavina na teritoriji Srbije (A), i procentualno (B) i kategoričko (C) poređenje sa referentnim periodom (1961-1990).

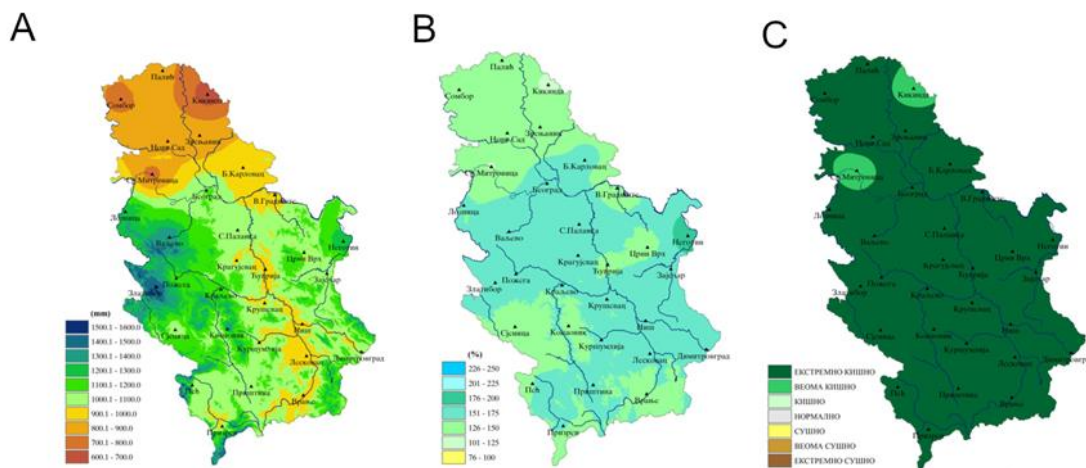
Gledano sa stanovišta emisije zagađujućih materija, energetski sektor u Republici Srbiji pretrpeo je posebnu štetu. Poplavljeni su otvoreni kopovi lignita (neki od njih i tokom jula) i veliki deo distribucione i prenosne mreže je oštećen, što je prouzrokovalo privremeni prestanak rada termoelektrana čija proizvodnja najvećim delom zavisi od lokalno

proizvedenog lignita. Privremeni prestanak rada produžio se u proizvodnju sa minimalnim kapacitetom, a snabdevanje električnom energijom do decembra 2014. godine vršeno je najvećim delom iz uvoza. Agikultorne aktivnosti, kao i aktivnosti proizvodne industrije, značajno su smanjene u pogodnim područjima.

Treba napomenuti da Republika Srbija nije bila jedina zemlja u regionu pogođena poplavama. Bosna i Hercegovina pretrpela je sličnu štetu, a ni Hrvatska ni Rumunija nisu bile u potpunosti pošteđene.



Slika 3.1.3.4 Količina padavina u Evropi tokom treće nedelje maja 2014. godine (levo) i srpske opštine ugrožene poplavama (desno) (preuzeto iz EC (2014))



Slika 3.1.3.5 Mapa godišnje količine padavina na teritoriji Republike Srbije tokom 2014. godine (A), i procentualno (B) i kategoričko (C) poređenje sa referentnim periodom (1961-1990) (adaptirano iz RHMZ (2014))

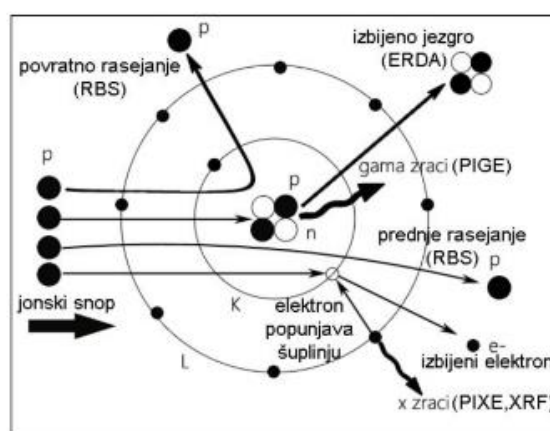
3.2 Fizičko-hemijske metode analize

3.2.1 Gravimetrijska analiza

Gravimetrijsko određivanje dnevnih masenih koncentracija $PM_{2,5}$ čestica vršeno je nakon 48-časovnog kondicioniranja, pri relativnoj vlažnosti u opsegu $50\% \pm 5\%$ i temperaturi od 20 ± 1 °C. Merenja su vršena na mikrovagi rezolucije 0,001mg. Pošto teflonski filtri akumuliraju naelektrisanje, pre svakog merenja prevlačeni su preko statičkog neutralizatora naelektrisanja sa radioaktivnim alfa emiterom Po-210. Za proveru kvaliteta analize, prema standardnoj operacionoj proceduri SOP MDL-055, korišćeni su sertifikovani standardi od 100 mg i 200 mg (stepen tolerancije: 0,025 mg) i standardni laboratorijski filtri (CARB 2015). Standardni laboratorijski filtri služe za proveru stabilnosti uslova kondicioniranja, tj. temperature i relativne vlažnosti, a kondicioniraju se i čuvaju na isti način kao i filtri za uzorkovanje. Sertifikovani standardi i standardni laboratorijski filtri mereni su pre svake serije merenja praznih ili izloženih filtera.

3.2.2 PIXE

Koncentracije 19 elemenata ($Z \geq 12$) u sastavu $PM_{2,5}$ čestica analizirane su metodom x-zračenja indukovnog protonima (eng. particle induced x-ray emission, PIXE). PIXE je nedestruktivna metoda visoke osetljivosti sa mogućnošću simultanog određivanja velikog broja elemenata bez prethodne pripreme uzorka, što u poređenju sa standardnim metodama poput ICP-OES i ICP-MS znatno skraćuje vreme analize. PIXE spada u metode analize pomoću jonskih snopova visoke energije (eng. Ion Beam Analysis, IBA), a nedestruktivnost se zasniva na tome što upadni jonski snopovi do 4 MeV, i pored visoke prodornosti, minimalno ili uopšte ne oštećuju uzorak. Na slici 3.2.2.1. prikazane su različite interakcije upadnog protonskog snopa sa atomima mete na kojima se baziraju različite IBA metode. PIXE se zasniva na emisiji karakterističnih x-zraka prilikom prelaska elektrona sa više ljuske na mesto elektrona izbijenog upadnim protonom. Pored emisije x-zračenja, može doći do elastičnog odbijanja protona od jezgra, emisije gama zraka ili naelektrisanih čestica, kao i do izbijanja jezgra u elastičnom sudaru.



Slika 3.2.2.1 Šematski prikaz interakcije protonskog snopa sa atomima mete (preuzeto iz Gajić et al. (2017))

Merenja su vršena u Institutu za nuklearna istraživanja u Debrecenu u Mađarskoj. Kao izvor jona korišćen je Van de Graaff-ov akcelerator (5MeV) Atomki. Instalacija PIXE komore i šema eksperimentalne postavke detaljno su opisane u Borbély-Kiss I. et al. (1985). Kao upadni snop korišćeni su H^+ joni sa energijom od 1,8 MeV i 10-25 nA, pri čemu je dijametar upadnog snopa bio 0,5 cm. Svi uzorci su mereni sa do 20 μC akumulirane doze zračenja. Snop H^+ homogenizovan je prolaskom kroz Ni foliju za rasejanje debljine 0,51 μm .

Uzorci su pripremani tako što su krugovi prečnika 1,2 cm izdvajani iz svakog filtra. Devet takvih uzoraka fiksirano je zatim na disk držača uzorka bez daljeg tretiranja i smešteno u vakuum komoru. Analizirani elementi ($Z \geq 12$) su: Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Br, As, Sr, Ba, Pb. Fitovanje spektara x-zračenja rađeno je pomoću programskog koda PIXECOM, a svi uzorci su tretirani kao „tanki“ uzorci. Primeri fitovanja spektara *blank* uzoraka i uzoraka depozita prikazani u prilogu B.

Tačnost merenja ispitana je analizom sertifikovanih standardnih referentnih materijala koristeći istu instrumentalnu postavku. NIST SRM2783 (National Institute of Standard and Technology, MD, USA), korišćen za tehničku validaciju procedure, sadrži $PM_{2.5}$ frakciju suspendovanih čestica iz različitih industrijskih urbanih oblasti u okolini Beča sakupljenih na polikarbonskom membranskom filtru. Pored toga, referentno merenje urađeno je i na uzorku stakla NIST SRM 610. Validnost svakog merenja i geometrija podešavanja testirane su nakon svake promene mete na čisto metalnoj (Cu) meti. Za proveru ponovljivosti analize, neki uzorci mereni su dva puta. Više merenja na jednom uzorku nije bilo moguće zbog oštećenja materijala filtera usled zračenja. Rezultati validacionih analiza prikazani su u tabelama u prilogu B. Homogenost uzoraka nije testirana.

3.2.3 Jonska hromatografija

Jonski sastav $PM_{2.5}$ čestica, tačnije sadržaj najzastupljenijih jona (NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-}), određivan je metodom jonske hromatografije u skladu sa standardnom procedurom SOP MDL 064 (CARB 2003). Delovi uzoraka prečnika 1,5 cm rastvarani su u dejonizovanoj vodi nakon čega podležu vodenoj ekstrakciji u toku 24h. Nakon ekstrakcije, koncentracije anjona i katjona u dobijenom rastvoru određivane su uz pomoć jonskih hromatografa Dognex DX-300 i Dionex DX-300, respektivno.

3.3 Ostali izvori podataka

3.3.1 Podaci izmereni u okviru automatskog monitoringa

Baze jednočasovnih i srednjih dnevnih vrednosti masenih koncentracija $PM_{2.5}$, PM_{10} , neorganskih gasova i meteoroloških parametara, merenih u okviru gradske i republičke mreže za praćenje zagađujućih materija u periodu od 2011. do 2015. godine, dobijene su u saradnji sa Gradskim zavodom za javno zdravlje Beograd i Agencijom za zaštitu životne sredine Republike Srbije. Određivanje jednočasovnih masenih koncentracija PM_{10} i $PM_{2.5}$ čestica u okviru Državne mreže za praćenje kvaliteta vazduha vrši se uređajima Thermo FH 62-IR koji rade na principu atenuacije beta zračenja. Masene koncentracije $NO/NO_2/NO_x$ merene su hemiluminiscentnom metodom, dok su koncentracije O_3 i SO_2 merene metodama ultraljubičaste fotometrije i ultraljubičaste fluorescencije, respektivno. Navedene metode su

identične evropskim standardima EN 12341:1998, EN 14902:2005, EN 14211:2005, SRPS EN 14625 i EN 14212:2005, respektivno.

3.3.2 Podaci sa meteo stanica

Osnovni meteorološki parametri satne rezolucije: temperatura, pritisak, relativna vlažnost vazduha, pravac i brzina vetra, na svim stanicama za automatski monitoring mereni su pomoću meteoroloških stanica Lufft WS500-UMB Smart Weather Sensor.

Podaci o dnevnim količinama padavina tokom merne kampanje preuzeti su iz godišnjih izveštaja Republičkog Hidrometeorološkog Zavoda (RHMZ 2014, 2015)

3.3.3 Podaci o izvorima emisije

Podaci o velikim izvorima emisije u Republici Srbiji koje je pripremila SEPA preuzeti su iz Baze Otvorenih Podataka (dostupna na: <https://data.gov.rs/sr/topics/zivotna-sredina/>). Za potrebe disertacije iskorišćene su emisije SO_x, NO_x, PM₁₀, CO i NMIOJ. Podaci o potrošnji goriva za grejanje domaćinstava i potrošnji fosilnih goriva u različitim ekonomskim sektorima u Republici Srbiji, kada nije navedeno drugačije, preuzeti su iz izveštaja Statističkog Zavoda Republike Srbije (SO/RS 2013).

3.4 Statističke metode analize

Ispitivanje porekla PM_{2,5} i njihovih gasnih prekursora izvedeno je u nekoliko koraka.

Prvo, primenom receptorskog modela PMF (eng. Positive Matrix Factorisation) identifikovani su hemijski profili izvora PM_{2,5} i procenjeni doprinosi svakog od njih.

Drugo, statističkom analizom meteoroloških parametara i masenih koncentracija PM_{2,5}, PM₁₀ i neorganskih gasnih oksida satne rezolucije sagledani su obrasci atmosferske cirkulacije na lokalnoj skali koji utiču na disperziju zagađenja. Primenom kombinacije hibridnih (bivarijantnih) receptorskih modela određene su potencijalne lokacije izvora i njihova vremenska dinamika u krugu od nekoliko kilometara od mernog mesta.

Treće, pomoću klaster analize HYSPLIT trajektorija unazad sagledani su obrasci atmosferske cirkulacije na regionalnoj i prekograničnoj skali. Primenom hibridnih receptorskih modela identifikovane su geografske oblasti u kojima se mogu nalaziti značajni prekogranični izvori emisije PM_{2,5} i njihovih neorganskih gasnih prekursora.

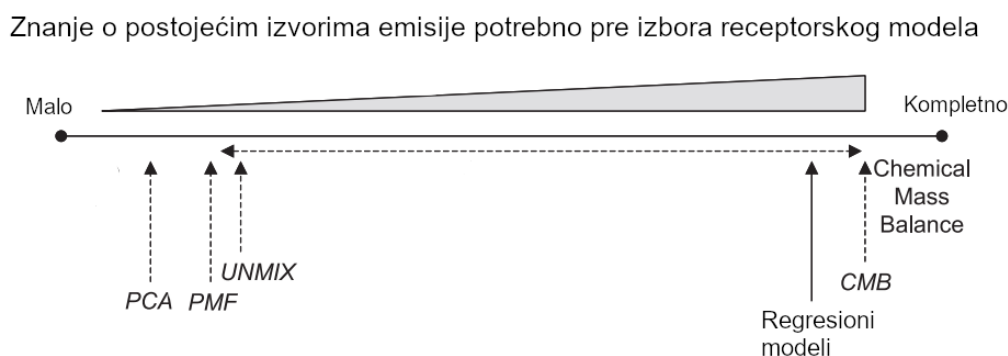
3.4.1 Osnovni receptorski modeli

Veze između emisije i koncentracija zagađujućih materija u atmosferi ispituju se generalno pomoću dve vrste modela – disperzionih i receptorskih. U slučaju disperzionih modela meri se sastav i jačina emisije pojedinih izvora i nakon toga ispituje disperzija emitovanog materijala, dok se u slučaju receptorskih modela mere koncentracije zagađujućih materija i njihovom analizom utvrđuju vrste i doprinosi izvora emisije na mernom, tzv. receptorskom, mestu. Prednost receptorskih modela je u tome što ne zahtevaju upotrebu podataka o

vrstama i jačinama izvora emisije koji su, naročito u zemljama u razvoju, prilično oskudni, a za osnovne analize ne zahtevaju ni upotrebu meteoroloških podataka. Analiza se zasniva na rešavanju jednačine zakona održanja mase za smešu $j=1, \dots, m$ nereaktivnih hemijskih vrsta čija je koncentracija izmerena u $i=1, \dots, n$ uzoraka:

$$c_{ij} = \sum_{s=1}^S g_{is} f_{sj} + e_{ij} \quad 3.5.1.1$$

gde je c_{ij} koncentracija j -te vrste u i -tom uzorku, g_{is} doprinos s -tog izvora i -tom uzorku, f_{sj} koncentracija j -te vrste u sastavu s -tog izvora, a e_{ij} ostatak, tj. razlika između fitovane i izmerene koncentracije vrste i u uzorku j . Za definisanje vrste izvora emisije potrebno je poznavanje prisustva hemijskih vrsta koje ga karakterišu, tzv. indikatora, što se u idealnom slučaju pretvara u poznavanje f_{sj} matriksa. Početni matriks c_{ij} najčešće je u obliku masenih koncentracija hemijskih vrsta izmerenih u uzorcima PM, dok se nešto ređe za analizu koriste i koncentracije neorganskih gasova i isparljivih organskih jedinjenja (Belis et al. 2019a).



Slika 3.4.1.1 Najčešće korišćeni tipovi receptorskih modela i nivoi poznavanja izvora zagađenja potrebni za njihovu primenu (adaptirano iz Belis et al. (2019))

Neki od najčešće korišćenih receptorskih modela su: Positive Matrix Factorization, Chemical Mass Balance (CMB), Unmix i Principal Component Analysis (PCA). Broj naučnih publikacija u ovoj disciplini u konstantnom je porastu tokom poslednje dve dekade što dovodi i do postojanog unapređenja samih modela u pravcu bolje rezolucije i tačnosti kvantifikacije doprinosa (Belis et al. 2013). Odabir modela zavisi od nivoa poznavanja izvora emisije i njihove prirode (hemijskog sastava emitovanog materijala) u ispitivanoj oblasti (Slika 3.4.1.1).

3.4.1.1 Pozitivna Faktorizacija Matrice (PMF)

Pozitivna Matriks Faktorizacija – receptorski model korišćen u okviru disertacije – je multivariacioni model koji metodom najmanjih kvadrata rešava j -nu 3.4.1.1.1 tako što u iterativnom procesu pronalazi minimalnu vrednost funkcije Q :

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{c_{ij} - \sum_{s=1}^S g_{is} f_{sj}}{u_{ij}} \right)^2 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{u_{ij}} \right)^2 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m r_{ij}^2 \quad 3.4.1.1.1$$

uz ograničenje da sastav i doprinosi izvora, g_{is} i f_{sj} , moraju da budu pozitivni. Ulazni podaci za model su izmerene koncentracije hemijskih vrsta c_{ij} , njihove nesigurnosti u_{ij} i pretpostavljen broj izvora emisije S koji značajno utiču na vrednosti c_{ij} . Veličina r_{ij} naziva se otežinjena nesigurnost i predstavlja količnik nesigurnosti modelirane koncentracije vrste j u uzorku i , e_{ij} , i nesigurnosti izmerene koncentracije, u_{ij} .

Minimalna vrednost funkcije Q predstavlja najvažniji parametar uspešnosti fitovanja podataka PMF modelom. Kako bi se procenio uticaj *outlier*-a na dobijen rezultat, u okviru samog modela izračunavaju se dva parametra - Q_{true} i Q_{robust} . Q_{true} se dobija rešavanjem j- ne 3.4.1.1.1 pomoću svih ulaznih podataka, dok se Q_{robust} dobija nakon odbacivanja podataka čije su otežinjene nesigurnosti veće od 4. Odnos ove dve veličine predstavlja meru uticaja neuspešno fitovanih podataka, *outlier*-a, na krajnji rezultat (Hien et al. 2004).

Pošto optimalno rešenje modela zavisi od otežinjenja e_{ij} , procena nesigurnosti izmerenih koncentracija, u_{ij} predstavlja važan korak u pripremi ulaznih podataka. U okviru disertacije vrednosti u_{ij} su računane na sledeći način:

$$u_{ij} = 1,05 \cdot \left(u_{ij,an} + \frac{2}{3} LD_{ij} \right), \quad 3.4.1.1.2$$

osim u slučajevima gde su $c_{ij} \leq LD_{ij}$ (Polissar et al. 1998):

$$c_{ij} = \frac{1}{2} LD_{ij}, \quad u_{ij} = \frac{5}{6} LD_{ij} \quad 3.4.1.1.3$$

Još jedan način kontrole i kategorizacije ulaznih podataka vrši se preko odnosa signala i šuma (S/N , eng. *Signal/Noise*) određene hemijske vrste j . Odnos S/N definiše se na sledeći način:

$$\frac{S}{N} = \sum_{i=1}^n \frac{\left(\frac{c_{ij} - u_{ij}}{u_{ij}} \right)}{n} \quad 3.4.1.1.4$$

pri čemu je u slučaju $c_{ij} \leq u_{ij}$, $\left(\frac{c_{ij} - u_{ij}}{u_{ij}} \right) = 0$.

Na osnovu vrednosti S/N , određena hemijska vrsta može se isključiti iz analize ($S/N < 0,2$, „*bad*“), njene ulazne nesigurnosti, u_{ij} , mogu se umnožiti tri puta ($0,2 < S/N < 2$, „*weak*“), a može se ostaviti i netaknuta ($S/N \geq 2$, „*strong*“) (Paatero et al. 2003).

Pored definisanja hemijskih profila i doprinosa osnovnih (eng. „*base*“) faktora, postoji mogućnost njihove fine modifikacije (Brown et al. 2015; Manousakas et al. 2017). Ona se zasniva na redukciji rotacione slobode osnovnih profila pomoću promene i/ili ograničenja zastupljenosti hemijskih vrsta koje ih definišu i/ili ograničenja doprinosa datih izvora određenom PM uzorku. Osnovno rešenje može se modifikovati sledećim metodama: podešavanjem zastupljenosti hemijskih vrsta u faktoru na fiksnu vrednost, određivanjem donjih i/ili gornjih granica, povlačenjem prema određenoj (maksimalnoj ili minimalnoj) vrednosti i definisanjem zastupljenosti pojedinih elemenata pomoću njihovog masenog odnosa ili jednačine zakona održanja mase. Na isti način mogu se ograničiti i doprinosi faktora određenim uzorcima. Neka ograničenja smatraju se snažnim, poput podešavanja promenljive na fiksnu vrednost, pošto mogu značajno perturbirati rezultate modela. Model

takođe nudi mogućnost podešavanja maksimalne dozvoljene promene dQ (%) što smanjuje verovatnoću značajne perturbacije rezultata, tj. model dozvoljava slobodnu rotaciju osnovnog rešenja samo ako se dešava u okviru dQ (%) intervala. Maksimalna preporučena vrednost dQ je 0,5 %. Ova vrsta ograničenja mora se koristiti na osnovu prethodnog znanja o postojećim izvorima emisije, njihovom sastavu i aktivnostima.

Rezultati dobijeni primenom PMF modela - vrste izvora i vremenske serije njihovih doprinosa – mogu se dalje analizirati primenom komplementarnih hibridnih receptorskih modela pomoću kojih je moguće identifikovati smerove iz kojih dolaze vazdušne mase sa visokim koncentracijama PM ili visokim doprinosima izvora emisije. Hibridni modeli dele se na dve vrste: modele koji analiziraju uticaj brzine i pravca vetra na koncentracije zagađujućih supstanci na mestu receptora i modele koji analiziraju trajektorije vazdušnih masa koje pristižu receptorsko mesto. Prvi omogućavaju ispitivanje prostorne raspodele izvora na lokalnoj, a drugi na regionalnoj i prekograničnoj skali.

3.4.1.2 Validacija rezultata PMF modela

Validacija rezultata modela urađena je pomoću Bootstrap (BS) i Displacement (DISP) i DeltaSA metoda.

BS metod se najčešće koristi za prepoznavanje i procenu slučajnih grešaka koje su posledica efekta malog seta podataka na rešenje PMF analize (Paatero et al. 2013; Brown et al. 2015). Svaka BS analiza uzorkuje određen podskup ulaznih podataka i vrši PMF analizu, a zatim analizira korelaciju doprinosa svakog od BS faktora sa doprinosima faktora iz početnog rešenja. BS faktor se pripisuje osnovnom faktoru kojem je najbliži pod uslovom da je korelacija veća od zadate granične vrednosti. Na ovaj način definiše se reproducibilnost faktora osnovnog rešenja. Za potrebe disertacije, BS metod je korišćen za prepoznavanje faktora sa niskim stepenom reproducibilnosti (Brown et al., 2015).

DISP metod koristi se za ispitivanje uticaja rotacione nejednoznačnosti na rešenje. U ovom slučaju, svaka hemijska vrsta okarakterisana kao „*strong*“ u hemijskom profilu faktora (f_{ij}) se „premešta“ iz svoje fitovane vrednosti dovoljno daleko da se Q uveća za prethodno definisane vrednosti Q_{\max} (4, 8, 15, 25). Za svako Q_{\max} premeštaj se izvršava i ekstremne vrednosti premeštenih f_{ij} definišu grešku za svaku hemijsku vrstu svakog definisanog faktora/profila. Međutim, glavni fokus u ovoj metodi upravljen je ka čestini promene faktora u tolikoj meri da dolazi do međusobne zamene dva faktora što upućuje na nedovoljno definisano, tj. nejednoznačno, rešenje. Tačnije, ako pri najmanjem Q_{\max} dođe do zamene faktora, znači da rešenje sadrži ili previše faktora ili da je rotaciona nejednoznačnost prevelika. U suprotnom, sa statističke tačke gledišta rešenje se smatra prihvatljivim (Paatero et al. 2013).

DeltaSA model korišćen je za proveru sličnosti definisanih i referentnih hemijskih profila iz baza SPECIATE i SPECIEUROPE (Pernigotti and Belis 2018).

Kao statistički indikatori sličnosti modeliranih i referentnih profila korišćene su Pirsonova distanca (PD, *eng.* Pearson Distance) i Standardna Distanca Identiteta (SID, *eng.* Standardized Identity Distance). Jednačine su preuzete iz rada Pernigotti and Belis (2018).

PD je definisana izrazom:

$$PD = 1 - R \quad 3.4.1.2.1$$

gde je R Pirsonov koeficijent korelacije.

SID je mera sličnosti dva hemijska profila (u obliku relativnih masa) x i y , sa $j=1$ do m zajedničkih hemijskih vrsta. Distanca identiteta (ID) predstavlja srednju distancu od linije identiteta ($x = y$):

$$ID = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m \frac{1}{\sqrt{2}} |x_j - y_j| \quad 3.4.1.2.2$$

Za svaku vrstu j , $\frac{1}{\sqrt{2}} |x_j - y_j|$ predstavlja geometrijsku udaljenost x_j i y_j od linije identiteta.

Maksimalna prihvatljiva udaljenost (MAU) hemijske vrste j u okviru dva profila data je kao udeo $0 \leq k \leq 1$ u njihovoj srednjoj relativnoj masi:

$$MAU_j = k(x_j + y_j) \quad 3.4.1.2.3$$

Dok je *SID* definisana kao srednji odnos MAU i ID svih zajedničkih vrsta dva profila:

$$SID = \frac{1}{m} \sum_j \frac{ID_j}{MAU_j} = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m \frac{\frac{1}{\sqrt{2}} |x_j - y_j|}{k \frac{1}{2} (x_j + y_j)} = \frac{\sqrt{2}}{q} \sum_{j=1}^m \frac{|x_j - y_j|}{(x_j + y_j)} \quad 3.4.1.2.4$$

Koeficijent q za određenu vrstu izvora izračunava se kao 95-i percentil SID izračunatog za parove referentnih hemijskih profila i varira između 0.67 i 1.15.

Jedan ili više modeliranih hemijskih profila, prikazanih u obliku relativne mase hemijskih vrsta u odnosu na masu $PM_{2,5}$ validira se poređenjem sa 1160 referentnih hemijskih profila preuzetih iz navedenih baza. PD i SID parametri i 95% intervali sigurnosti izračunavaju se u odnosu na svaki hemijski profil prisutan u navedenim bazama. Kriterijumi prihvatljivosti su $PD \leq 0,4$ i $SID \leq 1$.

3.4.2 Modeli za ispitivanje prostorne raspodele izvora na lokalnoj skali

3.4.2.1 Bivarijantna polarna analiza (BBP)

Bivarijantna polarna analiza (eng. Bivariate Polar Plot, BBP) opisuje zavisnost koncentracija od brzine i pravca vetra i, kroz prikaz rezultata u polarnom koordinatnom sistemu, omogućava uvid u prostornu raspodelu potencijalnih izvora emisije na lokalnoj skali. Ovaj model pridružuje koncentracije ćelijama ograničenim intervalima brzine i pravca vetra. Za svaku ćeliju računa se srednja vrednost pridruženih koncentracija, \bar{c} , dok se komponente vetra računaju na sledeći način:

$$u = \bar{u} \sin\left(\frac{2\pi}{\theta}\right) \quad 3.4.2.1.1$$

$$v = \bar{u} \cos\left(\frac{2\pi}{\theta}\right) \quad 3.4.2.1.2$$

gde je ϑ – pravac, a \bar{u} – brzina vetra.

Za fitovanje površine definisane trima promenljivima (\bar{c} , u i v) BPP koristi Generalized Additive Model (GAM), pogodan za povezivanje nelinearnih podataka (Wood 2006; Perisic 2016). U tom slučaju koncentracija je data kao:

$$\sqrt{\bar{c}_i} = \beta_0 \sum_{j=1}^n s_j(x_{ij}) + e_i \quad 3.4.2.1.3$$

gde je s – funkcija fita, a e_i – ostatak.

Funkcija *PolarAnnulus* predstavlja varijaciju BPP modela u kome se umesto \bar{u} , pored \bar{c} i ϑ , kao treća promenljiva javlja vreme (časovi u danu, dani u nedelji, meseci u godini, itd.). Ova funkcija, u kombinaciji sa BPP, može dati uvid u vremensku dinamiku potencijalnih izvora emisije.

3.4.2.2 Funkcije uslovne verovatnoće (CPF i CBPF)

Funkcija uslovne verovatnoce (CPF, eng. Conditional Probability Function) je definisana kao

$$CPF = \frac{m_\vartheta}{n_\vartheta} \quad 3.4.2.2.1$$

gde je m_ϑ frekvencija vetra u sektoru ϑ kada su koncentracije veće od definisane vrednosti (70-og percentila), dok je n_ϑ ukupna frekvencija vetra u tom sektoru. CPF je veoma korisna kada je potrebno odrediti verovatnoće da su određeni pravci vetra dominirani visokim koncentracijama zagađujuće supstance (Uria-tellaetxe and Carslaw 2014).

Bivarijantna funkcija uslovne verovatnoće (eng. Conditional Bivariate Probability Function, CBPF) kombinuje osnovnu CPF sa brzinom vetra kao trećom varijablom i alocira izmerene koncentracije u ćelije definisane intervalima brzine i pravca vetra. Ako se prikaz vrši u polarnom sistemu CBPF se definiše kao:

$$CBPF_{\Delta\vartheta, \Delta u} = \frac{m_{\Delta\vartheta, \Delta u | c \geq x}}{n_{\Delta\vartheta, \Delta u}} \quad 3.4.2.2.2$$

gde se $m_{\Delta\vartheta, \Delta u}$ odnosi na broj „uzoraka“ u ćeliji ograničenoj intervalima $\Delta\vartheta$ (za pravac vetra) i Δu (za brzinu vetra) koji imaju koncentraciju veću od x , dok se $n_{\Delta\vartheta, \Delta u}$ odnosi na ukupan broj uzoraka u ćeliji $\Delta\vartheta \times \Delta u$. Prelazak u bivarijantnu analizu omogućava detaljniji uvid u prirodu samog izvora emisije pošto različiti izvori pokazuju različite zavisnosti od brzine vetra (Uria-tellaetxe and Carslaw 2014). Brzina vetra takođe može biti zamenjena nekom drugom veličinom. U okviru disertacije, analize su višene za intervale brzine vetra, visine planetarnog graničnog sloja i vremena.

3.4.2.3 Polarna klaster analiza

Polarna klaster analiza grupiše slične podatke (koncentraciju, brzinu i pravac vetra) metodom k-srednjih vrednosti i prikazuje ih u polarnim koordinatama čime obezbeđuje naknadno dobijanje informacija o mogućim izvorima (npr. obrasce ponašanja u zavisnosti od vremena ili nekog drugog parametra). Rezultujući klasteri sastoje se od elemenata čije

međusobno rastojanje (mera sličnosti) mora biti manje u okviru samog klastera nego između njih, a postupak je sledeći. Ako je $X = \{x_i\}, i = 1, \dots, n$ skup n elemenata koje je potrebno grupisati u $C = \{c_k\}, k = 1, \dots, K$, skup od K klastera, osnovni algoritam klasterizacije se zasniva na traženju minimalne vrednosti:

$$\sum_{k=1}^K \sum_{x_i \in c_k} \|x_i - \mu_k\|^2 \quad 3.4.2.3.1$$

gde $\|x_i - \mu_k\|^2$ predstavlja meru rastojanja tačke x_i od centroida klastera k , μ_k .

Mera rastojanja se u Euklidovom prostoru definiše kao:

$$d_{x,y} = \sqrt{\sum_{j=1}^J (x_j - y_j)^2} \quad 3.4.2.3.2$$

gde su x_j i y_j dva vektora dimenzije $J = 3$ koji se – u sistemu promenljivih (koncentracije, u i v komponentata vetra) koje su različite vrste i reda veličine – standardizuju prema sledećim jednakostima:

$$x_j = \left(\frac{x_j - \bar{x}}{\sigma_x} \right), y_j = \left(\frac{y_j - \bar{y}}{\sigma_y} \right) \quad 3.4.2.3.3$$

3.4.3 Modeli za ispitivanje prostorne raspodele izvora na regionalnoj i prekograničnoj skali

3.4.3.1 Računanje trajektorija vazdušnih masa: HYSPLIT model

Za izračunavanje trajektorija kretanja vazdušnih masa korišćen je HYSPLIT model (eng. HYbrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model). Ovaj model je razvijen u saradnji dve laboratorije, NOAA (National Oceanic and Atmospheric Agency Air Resource Laboratory) i Australia's Bureau of Meteorology, i uspešno se koristi u simulacijama koje opisuju atmosferski transport, disperziju i depoziciju zagađujućih i opasnih materija (Draxler and Rolph 2013).

Za potrebe disertacije računane su četvorodnevne (96h) trajektorije unazad korišćenjem NOAA GDAS1 (National Oceanic and Atmospheric Administration, Atmospheric Resources Laboratory, Global Data Assimilation System) meteorološke baze podataka sa vremenskim korakom od 3 časa i na visini od 100 m iznad mesta receptora.

3.4.3.2 Klaster analiza trajektorija unazad (TCA)

Klaster analiza (eng. Trajectory Cluster Analysis, TCA) organizuje izračunate trajektorije u grupe – klastere – prema poreklu i pravcu iz kojeg dolaze do mesta receptora. Na taj način, klasterizacija daje uvid u obrasce cirkulacije pristizućih vazdušnih masa na regionalnoj i prekograničnoj skali. Klasterisanje trajektorija vrši se tako da je njihova sličnost unutar klastera veća u odnosu na sličnost među samim klasterima. Euklidovo rastojanje predstavlja meru sličnosti dve trajektorije i računa se na sledeći način:

$$d_{1,2} = \sqrt{\sum_{i=1}^n ((X_{1i} - X_{2i})^2 + (Y_{1i} - Y_{2i})^2)} \quad 3.4.3.2.1$$

gde parovi (X_1, Y_1) i (X_2, Y_2) predstavljaju koordinate (geografsku širinu i dužinu) trajektorija 1 i 2, respektivno, a n je broj krajnjih tačaka na putanji trajektorije (96 h). Optimalan broj klastera odabran je na osnovu ispitivanja zavisnosti ukupne prostorne varijanse (eng. Total Spatial Variance, TSV) od broja klastera (Belis et al. 2019a).

Pored srednjih putanja, u disertaciji su izračunate i frekvencije prelaza trajektorija u okviru svakog od klastera kroz ćelije (i, j) , gde i predstavlja geografsku širinu a j geografsku dužinu ćelije. Rezultati su prikazani u obliku frekvencionih mapa sa koordinatama (i, j) koje daju uvid u to gde su vazdušne mase koje pripadaju datom klasteru provele najveći deo vremena (Carslaw and Ropkins 2012). Za procenu uticaja klastera na sastav $PM_{2.5}$, izračunati su srednji doprinosi izvora definisanih PMF metodom u okviru svakog od njih. Intervali sigurnosti srednjih doprinosa (95% CI) određeni su *bootstrap* metodom.

3.4.3.3 PSCF model

Potential Source Contribution Function (PSCF) metod bazira se na pretpostavci da vazdušne mase koje prolaze kroz određenu geografsku oblast, ćeliju (i, j) , zahvataju sa sobom zagađujuće materije emitovane u toj oblasti i transportuju ih dužinom trajektorije do receptorskog mesta. Verovatnoća da se uticajan izvor emisije nalazi u ćeliji (i, j) jednaka je verovatnoći prolaska trajektorije kroz tu ćeliju kada su koncentracije na mestu receptora veće od unapred definisane vrednosti (u disertaciji je odabran 70-i percentil) (Fleming et al. 2012). PSCF polje verovatnoća računa se na sledeći način:

$$PSCF_{ij} = \frac{m_{ij}}{n_{ij}} \quad 3.4.3.3.1$$

gde je n_{ij} ukupna frekvencija prolaska trajektorija kroz ćeliju (i, j) , a m_{ij} je frekvencija prolaska trajektorija kroz istu ćeliju kada je koncentracija na mestu receptora bila veća od 70-og percentila.

Glavni nedostatak PSCF modela je u činjenici da izračunata verovatnoća može da bude jednaka za oblasti u kojima se nalaze izvori emisije različite jačine i uticaja (Hsu et al. 2003).

3.4.3.4 CWT model

Concentration Weighted Trajectory (CWT) model predstavlja funkciju koncentracija izmerenih na mestu receptora i vremena koje trajektorija provede u određenoj ćeliji. U ovom slučaju, svaka ćelija (i, j) otežinjava se koncentracijom izmerenom na mestu receptora u trenutku pristizanja trajektorije koja je prošla kroz tu ćeliju. Na ovaj način prevazilazi se nedostatak PSCF modela, pošto otežinjene ćelije ističu relativnu razliku u jačini potencijalnih izvora emisije (Hsu et al. 2003).

Polje CWT koncentracija računa se na sledeći način:

$$C_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^K C_k \tau_{ijk}}{\sum_{k=1}^K \tau_{ijk}} \quad 3.4.3.4.1$$

gde je K ukupan broj trajektorija, C_k koncentracija zagađujuće materije izmerena na mestu receptora u trenutku pristizanja trajektorije k , a τ_{ijk} vreme koje je trajektorija k provela u ćeliji (i, j) .

3.4.4 Programsko okruženje R

Analize u okviru disertacije rađene su najvećim delom u okviru R programskog okruženja. Softverski paketi razvijeni u R programskom okruženju omogućavaju pokretanje velikog broja postojećih statističkih modela, kao i pisanje i pokretanje novih. Grafičko predstavljanje dobijenih rezultata je takođe omogućeno. Softverski paketi korišćeni za potrebe disertacije su sledeći:

- „*dplyr*“ i „*base*“ paketi za manipulaciju podacima, osnovne statističke analize i pisanje programskog koda za pokretanje AirQ i US EPA modela (poglavljje 3.5)
- „*openair*“ paket za primenu hibridnih receptorskih modela (poglavlja 3.4.2 i 3.4.3) i ispitivanje trenda koncentracija zagađujućih materija, i
- „*ggplot2*“ i „*openairmaps*“ paket za grafičko predstavljanje dobijenih rezultata.

Analiza višegodišnjeg trenda koncentracija zagađujućih supstanci

Statistička analiza promene koncentracija tokom dužeg vremenskog perioda i procena značaja te promene u nekoj oblasti važni su koraci prilikom ispitivanja uticaja zagađujućih materija na zdravlje ljudi kao i prilikom preduzimanja koraka potrebnih da se taj uticaj smanji. U disertaciji je za analizu višegodišnjeg kretanja izmerenih koncentracija korišćen *Theil-Sen* metod. Metod se zasniva na određivanju medijane nagiba izračunatih za svaki par izmerenih podataka, tj. za svaki par izmerenih koncentracija u okviru zadate vremenske serije. Računanje intervala sigurnosti ne zavisi od statističke raspodele izmerenih podataka, a prilikom analize višegodišnjih baza podataka obrasci ponašanja karakteristični za sezonske cikluse uklanjaju se procesom desezonalizacije (Carslaw and Ropkins 2012; Perisic 2016).

3.5 Modeli za procenu uticaja zagađujućih supstanci na zdravlje ljudi

Praćenje kvaliteta vazduha tokom poslednje dekade ukazalo na značajne nivoe zagađenja u regionu, posebno u urbanim sredinama. Međutim, svega nekoliko studija posvećeno je kvantifikaciji njihovog uticaja na zdravlje stanovništva (Jevtić et al. 2014; Stanisic-Stojic et al. 2016; Stojić et al. 2016; Stafoggia et al. 2016; Martinez et al. 2018; Tzima et al. 2018). Za procenu zdravstvenih efekata zagađenog vazduha u disertaciji korišćena su dva pristupa: AirQ+ i US EPA model.

3.5.1 AirQ+ model

AirQ+ model preporučen je od evropskog centra SZO za zaštitu životne sredine i zdravlja ljudi za procenu smrtnosti i morbiditeta populacije određene oblasti (u daljem tekstu zdravstvenih ishoda) uzrokovanih zagađenjem vazduha (WHO 2016b). Model je prethodno uspešno primenjen u okviru nekoliko studija i zasniva se na utvrđivanju frakcije bazne stope mortaliteta/morbiditeta (BS) koja predstavlja posledicu izloženosti populacije određenoj

zagađujućoj supstanci (Tominz et al. 2005a; Fattore et al. 2007; Khaniabadi et al. 2016; Miri et al. 2016; Nourmoradi et al. 2016; Miri et al. 2017). Bazne stope mortaliteta i/ili morbiditeta predstavljaju čestinu određenog zdravstvenog ishoda u ispitivanoj populaciji, tj. broj smrtnih i/ili obolelih slučajeva u 10^5 ljudi.

Zavisnosti mortaliteta i/ili morbiditeta izloženog stanovništva od nivoa zagađenja date su u obliku funkcija relativnog rizika (RR) koje opisuju relativnu promenu broja umrlih i/ili obolelih sa povećanjem izloženosti određenoj zagađujućoj supstanci. RR je data u obliku log-linearne funkcije:

$$RR(c) = e^{\alpha+\beta c} / e^{\alpha+\beta c_0} = e^{\beta(c-c_0)} = e^{\beta\Delta c} \quad 3.5.1.1$$

Ova funkcija zasniva se na meta-analizi epidemioloških studija, tj. višegodišnjih studija koje proučavaju zavisnost između dnevne izloženosti stanovništva određenoj zagađujućoj supstanci i zdravstvenih ishoda, pri čemu β predstavlja koeficijent zavisnosti para „zagađujuća supstanca – zdravstveni ishod“, c srednju dnevnu izloženost stanovništva, a c_0 referentnu izloženost pri kojoj ne dolazi do negativnih zdravstvenih ishoda (Fattore et al. 2007). Zdravstveni ishodi u disertaciji klasifikovani su prema ICD-9-cm (Classification of Diseases, 9th Rev., Clinical Modification) međunarodnoj klasifikaciji bolesti.

Primenom AirQ+ modela dobija se udeo obolelih i/ili umrlih građana na ispitivanom prostoru, AP (eng. *attributable proportion*), koji se može pripisati inhalaciji zagađujuće supstance. Rezultat se dobija za svaki par „zagađujuća supstanca-zdravstveni ishod“ i računa se na sledeći način:

$$AP = \frac{\sum_{d=1}^D \{ [RR(c_d) - 1] * p(c_d) \}}{\sum_{d=1}^D [RR(c_d) * p(c_d)]} \quad 3.5.1.2$$

gde je $p(c_d)$ udeo ispitivane populacije koji pripada određenoj kategoriji izloženosti c_d , c_d srednja dnevna izloženost populacije, tj. kategorija izloženosti, a D broj dana u ispitivanom periodu. Modeliranje je rađeno pod pretpostavkom je da je izloženost stanovnika u okviru jedne urbane oblasti ista ($p(c_d) = 1$).

Kada je AP poznato, moguće je, na osnovu osnovne stope oboljenja i/ili smrtnosti (BI), odrediti stope oboljenja i/ili smrtnosti (BC), tj. broj slučajeva u 10^5 stanovnika, kao i ukupan broj obolelih i/ili smrtnih slučajeva (NC) na način dat u jednačinama 3.5.1.3 i 3.5.1.4.

$$BC = BI \times AP \quad 3.5.1.3$$

$$NC = BC \times N / 100000 \quad 3.5.1.4$$

gde je N ukupan broj stanovnika u ispitivanoj populaciji.

U okviru disertacije procenjen je udeo u ukupnom mortalitetu, i mortalitetu uzrokovanom kardiovaskularnim i respiratornim oboljenjima, koji može predstavljati posledicu izloženosti stanovništva masenim koncentracijama PM_{10} , NO_2 , SO_2 i O_3 iznad $c_0 = 10 \mu g m^{-3}$. Prema preporuci SZO, RR funkcije za svaki par „zagađujuća supstanca – zdravstveni ishod“ preuzete su iz meta-analiza studija izvedenih na teritoriji Evrope (Oliveri Conti et al. 2017) i date u obliku brojnih vrednosti za $\Delta c = 10 \mu g m^{-3}$, tabela 3.5.1.1.

Rezultati dugoročne izloženosti stanovništva $PM_{2,5}$ frakciji suspendovanih čestica računata su takođe prema jednačini 3.5.1.2 uz dve izmene. Izloženost nije procenjena na dnevnom, već na godišnjem nivou, a RR funkcije integrisane su u okviru AirQ+ softvera za parove „ $PM_{2,5}$ -zdravstveni ishod“ (Cohen et al. 2017). Za potrebe disertacije modelirani su udeli u ukupnom mortalitetu, i mortalitetu vezanom za hroničnu opstruktivnu bolest pluća (HOBP), rak pluća (RP), ishemične bolesti srca (IBS) i moždani udar (MU) koji su posledice dugoročne izloženosti populacije u urbanom području Grada Beograda. Vrednosti RR za sadržaj SO_4^{2-} i NO_3^- u $PM_{2,5}$ preuzete su iz rada Atkinson et al. (2015) i prikazane u tabeli 3.5.1.2. Izloženost stanovništva kvantifikovana je srednjim godišnjim koncentracijama $PM_{2,5}$, i SO_4^{2-} i NO_3^- u njihovom sastavu, čije su uzorkovanje i merenje opisani u poglavljima 3.1 i 3.2.

Tabela 3.5.1.1 Relativni rizici (RR) i 95 % intervali sigurnosti (IS) parove „zagađujuća supstanca – zdravstveni ishod“

Zdravestveni ishod	Relative risk (95 % SI) per 10 $\mu g/m^3$ of a pollutant			
	PM_{10}^*	NO_2^{**}	SO_2^{**}	O_3^{***}
Ukupni	1,006 (1,004-1,008)	1,003 (1,002-1,004)	1,004 (1,003-1,0048)	1,0029 (1,0014–1,0043)
Kardiovaskularni	1,009 (1,005–1,013)	1,004 (1,003-1,005)	-	1,0049 (1,0013–1,0085)
Respiratorni	1,013 (1,005-1,020)	-	1,010 (1,006-1,014)	1,0029 (0,9989–1,0070)

* Anderson et al. 2004; Pascal et al. 2013; ** Miri et al. (2016), *** preporučeno u okviru uputstva za AirQ+ model (WHO/E 2016)

Intervali sigurnosti dobijenih rezultata (IS) baziraju se na 95 % IS vrednostima RR funkcije i predstavljaju samo deo ukupne nesigurnosti rezultata (Pascal et al. 2013). Varijacije izloženosti stanovništva u zavisnosti od starosti, pola, okupacije i vremena provedenog u zatvorenom prostoru nisu bile deo ove disertacije.

Tabela 3.5.1.2 Relativni rizici (RR) i 95% intervali sigurnosti (SI) za procenu zdravstvenih ishoda dugoročne izloženosti stanovništva sadržaju SO_4^{2-} i NO_3^- u $PM_{2,5}$ frakciji suspendovanih čestica

Zdravstveni ishod	Relative risk (95 % SI) per 1 $\mu g/m^3$ of a pollutant	
	SO_4^{2-} u $PM_{2,5}$	NO_3^- u $PM_{2,5}$
Ukupni mortalitet	1,015 (1,006-1,025)	1,017 (1,012-1,023)

Glavno ograničenje primenjene metodologije je da zdravstveni efekti koji su rezultat zajedničkog uticaja nekoliko zagađujućih supstanci nisu uzeti u obzir, pa je stoga procenjeni efekat svake od njih uvećan. Međutim, procena zajedničkih efekata je teška pošto zahteva razumevanje načina na koji različite hemijske vrste utiču na ljudski organizam kao i razumevanje njihovih međusobnih interakcija. Istraživanja na ovu temu još uvek su u povoju, a relevantni parametri uglavnom nedostupni (Oliveri Conti et al. 2017). Dodatna ograničenja korišćene metodologije su: procena izloženosti stanovništva u celoj oblasti na osnovu ograničenog broja mernih mesta i preuzimanje RR parametara iz meta-analize studija iz regiona sa potencijalno drugačijom strukturom i karakteristikama ispitivane populacije (Pascal et al. 2011; Miri et al. 2016). Posledice navedenih ograničenja mogu voditi ka porastu nesigurnosti procenjenih mortaliteta i/ili morbiditeta ali njihovo učešće do danas nije kvantifikovano (Naddafi et al. 2012; Miri et al. 2016, 2017; Khaniabadi et al. 2017).

Bazne stope mortaliteta (ukupnog (BS_u), i zbog kardiovaskularnih (BS_k) i respiratornih (BS_r) oboljenja stanovnika ispitivanih opština u Republici Srbiji preuzete su iz dokumenata Republičkog zavoda za statistiku i prikazane su u tabeli C-1, prilog C.

Bazne stope mortaliteta vezanih za HOBP, RP, IBS i MU na urbanom području Grada Beograda tokom perioda 2014-2015 godina preuzete su iz dokumenata Gradskog Zavoda za Javno Zdravlje Beograda i prikazane su u tabeli C-2, prilog C.

3.5.2 US EPA model

Za procenu kancerogenih efekata hemijskih vrsta (Ni, Cr, Pb i As) u sastavu $PM_{2.5}$ korišćen je US EPA model (EPA 1989, 2009). Izloženost ispitivanog stanovništva određenoj hemijskoj komponenti naziva se hronični dnevni unos (CDI) i računa se na sledeći način:

$$CDI = \frac{C \cdot IR \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT} \quad 3.5.2.1$$

Gde C predstavlja koncentraciju hemijske komponente u vazduhu ($PM_{2.5}$), IR (eng. Inhalation Rate) srednju zapreminu vazduha koju odrasla osoba udahne tokom dana ($2 \cdot 10^4$ L dan⁻¹), EF (eng. Exposure Frequency) frekvenciju izloženosti zagađenom vazduhu (model pretpostavlja da je osoba izložena 350 dana godišnje), ED (eng. Exposure Duration) vremenski interval izloženosti tokom života jedne osobe (30 godina), BW (eng. Body Weight) srednju težinu tela odrasle osobe (70 kg), dok AT (eng. Average Time) predstavlja prosečan životni vek. Mera mogućnosti hemijskih komponenti da dovedu do negativnih zdravstvenih efekata, tj. parametri njihove toksičnosti, dati su u obliku faktora nagiba SF (eng. Slope Factor). Rizik po zdravlje stanovništva zbog izloženosti određenoj hemijskoj komponenti kroz inhalaciju $PM_{2.5}$ računa se u obliku verovatnoće da će osoba oboleti od kancera tokom životnog veka, ILCR (eng. Incremental Lifetime Cancer Risk):

$$ILCR = CDI \cdot SF \cdot 10^{-6} \quad 3.5.2.2$$

Interval prihvatljivosti ILCR vrednosti kreće se od 10^{-6} do 10^{-4} osoba u ispitivanoj populaciji.

Nekancerogeni rizici po zdravlje ljudi su procenjeni na osnovu koeficijenta HQ (eng. Hazard Quotient):

$$HQ = \frac{CDI}{RfD} \quad 3.5.2.3$$

gde je RfD referentna doza ispod koje su negativni efekti zanemarljivi. Vrednosti $HQ > 1$ ukazuju na to da je koncentracija određene supstance iznad granične vrednosti i da može uticati na zdravlje izložene populacije.

Parametri toksičnosti (eng. Slope Factor i Reference Dose) računati su na osnovu referentnih vrednosti dostupnih u okviru Risk Assessment Information System (RAIS), Integrated Risk Information System (IRIS) baza toksičnosti hemijskih supstanci, kao i nekoliko prethodnih studija (Izhar et al. 2015). Vrednosti SF i RfD koeficijenata date su u tabeli 3.5.2.1. ILCR vrednosti su računane uz pretpostavku da je biodostupnost metala jednaka 100 %.

Tabela 3.5.2.1 Parametri toksičnosti hemijskih elemenata

<i>Hemijska Vrsta</i>	<i>SF (mg kg⁻¹ day⁻¹)⁻¹</i>	<i>RfD (mg kg⁻¹ day⁻¹)</i>
<i>Pb</i>	4,2 10 ⁻²	3,5 10 ⁻³
<i>Ni</i>	1,7 10 ⁰	4,1 10 ⁻⁶
<i>Cr</i>	4,2 10 ¹	2,9 10 ⁻⁵
<i>Mn</i>	-	1,4 10 ⁻⁵
<i>As</i>	1,5 10 ¹	4,3 10 ⁻⁶
<i>Al</i>	-	1,4 10 ⁻³
<i>V</i>	-	9,0 10 ⁻³
<i>Ba</i>	-	1,4 10 ⁻⁴
<i>Si</i>	-	8,6 10 ⁻⁴
<i>Cu</i>	-	4,0 10 ⁻²
<i>Zn</i>	-	3,0 10 ⁻¹

4 Rezultati i diskusija

4.1 Elementni sastav PM_{2,5} frakcije suspendovanih čestica i faktori obogaćenja (FO)

Srednje masene koncentracije PM_{2,5} i elemenata u njihovom sastavu izmerenih tokom perioda maj 2014 - maj 2015. godine, zajedno sa koncentracijama izmerenim u okviru studija u jedanaest drugih gradova, prikazane su u tabeli 4.1.1.

Srednja koncentracija PM_{2,5} bila je viša od godišnje granične vrednosti (GGV) preporučene od strane SZO (10 µg m⁻³), ali i niža od GGV preporučene od strane Evropske komisije (25 µg m⁻³) (Guerreiro et al. 2018). Dnevna granična vrednost (SZO DGV, 25 µg m⁻³) prekoračena je tokom 33 % dana u ispitivanom periodu. Masene koncentracije PM_{2,5} bile su niže od prethodno zabeleženih u Beogradu (Rajšić et al. 2008; Joksic et al. 2009) i u okviru intervala koncentracija izmerenih u drugim gradovima prikazanim u tabeli 4.1.1. Srednje godišnje koncentracije svih elemenata u sastavu PM_{2,5} bile su daleko niže od vrednosti izmerenih u Šangaju i Pekingu. Međutim, koncentracije S, K i Pb bile su među najvišim u poređenju sa drugim evropskim gradovima.

Dugoročno smanjenje koncentracija nekih antropogenih komponenti - S, Ni, V, Ba, Pb, Zn i Cr - u gradskom području Beograda može se pripisati kako regionalnom tako i lokalnom smanjenju emisija zagađujućih materija. U periodu između dve studije (2007-2014), velike redukcije emisija zabeležene su u zemljama Evropske Unije (Guerreiro et al. 2018), dok je istovremeno i na teritoriji Beograda ostvaren značajan napredak. Počevši od 2010. godine, struktura voznog parka u gradskom prevozu u Beogradu se promenila, a na najprometnijim deonicama saobraćaja emisije NO_x smanjene su u proseku za oko 35%, a PM₁₀ za oko 65%. Ograničeni su nivoi Pb i S u tečnim gorivima, osim sadržaja sumpora u teškom ulju koji se koristi u toplotnim postrojenjima koji je i dalje visok (3%). Mnoge kotlarnice u gradu su zatvorene, stambene zgrade povezane na daljinsko grejanje i neke od toplana renovirane (PKV 2016), što je značajno smanjilo potrošnju tečnih i čvrstih goriva sa visokim procentom sumpora u gradu.

Treba međutim imati na umu da je položaj uzorkivača u prethodnoj studiji okarakterisan kao *urban-background* sa dominantnim vetrovima koji dolaze iz centra grada.

U poređenju koncentracijama izmerenim tokom januara i avgusta 2016 u centru Beograda (Jovanović et al. 2020), koncentracije elemenata u okolini mernog mesta znatno su manje nego u samom gradskom jezgru, što može biti uzrokovano različitim položajem mernih stanica, razlikom u vremenu uzorkovanja, ali i izuzetno niskim koncentracijama tokom letnjih meseci 2014. godine.

Značajne sezonske razlike mogu se primetiti u elementnom sastavu PM_{2,5} sa većim koncentracijama tokom grejne sezone (slika 4.1.1). Uzrok tome mogu biti povećane emisije iz toplana i individualnih ložišta, kao i pojačan saobraćaj u gradu i regionu. Emisije iz termoelektrana takođe su više tokom GS zbog povećane proizvodnje električne energije (EPS 2017). Pored promene u emisijama, sezonska promena visine PGS takođe utiče na promene koncentracije komponenata PM_{2,5}. Nizak PGS, koji sprečava vertikalno razblaženje

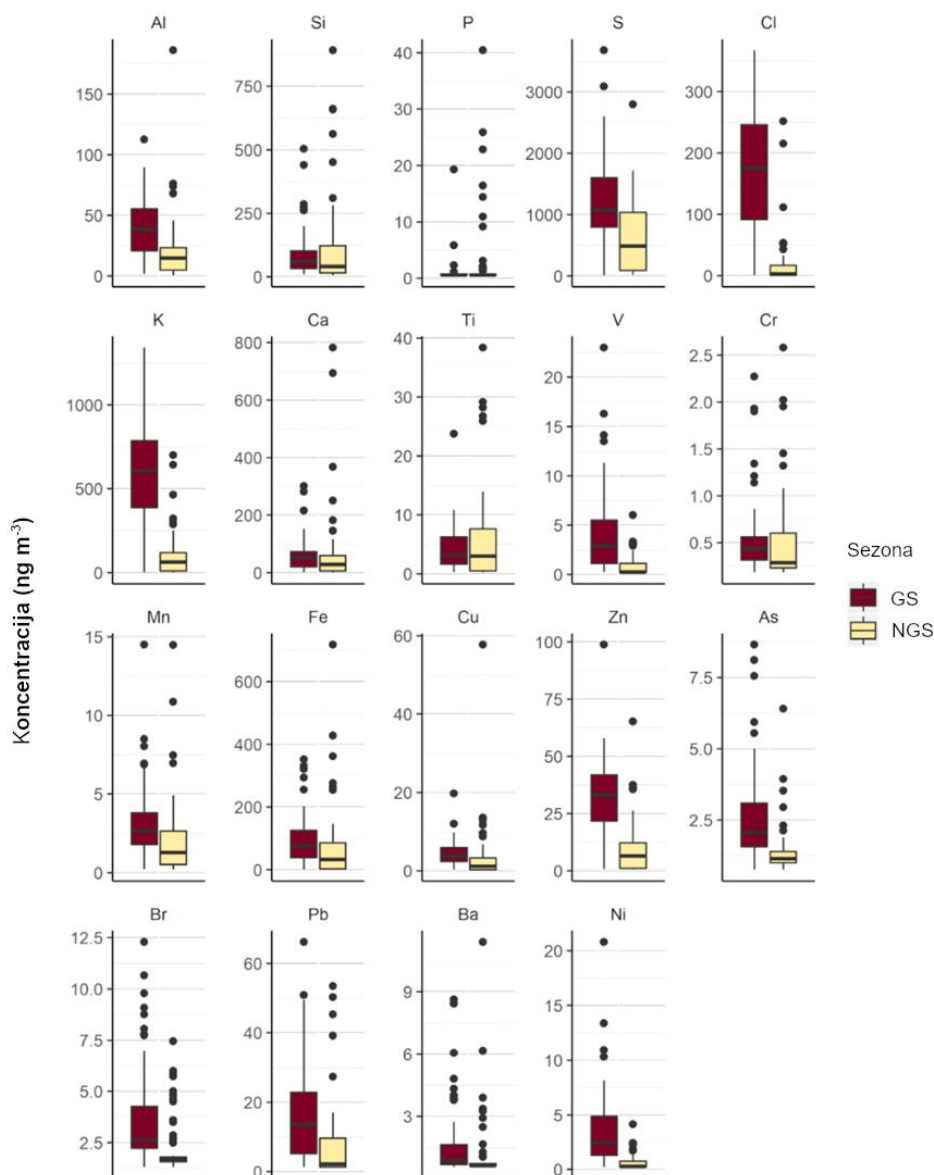
zagađenja, često se javlja zajedno sa malom brzinom vetra i visokom relativnom vlažnošću vazduha, što dovodi do povećanja prizemnih koncentracija $PM_{2,5}$ i elemenata i jona u njihovom sastavu. Na slici A-1, uočljivo je da je PGS bio najniži tokom zimske sezone (decembar, januar i februar) kada je zabeležena većina epizodnih zagađenja ($PM_{2,5} > 25 \text{ mg m}^{-3}$). Izuzev Fe, Mn, Ca, Si i Ti, Pearson-ove korelacije između komponenti $PM_{2,5}$ i srednje dnevne visine PGS bile su $R < -0,40$.

Tabela 4.1.1 Srednje masene koncentracije $PM_{2,5}$ i elemenata (ng m^{-3}) i jona ($\mu\text{g m}^{-3}$) u sastavu $PM_{2,5}$ frakcije aerosola u sub-urbanoj sredini Beograda tokom perioda maj 2014 – maj 2015. godine i u jedanaest drugih gradova u Evropi i Aziji

God.	2014/15	2007	2013	2013	2013	2013	2013	2013	2013	2015	2014	2014	2009/10	2009/10
Grad	Beograd	Beograd	Barcelona	Porto	Firenca	Milano	Atina	Zagreb	Budimpešta	Krakov	Đenova	Šangaj	Peking	
$PM_{2,5}$	20,8	43,8	15,0	26,7	13,2	30,1	11,0	21,9	17,4	31,0	15,0	104,0	-	
Al	30,0	102,2	66,0	226,0	39,0	149,0	90,0	-	23,7	-	-	-	-	
Si*	99,4	-	156,0	475,0	126,0	325,0	234,0	-	77,3	-	-	-	-	
P	1,9	-	6,5	11,0	3,5	-	6,8	-	265,9	-	-	-	-	
S*	969,7	-	581,0	782,0	698,0	1071,0	911,0	283,3	570,8	-	-	-	-	
Cl*	97,2	-	178,0	690,0	22,0	272,0	41,0	-	48,2	1349,0	57,0	2204,0	-	
K*	358,8	359,2	87,0	343,0	172,0	303,0	115,0	98,5	152,6	226,0	120,0	2253,0	2222,0	
Ca*	63,0	338,5	143,0	166,0	104,0	237,0	175,0	77,8	84,7	134,0	68,0	3407,0	1048,0	
Ti*	5,0	1,7	4,9	14,5	3,5	14,3	8,2	2,6	3,8	8,9	6,0	36,2	-	
V*	2,6	6,4	3,7	3,1	1,7	2,6	2,7	0,3	1,0	1,7	12,0	15,3	-	
Cr	0,5	5,2	1,3	2,0	0,8	2,1	2,0	2,5	5,4	4,9	3,0	31,0	22,4	
Mn*	2,7	7,8	4,6	8,8	2,1	8,5	2,2	2,4	1,7	5,7	4,0	132,0	62,0	
Fe*	83,7	150,2	146,0	374,0	88,0	317,0	112,0	58,6	86,2	210,0	135,0	2381,0	1080,0	
Cu*	3,9	6,8	6,9	15,6	4,7	32,6	2,2	4,4	1,8	7,6	5,0	29,0	36,8	
Zn*	21,6	51,8	45,0	90,7	10,3	56,2	9,9	12,9	15,0	69,0	17,0	465,0	313,0	
As	2,0	1,9	0,3	0,7	0,4	-	0,4	-	5,5	-	-	-	-	
Br	2,9	-	-	7,6	3,6	10,3	3,4	2,0	2,3	13,0	4,0	60,2	-	
Pb*	12,4	40,6	5,4	13,3	3,7	15,2	2,7	7,1	8,1	23,0	8,0	133,0	117,0	
Ba	1,4	6,5	4,4	15,8	4,7	52,3	6,9	52,4	4,0	-	-	-	-	
Ni*	2,2	9,7	1,3	2,4	1,0	4,6	1,5	2,3	0,7	1,2	7,0	27,0	28,1	
NH_4^{+*}	1,1	1,8	0,7	0,7	0,5	2,2	0,9	-	1,2	2,2	-	-	-	
NO_3^{*-}	1,7	3,2	0,9	1,2	0,6	5,7	0,2	2,1	1,9	2,0	-	-	-	
SO_4^{2*-}	3,4	7,0	1,7	2,0	1,5	1,9	2,9	3,0	2,0	3,4	-	-	-	

*elementi korišćeni u okviru PMF modela

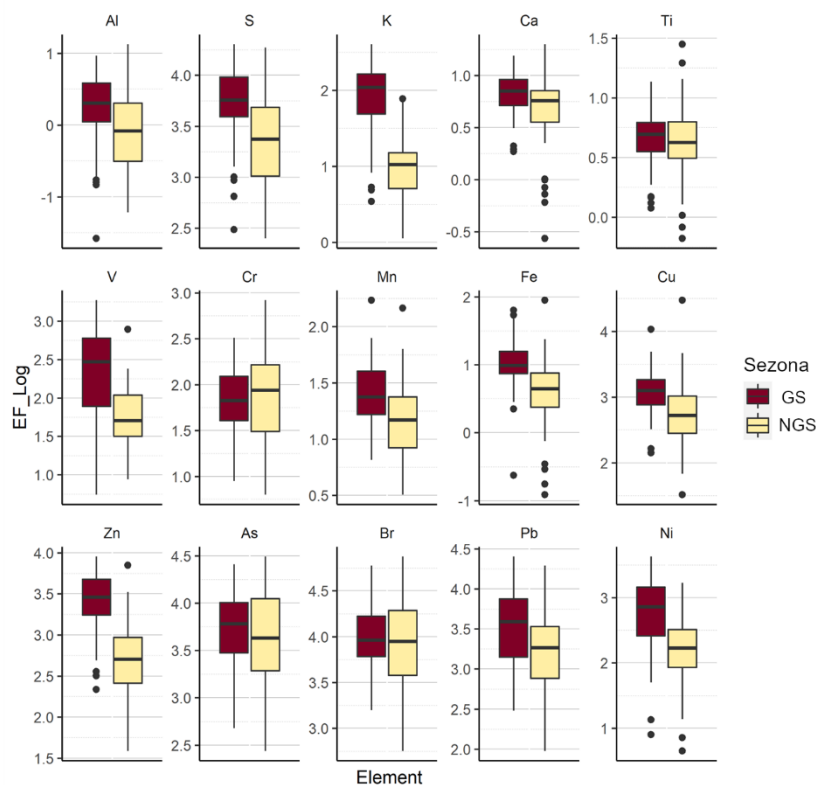
Za preliminarnu procenu stepena antropogenih uticaja na elementni sastav $PM_{2,5}$ korišćen je faktor obogaćenja (FO). Stepenn obogaćenja podeljen je u tri grupe (Song and Gao 2011; Alves et al. 2015): nizak stepen ($FO < 10$), srednji stepen ($10 < FO < 100$) i visok stepen obogaćenja ($FO > 100$). Ako FO pripada prvoj grupi, smatra se da su erozija ili resuspenzija prirodnog materijala (zemljišta, stena, itd.) dominantni izvori ispitivanog elementa. U slučaju da FO pripada drugoj ili trećoj grupi, očekuje se da je prisustvo datog elementa u $PM_{2,5}$ u različitom stepenu (umerenom ili jakom) posledica ljudskih aktivnosti.



Slika 4.1.1 Usporedni „Box-plot“ grafici elementnog sastava $PM_{2,5}$ frakcije aerosola tokom GS i NGS

Srednje vrednosti FO tokom ispitivanog perioda za Ca i Ti nalaze se u prvoj grupi. FO za K, Mn i Fe pripali su drugoj grupi sugerišući umeren uticaj antropogenih aktivnosti na njihove koncentracije. Svi ostali analizirani elementi pokazali su visok stepen obogaćenja, a poredak je bio sledeći: Br > As > S > Pb > Zn > Cu > Ni > V > Cr. Sezonske varijacije procenjenih FO vrednosti prikazane su na slici 4.1.2.

Elementi kod kojih je razlika u FO bila dovoljna da se stepen obogaćenja promeni iz jedne sezone u drugu su K, V i Fe. Sezonske vrednosti FO za V i K ukazale su na jak antropogeni uticaj tokom GS i veći udeo izvora prirodnog porekla tokom NGS. Tokom GS, FO za K je bio veći od 100, najverovatnije zbog intezivnog korišćenja drveta u individualnim ložištima (SO/RS 2013). Tokom NGS, ova vrednost je spala na 13 ukazujući na relativno nizak antropogeni uticaj. U slučaju Fe, primećuje se uticaj ljudskih aktivnosti tokom GS, dok je tokom NGS zanemarljiv.



Slika 4.1.2 Uporedni „Box-plot“ grafici FO vrednosti elemenata u sastavu $PM_{2,5}$ frakcije aerosola tokom GS i NGS

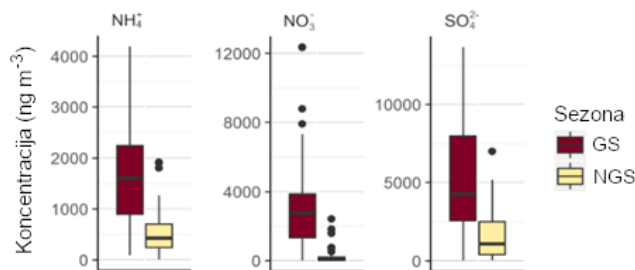
4.2 Jonski sastav $PM_{2,5}$ frakcije aerosola i neutralizacioni odnos (NO)

Ukupan maseni udeo tri najzastupljenija jona (SO_4^{2-} , NO_3 i NH_4^+) u $PM_{2,5}$ bio je 29,6 %. Od toga, maseni udeo svakog od njih, SO_4^{2-} , NO_3 i NH_4^+ , bio je 16,2 %, 8,1 % i 5,4 %. Masena koncentracija SO_4^{2-} bila je među najvišim u evropskoj regiji, ali značajno niža od vrednosti izmerenih u Beogradu sedam godina ranije, kao i od nivoa izmerenih u kineskim gradovima.

Koncentracije sva tri jona bile su značajno više tokom GS (Slika 4.2.1). Formacija jona u čestičnoj fazi u velikoj meri zavisi od atmosferskih uslova (ultraljubičastog zračenja, temperature i vlažnosti vazduha) i od dostupnosti gasova prekursora (NH_3 , NO_x and SO_x) (Squizzato et al. 2013). Stoga se sezonske varijacije mogu delom objasniti pojačanim emisijama u gradu i regionu i samim tim većoj dostupnosti NO_x i SO_x tokom GS.

Poznato je takođe da nepovoljni disperzioni uslovi pospešuju formiranje sekundarnih neorganskih aerosola. Česte temperaturne inverzije koje uzrokuju akumulaciju gasova prekursora (i drugih zagađujućih supstanci) takođe pospešuju stvaranje jona u uslovima niskih temperatura i povećane vlažnosti vazduha tokom GS (Rogula-Kozłowska et al. 2013; Lv et al. 2020). Sezonske razlike u koncentraciji NO_3^- jona uslovljene su i termalnom nestabilnošću NH_4NO_3 . Tokom zimskih meseci, ovo jedinjenje teži da ostane u tečnoj fazi, dok u letnjim mesecima skoro potpuno prelazi u gasnu fazu (Seinfeld and Pandis 2016). Zbog

pojačane isparljivosti NH_4NO_3 , tokom letnjih meseci može doći i do gubitaka NO_3^- jona sa filtera nakon uzorkovanja (Schwarz et al. 2016). Dodatno, visoke temperature i niska vlažnost vazduha tokom NGS favorizuju reakciju NH_3 sa sumpornom kiselinom i/ili amonijum-bisulfatom u odnosu na reakciju NH_3 sa HNO_3 (Seinfeld and Pandis 2016).



Slika 4.2.1. Uporedni „Box-plot“ grafici jonskog sastava $\text{PM}_{2,5}$ frakcije aerosola tokom GS i NGS

Neutralizacioni odnos (NO) predstavlja stepen neutralizacije SO_4^{2-} i NO_3^- amonijakom (NH_3) i koristi se kao približna mera kiselosti $\text{PM}_{2,5}$ frakcije aerosola (Bencs et al. 2008; Engelhart et al. 2011). Izračunava se pomoću jenačine:

$$NO = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]} \quad 4.2.1$$

gde su koncentracije date u obliku jonskih ekvivalenata. Srednja vrednost NO tokom perioda uzorkovanja bila je $0,8 \pm 0,1$ što je ukazalo na prevalentnu kiselost $\text{PM}_{2,5}$ frakcije aerosola. Srednje vrednosti NO tokom GS i NGS bile su $0,6 \pm 0,1$ i $1,1 \pm 0,2$ respektivno. Ovakvi odnosi sugerišu kiselost $\text{PM}_{2,5}$ tokom GS, što je u saglasnosti sa visokim izmerenim koncentracijama anjona. Međutim, kiselost $\text{PM}_{2,5}$ ne može se u potpunosti isključiti ni u toku NGS zbog činjenice da je najveći deo uzoraka imao $\text{NO} < 1$ uz nekoliko izuzetaka tokom – i nakon – dana sa izuzetno visokom precipitacijom u maju i julu 2014. godine. Ove izuzetke karakterišu neobično niske koncentracije SO_4^{2-} jona koje mogu biti posledica privremenog prekida u radu termoelektrana u regionu. Energetska industrija je među najvećim emiterima SO_x u Srbiji i regionu, a do privremenog prestanka rada došlo je zbog poplava koje su pratile kiše u maju i julu 2014. godine (EC 2014).

4.3 Rezultati PMF analize: hemijski profili izvora emisije i njihovi doprinosi masenim koncentracijama $\text{PM}_{2,5}$ frakcije suspendovanih čestica

Dnevne masene koncentracije elemenata i jona u sastavu $\text{PM}_{2,5}$ korišćene su kao ulazni podaci za EPA PMF 5.0 model. Razmatrana su rešenja sa 4, 5, 6 i 7 faktora. U tabeli 4.3.1. dati su parametri za dijagnostiku različitih rešenja (4F, 5F, 6F i 7F), dok su karakteristična podešavanja vezana za proces modeliranja data u tabeli 4.3.2.

Sudeći po broju mapiranih BS faktora i po činjenici da u DISP analizi nije došlo do izmene profila, sva četiri rešenja pokazala su zadovoljavajuće rezultate. Međutim, rešenje 4F nije

pokazalo dobar fit za K i NO₃ (ključne vrste za identifikaciju faktora), a 7F za Zn, tj. parametar $Q_{true}/Q_{expected}$ za ove hemijske vrste bio je veći od tri. Minimum parametra $Q_{robust}/Q_{expected}$ – koji bi trebalo da ukaže na najstabilnije rešenje – zabeležen je u rešenju 6F, ali razlika u vrednosti ovog parametra između 5F i 6F bila je više od tri puta manja od razlike između 4F i 5F. Smanjenje ove razlike sa porastom broja faktora može ukazati na postojanje previše faktora koji se fituju (Brown et al. 2015) što dalje sugerise da je rešenje 5F odgovarajuće. Pored toga, bolji rezultati mapiranja BS faktora ukazali su na veću stabilnost rešenja 5F.

Rešenje 5F dalje je ograničeno na sledeći način: da bi se dobio „čistiji“ hemijski profil, u okviru faktora identifikovanog kao sagorevanje biomase, zastupljenost elemenata karakterističnih za emisije prilikom sagorevanja fosilnih goriva i emisije iz saobraćaja – Cu, Zn i Pb – povučeni su maksimalno naniže (eng. „pulled down maximaly“) sa ograničenjem $dQ \% = 0.5$. Faktori pre i posle primene ograničenja ispitani su i upoređeni kako bi se istražile nastale promene (slika D-1, prilog D). U okviru sagorevanja biomase, zastupljenost Pb i Cu značajno je smanjena, dok ograničenje nije imalo uticaja na Zn. U ostalim faktorima došlo je do manjih ali ne i značajnih promena, što znači da je identitet faktora ostao isti u svim slučajevima. Modifikovano rešenje pokazalo je veći broj korektno mapiranih BS faktora nego osnovno (tabela 4.3.1) i stoga je odabrano kao konačno.

Treba napomenuti da je ograničenje definisano na osnovu većine postojećih hemijskih profila sagorevanja biomase u kojima je visoka zastupljenost Cu, Zn i Pb retka, pa modifikacija rešenja na ovaj način unosi određenu subjektivnost u analizu (Belis et al. 2013; Manousakas et al. 2017).

Modelirani hemijski profili osnovnog i modifikovanog rešenja 5F upoređeni su sa postojećim profilima izvora u bazama podataka SPECIEUROPE i SPECIATE pomoću DeltaSA testova sličnosti (Pernigotti and Belis 2018). Identifikacija definisanih faktora zadovoljila je makar jedan DeltaSA test, $PD < 0,4$ ili $SID < 1$. Intervali nesigurnosti modeliranih doprinosa izvora dati su u obliku standardne devijacije 100 iteracija PMF modela.

Tabela 4.3.1 Dijagnostika rešenja modela PMF EPA 5.0

Parametar	Potencijalno rešenje				
	4 F	5 F	5F _{konst}	6 F	7 F
<i>Q_{expected}</i>	699	574	574	499	324
<i>Q_{robust}</i>	1692	1159	1167	847	615
<i>Q_{true}</i>	1700	1167	1171	855	615
<i>Q_{true}/Q_{robust}</i>	1,01	1,01	1,00	1,01	1,00
<i>Q_{robust}/Q_{expected}</i>	2,42	2,02	2,04	1,89	1,90
<i>Hemijske vrste sa Q_{true}/Q_{exp} > 3(2)</i>	2 (7)	0 (5)	0 (0)	0 (4)	1 (2)
<i>DISP dQ%</i>	-0,001	-0,0004	-0,0004	-0,0008	0
<i>DISP izmene</i>	0	0	0	0	0
<i>BS mapiranje [%]</i>	85-100	90-100	98-100	82-99	86-99

Tabela 4.3.2 Podešavanja i parametri PMF EPA modela

Podešavanja	Parametri	
Opšta	Broj uzoraka, n (% korišćenih za analizu)	133 (82 %)
	Broj hemijskih vrsta, m	16
	PM _{2.5}	Uključen u analizu („total variable – weak“)
	Hemijske vrste okarakterisane kao „weak“	S/N < 2 ili loše modelirane hemijske vrste ($r^2 < 0.7$) V, Cu, Pb and Ni
	Tretiranje nedostajućih uzoraka;	Zamenjeni geometrijskom srednjom vrednošću;
	Tretiranje uzoraka gde je $c < LD$	Zamenjeni sa LD/2
	Procena nesigurnosti	Anal. nes. + 5 % anal. nes. + 2/3 LOD, za sve hemijske vrste
	Nesigurnost modeliranja (%)	10
	N faktora, p	4 do 7, 5 kao konačno rešenje
	Donja granica normalizovanih doprinosa, g_{np}	-0,2
Rotacioni alati*	„Fpeak“ test	Fpeak = 0
	Ograničenja (eng. „constarains“)	Pb, Zn i Cu su maksimalno umanjani u prvom faktoru; $dQ = 5.79$
Procena validnosti rešenja	Broj iteracija BS metoda	100
	R ² za BS metod	0,6 (preporučena vrednost)
	BS veličina bloka	16 (preporučena vrednost)
	DISP dQ_{max}	4, 8, 15, 25
	DISP aktivne vrste	Sve hemijske vrste okarakterisane kao „strong“

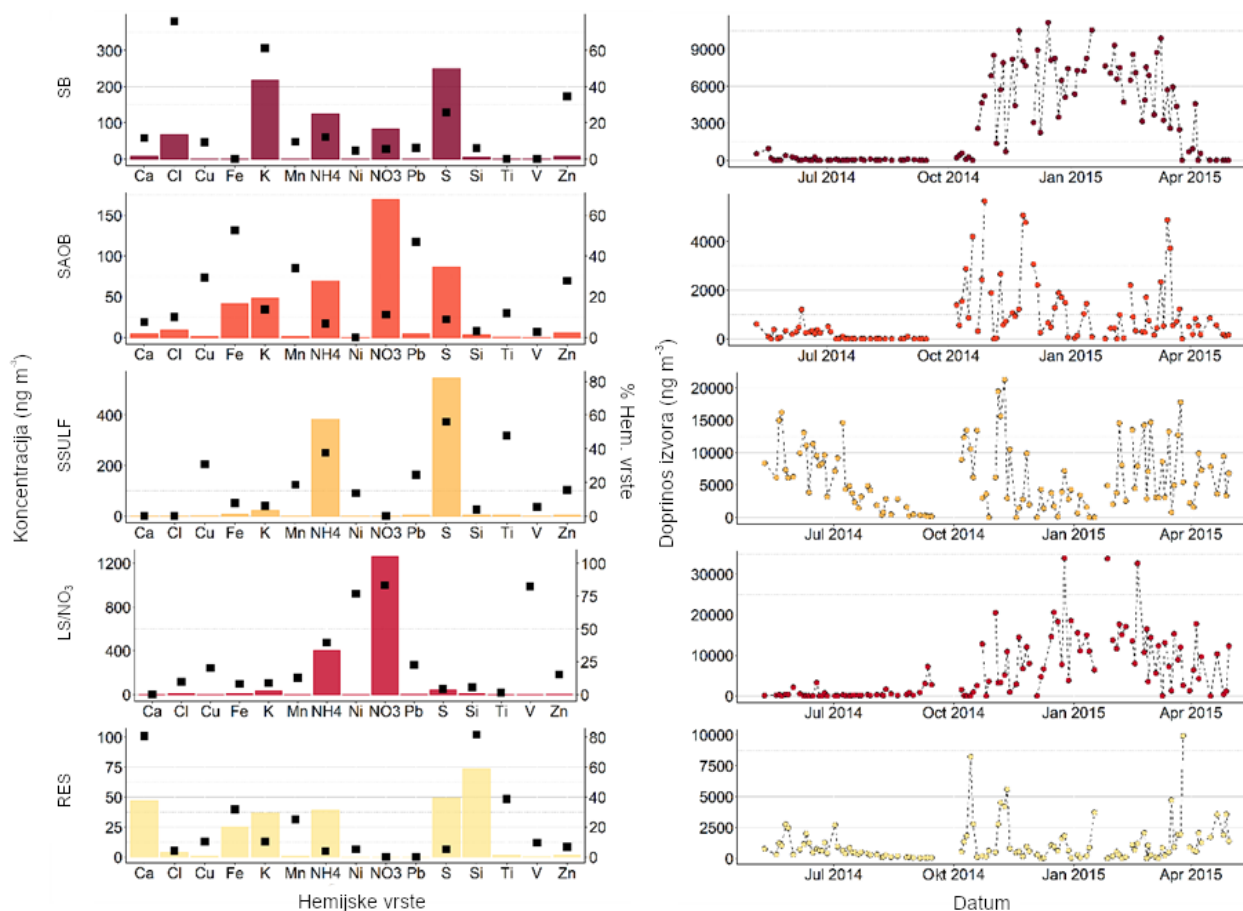
*samo za 5F rešenje

Hemijski profili i vremenske serije doprinosa modeliranih faktora, u daljem tekstu “izvora” zagađenja prikazani su na slici 4.3.1 (Todorović et al. 2020).

Prvi izvor identifikovan je kao sagorevanje biomase (SB). Hemijski profil ovog izvora karakterišu visoki procenti K i Cl i značajno prisustvo Zn i S. Visoko opterećenje kalijumom se, pored levoglukosana, najčešće koristi za identifikaciju sagorevanja biomase (Viana et al. 2013). U svežem dimu nalazi se u obliku KCl (Manousakas et al. 2017), dok se u transportovanim vazдушnim masama može naći u obliku K₂SO₄ (Viana et al. 2013; Manousakas et al. 2017). Sagorevanjem plastičnog otpada zajedno sa drvetom povećava se emisija Cl tako što se u dimu formiraju čestice koje sadrže i do 20 % Cl (Kostenidou et al. 2013). Značajno prisustvo Zn može poticati iz emisija prilikom sagorevanja farbanog i tretiranog drveta (Pacyna and Ottar 1989; Zhang et al. 2015; Zajac et al. 2018).

Drvo se koristi kao ogrevno sredstvo u velikom broju domaćinstava u beogradskom regionu, oko 21 % prema popisu iz 2011. godine (SO/RS 2013). U domaćinstvima širom Srbije ljudi spaljuju tretirano drvo, plastični otpad, pa čak i kamionske gume istovremeno sa regularnim gorivima poput drveta ili uglja. Na području Beograda postoji nekoliko neformalnih naselja u kojima je ova vrsta grejanja jedina opcija. Ovaj izvor takođe karakteriše značajna razlika

u koncentracijama između GS i NGS (Slika 4.3.2), pri čemu je srednji doprinos $PM_{2,5}$ frakciji aerosola tokom celog perioda uzorkovanja bio $3,0 \pm 0,1 \mu g m^{-3}$ (14,5 %).

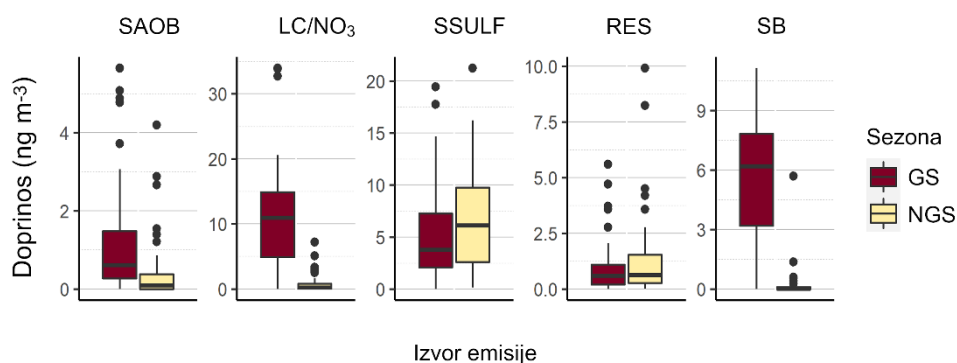


Slika 4.3.1 Hemijski profili (levo) i vremenske serije doprinosa (desno) dominantnih izvora zagađenja definisanih PMF EPA modelom

Najdominantniji elementi u drugom faktoru bili su Fe i Pb, a uočljivo je i značajno prisustvo Mn, Cu i Zn. Gvožđe i Zn zastupljeni su u izduvnim gasovima drumskih vozila pošto se koriste kao aditivi u uljima za podmazivanje motora (Morawska and (Jim) Zhang 2002). U sastavu ultra-fine frakcije suspendovanih čestica Cu, Fe i Zn takođe mogu poticati iz saobraćajnih emisija (Ntziachristos et al. 2007). Mn, Cu, Fe i Zn emituju se tokom abrazije kočnica, kvarčila i guma, a prisustvo olova u tragovima pronađeno je u izduvnim gasovima motornih vozila kao i u utegama za balansiranje točkova (Thorpe and Harrison 2008; Belis et al. 2013). Sa druge strane, značajan sadržaj Zn, Cu i Pb biva emitovan tokom sagorevanja uglja i visokotemperaturne obrade metala, pa uticaji emisija iz metalo-industrijskog kompleksa u regionu kao i manjih radionica prerade metala rasprostranjenih po gradu ne može biti u potpunosti isključen (Minguillon et al. 2007; Dai et al. 2015).

Pošto je uzorkovanje rađeno na periferiji velikog gradskog područja, ovaj faktor identifikovan je kao emisije iz saobraćaja (SAOB). Doprinosi SAOB bili su viši tokom GS, verovatno zbog nižeg sloja inverzije tokom GS koji ograničava vertikalno razblaženje emitovanog materijala (Manousakas et al. 2017). Zbog visine mernog mesta postoji mogućnost da je uticaj procesa resuspenzije bio minimalan. Ova pretpostavka potpomognuta je sezonskom razlikom dnevnih

varijacija masenih koncentracija $PM_{2.5}$ izmerenih na automatskoj monitoring stanici Zeleno Brdo (slika D-2, prilog D). Međutim, bez specifičnih markera kao što su elementni ugljenik ili neka organska jedinjenja (poput hopana i sterana), nedvosmislena identifikacija emisija iz saobraćaja kao i razdvajanje primarnih i sekundarnih doprinosa nisu mogući. Srednji doprinos SAOB bio je $0,8 \pm 0,1 \mu\text{g m}^{-3}$ (3,9 %).



Slika 4.3.2 „Box-plot“ grafici doprinosa modeliranih izvora zagađenja masenim koncentracijama $PM_{2.5}$ tokom GS i NGS

Treći faktor identifikovan je kao sekundarni sulfati (SSULF) zbog visokih udela S i NH_4^+ koji upućuju na njegovo sekundarno poreklo. Visok procenat Ti i prisustvo Cu i Pb ukazali su na to da primarni izvori ovih čestica mogu biti vezani za sagorevanje ulja u regionu (Rogula-koźłowska et al. 2016; Kursun Unver and Terzi 2018). Prema rezultatima nekoliko studija, formacija jona – podstaknuta povećanim koncentracijama gasova prekursora (SO_x i NO_x) emitovanih prilikom sagorevanja lignita u termo-elektranama i industrijskim zonama u regionu – utiče na koncentracije $PM_{2.5}$ u beogradskoj oblasti tokom cele godine (Popovic and Djordjevic 2008; Bartonova and Jovasevic-Stojanovic 2012; Đorđević et al. 2012; Nikezić et al. 2017).

Zbog vremena potrebnog za formiranje SO_4^{2-} jona, pored lokalnih uticaja postoji mogućnost uticaja prekograničnog transporta vazdušnih masa (Seinfeld and Pandis 2016). Viši doprinosi tokom NGS (Mann-Whitney U test, $p=0.02$) u skladu su sa rezultatima prethodnih studija u Evropi i posledica su brže fotooksidacije SO_2 uslovljene jačim fluksom ultraljubičastog zračenja tokom toplijeg dela godine (Menegoz and Dombrowski-Etchevers 2009; Belis et al. 2013). Viši doprinosi SSULF tokom NGS nisu oprečni višim koncentracijama S, SO_4^{2-} i NH_4^+ tokom GS pošto je oko 30 % S zastupljeno u SB faktoru i oko 16 % NH_4^+ u LS/ NO_3 faktoru. Srednji doprinos SSULF masenim koncentracijama $PM_{2.5}$ tokom perioda uzorkovanja bio je $6,0 \pm 0,2 \mu\text{g m}^{-3}$ (28,8 %).

Trend smanjenja doprinosa SSULF primetan je počevši od maja pa sve do početka oktobra 2014. godine, dok su nagli pad i najniže vrednosti vezane za kraj jula i avgust iste godine (Slika 4.3.1, desno). Uzrok tome mogu biti ekstremno visoke količine padavina tokom maja, jula i septembra 2014. godine pošto mokra depozicija predstavlja jedan od glavnih načina uklanjanja SO_4^{2-} jona iz atmosfere (Menegoz and Dombrowski-Etchevers 2009). Poplave koje su usledile nakon ekstremnih padavina ugrozile su rad najvećih termoelektrana i rudnika lignita u Srbiji. Termoelektrane, koje predstavljaju glavni izvor SO_2 u regionu (Belis et al.

2017), ili su bile isključene ili su radile sa minimalnim kapacitetom do decembra 2014. godine zbog nedostatka lignita iz lokalnih rudnika (EC 2014). Interesantna je činjenica da se nagli pad doprinosa SSULF krajem jula poklapa sa poplavama u rudnicima u Drmnu i privremenim prestankom rada termoelektrane „Kostolac“. Porast doprinosa početkom oktobra najverovatnije je posledica povećanog sagorevanja goriva sa visokim sadržajem sumpora u domaćinstvima u Srbiji i šire (SO/RS 2013).

Četvrti faktor je identifikovan kao smeša primarnih čestica poreklom iz sagorevanja teških gorivnih ulja i sekundarnog amonijum-nitrata (LS/NO₃) zbog visokih udela Ni, V, NO₃⁻ i umerenog prisustva NH₄⁺ jona. Prema Belis et al (2013), amonijum-nitrat u urbanim sredinama najvećim delom potiče iz saobraćaja, pri čemu nitrati nastaju konverzijom NO_x iz izduvnih gasova, dok prisustvo katalizatora u vozilima povećava emisiju NH₃.

Nikl i V su tipični markeri za identifikaciju sagorevanja mazuta (Barwise 1990). U Beogradskim toplanama, mazut se koristi u fazi paljenja na početku GS i kao pomoćno gorivo tokom najhladnijih dana, tj. u situacijama velike potražnje toplotne energije (MME/RS 2016). Koristi se i u industrijskim pećima i individualnim kotlarnicama širom grada (SO/RS 2013; BE 2014). Uočljive su sezonske razlike u doprinosima ovog faktora, kao i epizode visokih koncentracija na početku GS i tokom najhladnijih perioda kada je potreba za toplotnom energijom veća od prosečne (PKV 2016). Korelacija doprinosa LS/NO₃ sa stepenom zahlađenja tokom GS bila je 0.7.

Koncentracije NH₄NO₃ takođe zavise od stepena zahlađenja, pošto formiranje NH₄NO₃ tokom GS podstiče kombinacija dve stvari: (1) veća dostupnost gasnih prekursora NO_x i NH₃ u odnosu na NGS – posledica pojačanog saobraćaja, grejanja individualnih domaćinstava i emisija iz gradskih toplana, i (2) brza reakcija između NH₃ i HNO₃ u gasnoj fazi pri niskoj temperaturi i visokoj vlažnosti vazduha (Seinfeld and Pandis 2016). Iz ovog razloga, postoji mogućnost da PMF model nije mogao da razdvoji doprinose sagorevanja mazuta i NH₄NO₃ pošto njihove koncentracije na sličan način variraju sa promenama temperature i relativne vlažnosti vazduha. Srednji doprinos LS/NO₃ masenim koncentracijama PM_{2,5} tokom ispitivanog perioda bio je 6,2 ± 0,2 µg m⁻³ (29,7 %).

Peti faktor karakteriše visok udeo Si i Ca i srednji udeli Ti, Fe, i Mn i identifikovan je kao resuspenzija mineralne prašine (RES). Visoko opterećenje profila elementima poput Si, Ca, Ti, Fe i Mn može se objasniti uticajem resuspenzije zemljišta, drumske prašine i prašine nastale tokom građevinskih radova, ali isto tako i uticajem emisija iz industrijskih procesa poput sagorevanja uglja (Belis et al. 2013; Amato et al. 2014). Doprinos Saharskog peska atmosferskim koncentracijama ovih elemenata takođe nije neuobičajen na ispitivanom prostoru (Bessagnet et al. 2008; Perrone et al. 2018).

Razlika između doprinosa ovog faktora tokom GS i NGS bila je manje izražena nego što je očekivano (slika 4.3.2) – očekivan je znatno veći doprinos tokom NGS – najverovatnije zbog ekstremnih padavina koje su minimizirale uticaj procesa resuspenzije tokom tri meseca NGS. Srednji doprinos RES masenim koncentracijama PM_{2,5} tokom ispitivanog perioda bio je 1,1 µg m⁻³ ± 0,1 µg m⁻³ (5,4 %).

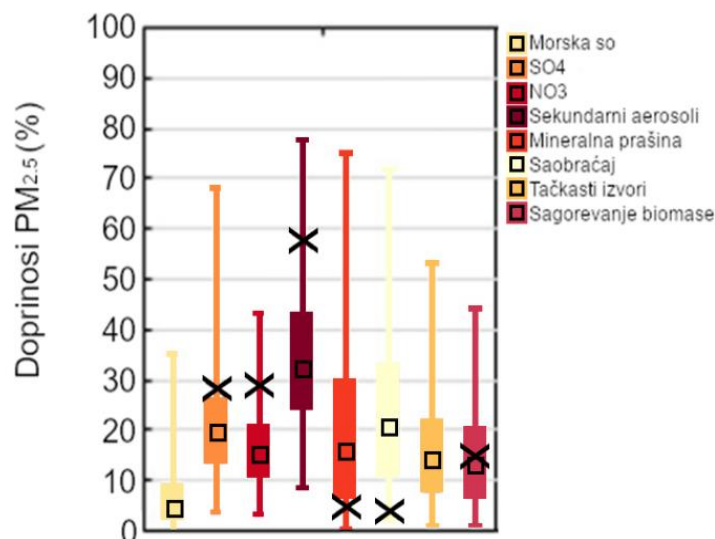
Najveći relativni doprinos masenim koncentracijama PM_{2,5} u Beogradu tokom mernog perioda imali su sekundarni neorganski aerosoli – sekundarni nitrati i sulfati – u kombinaciji sa primarnim emisijama iz lokalnog sagorevanja fosilnih goriva, dok je relativni doprinos emisija sagorevanja biomase bio znatno niži. U poređenju sa rezultatima receptorskih studija u Evropi, revidiranim u okviru Belis et al (2013), relativni doprinosi sekundarnih nitrata i sulfata u Beogradu bili su viši, a saobraćaja i mineralne prašine niži nego u većini evropskih gradova (slika 4.3.3). Ovo se delom može objasniti time što uzorkivač nije bio smešten u centru grada kao i time da su najčešći vetrovi na mernom mestu bili iz smera semi-ruralnih a ne iz najgušće naseljenih urbanih oblasti. Doprinos sagorevanja biomase bio je blizak medijani zabeleženoj u Belis et al (2013).

U tabeli 4.3.3 prikazani su rezultati SA studija PM_{2,5} čestica urađenih nakon 2013. godine. Relativan doprinos sekundarnih nitrata u Beogradu sličan je onom u Milanu i Krakovu, dok je značajno veći od vrednosti zabeleženih u gradovima južne Evrope. To bi se delom moglo objasniti višim temperaturama, nižom relativnom vlažnošću vazduha i ne tako čestim temperaturnim inverzijama tokom GS u južnim oblastima. Udeo sekundarnih sulfata sličan je vrednostima zabeleženim u Atini, Firenci i Barseloni. Relativno visok udeo SSULF ukazuje na pojačano sagorevanje sumporom bogatih goriva u regionu pri čemu u Atini i Barseloni pored kopnene postoji i emisija iz morskog saobraćaja (Amato et al. 2015). Udeo emisija iz drumskog saobraćaja manji je nego u većini gradova, najverovatnije zbog pozicije uzorkivača i ruže vetrova na mernom mestu, mada su udeli poreklom iz resuspenzije PM_{2,5} sa saobraćajnica u gradovima južne Evrope uporedivi. Neidentifikovana PM masa (NPM) u ovoj disertaciji bila je veća zbog nemogućnosti kvantifikacije organskog i neorganskog ugljenika (OC i EC). Prema Belis et al (2013), OC u PM_{2,5} u urbanim sredinama u Evropi potiče najvećim delom iz sekundarnih organskih aerosola (~ 40 %), sagorevanja biomase (~ 30 %), i sagorevanja fosilnih goriva (~ 15%). Koncentracije OC u Beogradu su oko četiri puta veće, a sadržaj SOC oko pet puta veći tokom GS nego tokom NGS, pa postoji mogućnost da se deo neidentifikovane mase PM_{2,5} može pripisati postojanju SOC koje nije bilo moguće odrediti u okviru disertacije (Jovanović et al. 2020). Ovu pretpostavku podržavaju znatno više koncentracije NPM zabeležene tokom GS. Apsolutni doprinosi svakog od definisanih izvora emisije u prikazanim studijama razlikuju se pošto koncentracije PM_{2,5} na teritoriji Evrope značajno variraju.

Tabela 4.3.3 Relativni doprinosi definisanih izvora u Beogradu i evropskim gradovima (preuzeti iz studija posle 2013. godine)

Faktor	Beograd ¹	Krakov ²	Atina ³	Firenca ³	Barselona ³	Milano ³	Budimpešta ⁴	Zagreb ⁴	Istočna Evropa ⁵
BB	14,5	15,6	11	21	-	18	24+12	28	32 ^e
Traffic	3,9	8,3	15+5 ^b	18+2 ^b	20+1 ^b	6+9 ^b	19	21	19
RC/SS	28,8	19,3	33	29	37	19 ^d	-	-	-
LC/NO ₃	29,7	22,9+17,1 ^g	7+6 ^c	6+14 ^c	5+13 ^c	28	-	-	-
Soil	5,4	2,5	6+5 ^a	1+2	0+7	5	23	7	14
NPM*	17,8	14,3	11	5	5	9	-	-	16

*NPM; ^aSsharska+lokalna prašina; ^bIzduvni gasovi + resuspenzija sa druma; ^cSagorevanje teških ulja+Nitrati; ^dSagorevanje teških ulja+Sulfati; ^eSagorevanje u domaćinstvima; ^fTačkasti izvor+Nitrati; ^gSagorevanje fosilnih goriva+Nitrati; ¹Ova studija, ²Samek et al. (2017); ³Amato et al. (2015); ⁴Perrone et al. (2018); ⁵Karagulian et al. (2015); ⁶Belis et al. (2013)



Slika 4.3.3 Box-plot grafici doprinosa dobijenih alociranjem izvora emisije $PM_{2.5}$ receptorskim modelima u urbanim sredinama u Evropi do 2012. godine (preuzeto iz Belis et al (2013)) u odnosu na doprinose u Beogradu 2014-2015. godine

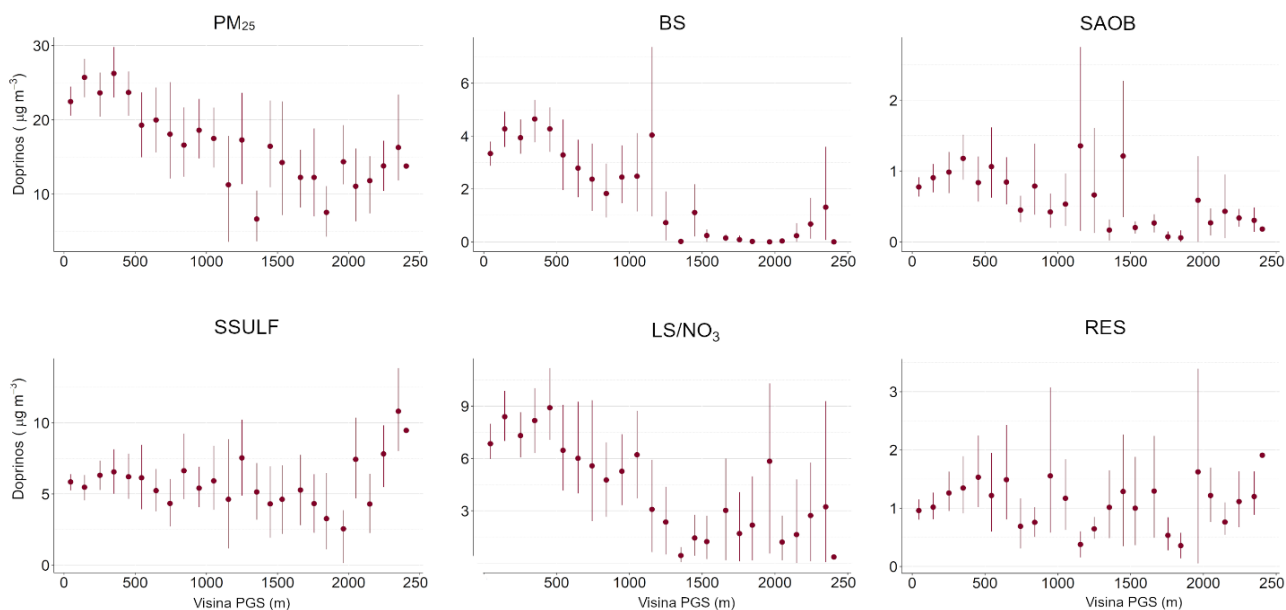
4.4 Zavisnost doprinosa identifikovanih izvora emisije od visine PGS

Zavisnost doprinosa izvora $PM_{2.5}$ od visine PGS – u obliku srednjih vrednosti doprinosa za svaki visinski interval od 100 m – prikazana je na slici 4.4.1. Intervali sigurnosti (95 % IS) srednjih vrednosti računati su pomoću *bootstrap* metoda (Carslaw and Ropkins 2012).

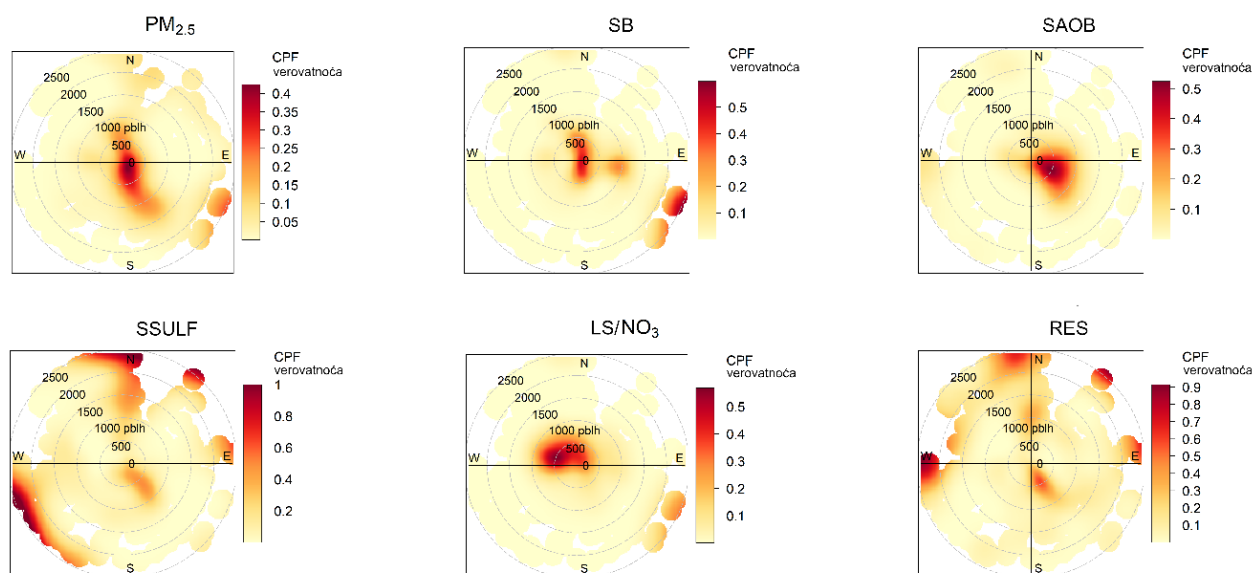
Uočljivo je da se najviše koncentracije $PM_{2.5}$, SB, i LS/ NO_3 javljaju uglavnom pri niskom PGS (< 500 m), tj. pri uslovima koji sprečavaju vertikalnu difuziju zagađujućih supstanci i utiču povoljno na njihovu akumulaciju. Visoke koncentracije zagađujućih supstanci pri niskom PGS uglavnom upućuju na dominantan uticaj lokalnih izvora ili, u slučaju sekundarnih jona, na lokalnu formaciju (Squizzato et al. 2017). Ovakvo ponašanje manje je izraženo u slučaju SAOB i RES, a u slučaju SSULF skoro uopšte. CBPF analiza asocirala je visoke doprinose SSULF i RES za severne i jugozapadne vazdušne mase pri visinama PGS iznad 2000 m, dok su verovatnoće na jugoistoku uvećane za PGS ispod 1000 m (slika 4.4.2.). U slučaju SAOB, verovatnoće visokih doprinosa najveće su na jugoistoku pri visinama PGS oko 500 m sugerišući da uticaj prekograničnog transporta nije značajan kontributor.

4.5 Rezultati ispitivanja prostorne raspodele izvora emisije na lokalnoj skali

Prostorna raspodela potencijalnih izvora emisije ispitana je analizom doprinosa definisanih faktora u zavisnosti od brzine i pravca vetra na receptorskom mestu. Pošto pored



Slika 4.4.1 Zavisnost doprinosa izvora PM_{2,5} frakcije aerosola od visine planetarnog graničnog sloja



Slika 4.4.2 CBPF_{Δθ×Δh} grafici ili verovatnoće da su doprinosi izvora i masene koncentracije PM_{2,5} bili veći od 70-og percentila pri određenoj visini PGS i pravcu vetra u periodu maj 2014 – maj 2015. godine

karakterističnih hemijskih profila pojedini izvori emisije imaju karakteristične diurnalne profile, urađene su dve vrste CBPF analize – sa brzinom vetra i vremenom kao trećom promenljivom. Za ispitivanje diurnalnih profila korišćeni su podaci satne rezolucije izmereni u okviru državne mreže za praćenje kvaliteta vazduha.

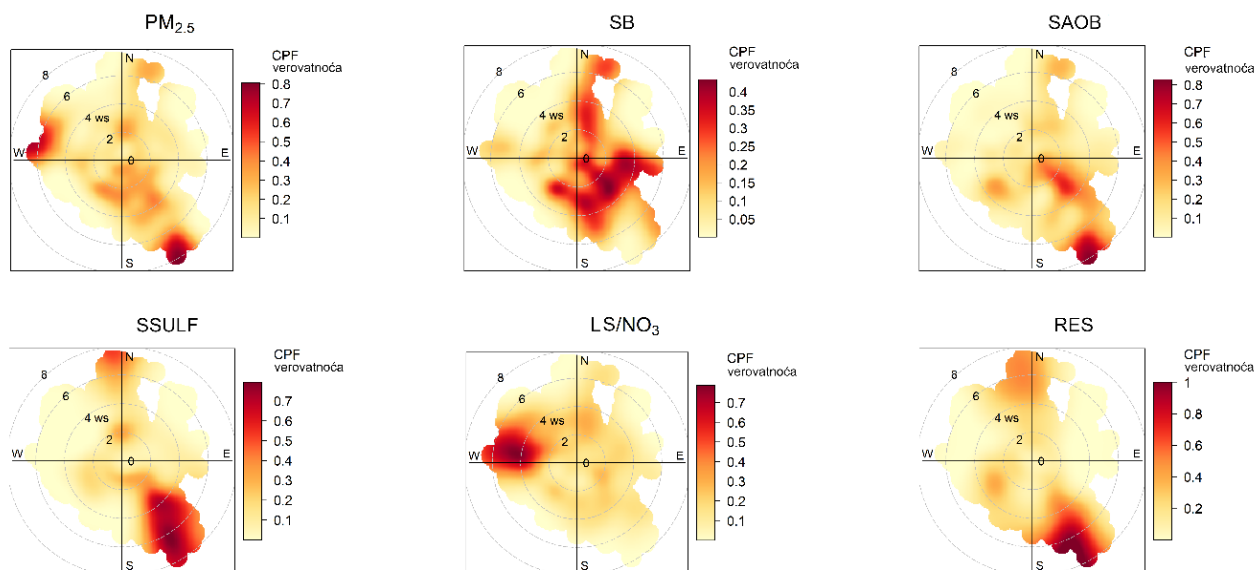
4.5.1 Zavisnost masenih koncentracija PM_{2,5} i doprinosa identifikovanih izvora emisije od brzine i pravca vetra

Modelirani CBPF_{Δθ×Δu} grafici koji prikazuju verovatnoću da su doprinosi izvora (ili masena

koncentracija $PM_{2,5}$) veći od 70-og percentila pri određenoj brzini i pravcu vetra dati su na slici 4.5.1.1.

Najveće verovatnoće visokih doprinosa SB vezane su za jugoistočne, jugozapadne i severne vetrove čije su brzine bile u intervalu 2 - 4 $m s^{-1}$. Definisanost oblasti visoke verovatnoće i činjenica da su najvećim delom vezane za visine PGS ispod 500 m upućuju na zaključak da su izvori najvećim delom lokalnog karaktera. Jugoistočno od mernog mesta nalaze se naselja suburbanog i semi-ruralnog tipa koja koriste drvo za ogrev u između 60 i 70 % domaćinstava (SO/RS 2013).

Što se drugog faktora tiče, najveće verovatnoće vezane su za jugoistočne vetrove brzine iznad 6 $m s^{-1}$, a uočljivi su i manje verovatni doprinosi iz istog smera pri brzinama manjim od 4 $m s^{-1}$. Primetan je i slab uticaj iz jugozapadnog smera. Visoke verovatnoće povezane sa visokim brzinama jugoistočnog vetra mogu ukazivati na industrijsko poreklo ovog faktora - industrija čelika nalazi se oko 50 km u jugoistočnom smeru – ali i poreklo iz resuspenzije u saobraćaju ne može biti isključeno (Belis et al. 2013). Nakon uklanjanja ćelija ($\Delta\theta \times \Delta u$) čija se vrednost zasniva na samo jednom zabeleženom merenju ($n_{\Delta\theta, \Delta u} = 1$), impakt jugozapadnog izvora na $CBPF_{\Delta\theta \times \Delta u}$ mapi postao je naglašeniji, kao i impakt lokalnog izvora na jugoistoku (slika E-1, prilog E). Okretnica autobusa Gradskog Saobraćajnog Preduzeća nalazi se oko 300 m jugozapadno od mernog mesta, dok je deonica autoputa E75 koja prolazi kroz Beograd udaljena oko 1 km u istom smeru. Lokalni doprinos sa jugoistoka može biti posledica emisija iz metaloprerađivačke radionice ili emisija prilikom kočenja vozila na nekoj od lokacija (raskrsnica, garaža, itd.) u tom smeru.



Slika 4.5.1.1 $CBPF_{\Delta\theta \times \Delta u}$ grafici ili verovatnoće da su doprinosi izvora i masene koncentracije $PM_{2,5}$ bili veći od 70-og percentila pri određenoj brzini i pravcu vetra u periodu maj 2014 – maj 2015. godine

Sekundarni sulfati pokazali su porast verovatnoće sa porastom brzine vetra iz pravca jugoistoka, dok su nešto niže verovatnoće bile vezane za velike brzine severnih vetrova. Velike izvore emisije SO_x , čiji doprinos formiranju SO_4^{2-} jona u regionu može biti značajan, predstavljaju termoelektrane koje se nalaze oko 50 km i 80 km jugoistočno od receptorskog

mesta. Interesatno je da su doprinosi iz ovog smera vezani za visinu PGS < 1000 m (slika 4.4.2). Sa druge strane, oko 50 km jugozapadno od receptorskog mesta nalazi se jedna od najvećih termoelektrana na Balkanu na čiji uticaj potencijalno ukazuju visoke $CPF_{\Delta\theta \times \Delta h}$ vrednosti na jugozapadu pri visinama PGS > 2000 m. Njen uticaj na $CBPF_{\Delta\theta \times \Delta h}$ graficima nije vidljiv, najverovatnije zbog malih frekvencija vetra iz tog smera (Slika 3.1.3.2). Potencijalni kontributori SO_x su i oko 16 % domaćinstava u beogradskom regionu koji koriste uglj kao grevno sredstvo (SO/RS 2013).

Porast verovatnoće sa porastom brzine je zabeležen i u slučaju LS/ NO_3 pri vetrovima iz pravca zapada-severozapada gde se nalaze najgušće naseljene gradske zone, kao i najveća gradska toplana. Nekoliko manjih grejnih kotlova koji koriste isključivo mazut kao gorivo takođe se nalaze u ovim delovima grada. Pored direktne emisije iz toplana i grejnih kotlova prilikom sagorevanja mazuta i drugih gorivnih ulja, potencijalni kontributori iz ovog smera su i nitrati nastali konverzijom NO_x prekursora – emitovanog u saobraćaju i iz toplana i kotlarnica – zbog procesa akumulacije u samom gradu (Masiol et al. 2015).

Najveće verovatnoće za RES javljaju se sa jugoistočnim vetrom pri brzinama većim od 4 m s^{-1} , dok je manja verovatnoća asocirana sa severnim vetrovima. U kombinaciji sa analizom $CBPF_{\Delta\theta \times \Delta h}$ mape, može se zaključiti da doprinosi sa severa odražavaju uticaj transportovanih vazdušnih masa koje mogu sadržati resuspendovanu prašinu iz sušnih područja i poljoprivrednih i ogoljenih zemljišta (Belis et al. 2019b), dok jugoistočni doprinosi najvećim delom potiču iz regiona.

Prikazani rezultati sugerišu da je dominantno poreklo SB, LS/ NO_3 i SAOB lokalno, dok regionalni i prekogranični transport mogu imati značajan uticaj na doprinose SSULF i RES.

4.5.2 Zavisnost masenih koncentracija satne rezolucije PM_{10} , $PM_{2,5}$, NO, NO_2 i SO_2 od brzine i pravca vetra

Varijacije masenih koncentracija PM_{10} , $PM_{2,5}$, NO, NO_2 i SO_2 ispitane su tokom dva vremenska perioda. Prvi je obuhvatio period uzorkovanja 24h-depozita $PM_{2,5}$ tokom 2014. i 2015. godine, dok je drugi proširen na četiri godine (2013-2016.) kako bi se unapredila statistička robusnost rezultata. U oba slučaja periodi su podeljeni na dve sezone, GS i NGS, pošto su tokom GS masene koncentracije $PM_{2,5}$ daleko veće i može doći do ekraniranja izvora emisije aktivnih samo tokom NGS. Urađena je i polarna klaster analiza masenih koncentracija $PM_{2,5}$ satne rezolucije. Klasteri definisani pomoću četvorogodišnje baze podataka (2013-2016. godine) pridruženi su doprinosima faktora definisanih PMF modelom uz pretpostavku da ispitivanje asocijacije između klastera i doprinosa može dati detaljniji uvid u prirodu izvora emisije.

Polarna klaster analiza koncentracija $PM_{2,5}$ definisala je sedam klastera tokom obe sezone, a rezultati su prikazani na slici 4.5.2.1 i u tabelama u prilogu F. Rezultati su ukazali da su tokom GS najveći doprinos imali lokalni izvori emisije (klaster 5, 46,7 %), pri čemu se pod lokalnim izvorima podrazumevaju izvori udaljeni vazdušnom linijom do 5 km od mernog mesta. Lokalni izvori emisije asocirani su sa najvišim srednjim koncentracijama PM_{10} , $PM_{2,5}$, NO, NO_2 i SO_2 što je uočljivo i na $CBPF$ mapama NO_2 i SO_2 tokom GS, slike 4.5.2.2 i 4.5.2.3 Visoki doprinosi BB, TRAFF, RS/SS i LS/ NO_3 takođe su pridruženi ovom klasteru.

Pored difuznih emisija u okolini mernog mesta – najvećim delom individualnih ložišta koje koriste drvo i ugalj – CBPF $_{\Delta\theta\times\Delta u}$ analiza PM_{2,5} u okviru ovog klastera izdvaja dva izvora emisije, jedan na jugozapadu i jedan na severoistoku. Potencijalni kandidati u jugozapadnom smeru su nekoliko gradskih toplana kapaciteta preko 50 MW koje rade tokom cele godine, ali i okretnica autobusa koja je udaljena oko 400 m od mernog mesta. Tačkasti izvor (eng. „point source“) u istom smeru uočljiv je i u slučaju NO₂, dok su doprinosi SO₂ visoki ali „razmazani“ što ukazuje na nedefinisane uticaje više izvora. S obzirom na to da gradski autobusi koriste dizel i da emisije SO₂ iz saobraćaja nisu zanemarljive, nije moguće sa sigurnošću tvrditi prirodu ovog izvora. Uticaj emisija iz saobraćaja uočljiv je i u slučaju dnevnih varijacija PM_{2,5} u jugozapadnom smeru (Slika 4.5.2.1) što nije iznenađujuće pošto auto-put E75 prolazi u pravcu zapad-jug na oko 1.2 km od mernog mesta. Pošto zavisnost emisija iz saobraćaja od brzine i pravca vetra nije „tačkaste“ prirode, pretpostavka je da su iz ovog smera uticaji izvora različite prirode izmešani (Uria-tellaetxe and Carslaw 2014).

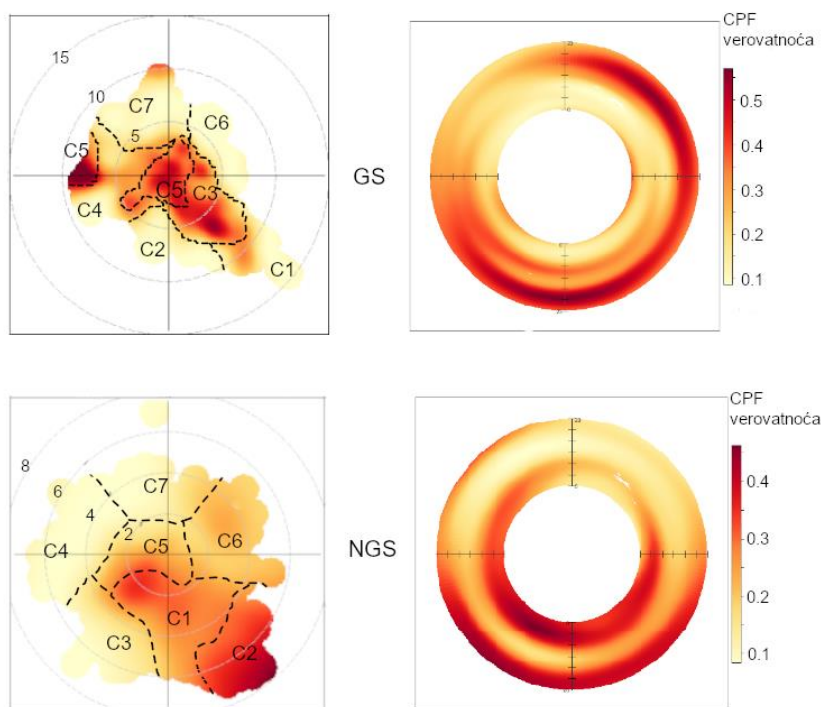
Položaj potencijalnog izvora na severoistoku ukazuje na toplanu u Višnjičkoj Banji (kapacitet 24,8 MW) koja kao pogonsko gorivo koristi isključivo mazut (BE 2014). Visoke verovatnoće na zapadu pri brzinama vetra pridružene ovom klasteru posledica su epizodnih događaja.

U okviru trećeg klastera (učestalost 23%), CPF $_{\Delta\theta\times\Delta u}$ verovatnoće ukazuju na uticaj individualnog ložišta ili kotlarnice na jugoistoku. Pretpostavka da je u pitanju ložište zasnovana je na činjenici da su koncentracije SO₂ i doprinosi SSULF u okviru ovog klastera visoki, kao i da CPF $_{\Delta\theta\times\Delta u}$ verovatnoće za SO₂ tokom GS ukazuju na postojanje izvora lokalne prirode u istom smeru (slika 4.5.2.2). Treba naglasiti da je najverovatnije u pitanju kotlarnica koja za ogrev koristi gorivo sa visokim udelom sumpora (ugalj ili mazut). Zbog vremena potrebnog za konverziju SO₂ u SO₄²⁻, visoki doprinosi SSULF nisu isključivo vezani za ovaj izvor, ali postoji mogućnost da deo emitovanog SO₂ prelazi u SO₄²⁻ i stiže na mesto receptora u obliku sekundarnih aerosola. Položaj „tačkastog izvora“ na istoku – uočljivog i na CBPF $_{\Delta\theta\times\Delta u}$ mapi za SO₂ – upućuje na TO „Mirijevo“, ali ni uticaj neke od lokalnih kotlarnica ne može biti u potpunosti isključen.

Četvrti klaster predstavlja uticaje iz gusto naseljenih urbanih područja Beograda i karakterišu ga najveći doprinosi LS/NO₃ i visoke koncentracije NO_x.

Obrasci karakteristični za uticaj emisija iz saobraćaja – tzv. saobraćajni pikovi u 9h i 18h – uočljivi su u dnevnim varijacijama (CBPF $_{\Delta\theta\times\Delta t}$) masenih koncentracija PM_{2,5} tokom GS iz tri smera, jugozapad-jug-jugoistok (slika 4.5.2.1). Prisutni su i u slučaju SO₂, dok je u slučaju NO₂ verovatnoća pojave pikova najveća iz jugozapadnog smera. Ovakvi obrasci ponašanja sugerišu da saobraćajnicu na jugozapadu karakteriše veći promet vozila, a na jugoistoku veće prisustvo teretnih i/ili drugih vozila sa pogonom na dizel.

Na slici 4.5.2.4. prikazane su CBPF $_{\Delta\theta\times\Delta u}$ mapa doprinosa SAOB i CBPF $_{\Delta\theta\times\Delta t}$ mapa masenih koncentracija PM_{2,5} satne rezolucije. SAOB je faktor definisan PMF modelom koji nije bilo moguće nedvosmisleno identifikovati samo na osnovu elemenata indikatora. Postojanje

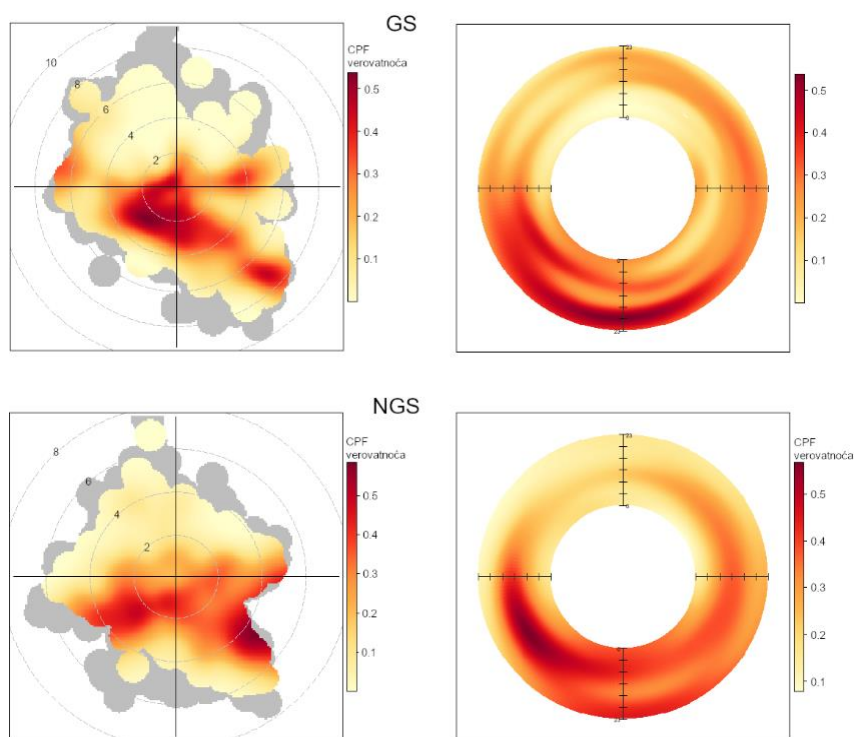


Slika 4.5.2.1 Zavisnost masenih koncentracija $PM_{2,5}$ iznad 70-og percentila od brzine i pravca vetra ($CBPF_{\Delta\theta \times \Delta u}$) i zavisnost njihovih dnevnih varijacija od pravca vetra ($CBPF_{\Delta\theta \times \Delta t}$)

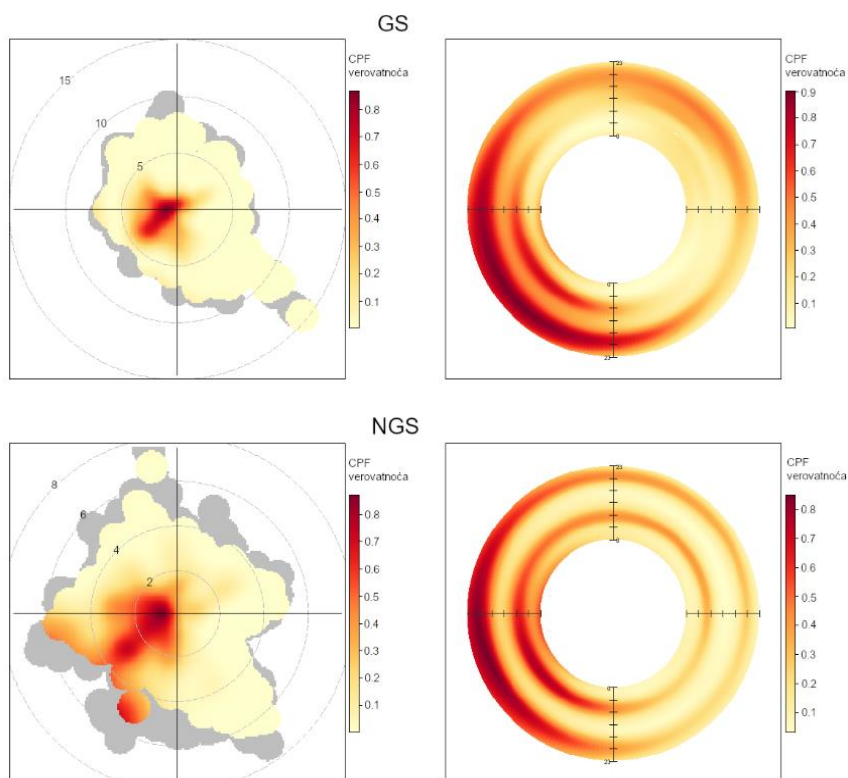
saobraćajnih pikova u smerovima visokih vrednosti $CPF_{\Delta\theta \times \Delta u}$ (SAOB) dalje potvrđuje naznačeno poreklo ovog faktora.

Klaster analiza tokom NGS ukazala je da su lokalni uticaji naješći (klaster 5, 43,7 %), ali za razliku od GS ne i najjači kada su u pitanju koncentracije $PM_{2,5}$. Uticaj saobraćaja tokom NGS, iako verovatno postoji, nije uočljiv, tj. karakteristični lokalni maksimumi u 9h i 18 h nisu vidljivi u dnevnim varijacijama $PM_{2,5}$ koncentracija. Lokalni maksimumi prisutni su u diurnalnim varijacijama NO_2 tokom obe sezone, sugerišući da $PM_{2,5}$ tokom GS potiču iz abrazije metalnih delova vozila i guma. Sa druge strane, mogućnost da $PM_{2,5}$ potiču i iz izduvnih gasova ne može biti isključena zato što njihov uticaj tokom GS može biti uočljiv zbog smanjenog vertikalnog razblaženja, dok tokom NGS postaje zanemarljiv (Manousakas et al. 2017). Doprinos lokalnih izvora tokom NGS dominantan je u slučaju NO_x .

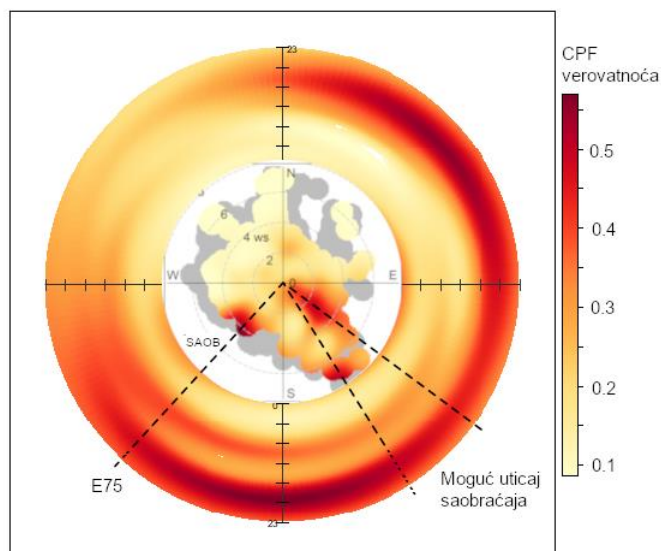
Vrednosti $CPF_{\Delta\theta \times \Delta u}$ za $PM_{2,5}$ ukazale su na dve potencijalne oblasti sa visokim doprinosima. Jedna se nalazi na jugozapadu, lokalnog je karaktera (klaster 1, 32,5 %) i povezana je sa najvećim srednjim vrednostima SO_2 i NO_x . Postavlja se pitanje da li je u pitanju isti izvor (ili izvori) kao tokom GS iako su visoke CPF vrednosti asocirane sa manjim brzinama vetra. Nekoliko toplana koje rade i tokom NGS nalaze se u tom smeru, ali uticaj okretnice autobusa GSP-a i dalje ne može biti isključen. Druga oblast pripada drugom klasteru (3,1%) i povezana je sa najvišim srednjim koncentracijama $PM_{2,5}$, SO_2 i SS, kao i sa najnižim koncentracijama NO_x što ukazuje na emisije iz sagorevanja fosilnih goriva bogatih sumporom. Potencijalni kandidat je termoelektrana „Kostolac“ udaljena oko 50 km jugoistočno mesta receptora.



Slika 4.5.2.2 Zavisnost masenih koncentracija SO_2 iznad 70-og percentila od brzine i pravca vetra ($CBPF_{\Delta\theta \times \Delta u}$) i zavisnost njihovih dnevnih varijacija od pravca vetra ($CBPF_{\Delta\theta \times \Delta t}$)



Slika 4.5.2.3 Zavisnost masenih koncentracija NO_2 iznad 70-og percentila od brzine i pravca vetra ($CBPF_{\Delta\theta \times \Delta u}$) i zavisnost njihovih dnevnih varijacija od pravca vetra ($CBPF_{\Delta\theta \times \Delta t}$)



Slika 4.5.2.4 Uporedni prikaz $CBPF_{\Delta\theta \times \Delta u}$ (SAOB) i $CBPF_{\Delta\theta \times \Delta t}(PM_{2,5})$. $CBPF_{\Delta\theta \times \Delta u}$ (SAOB) predstavlja zavisnost doprinosa SAOB od brzine i pravca vetra, a $CBPF_{\Delta\theta \times \Delta t}(PM_{2,5})$ zavisnost dnevnih varijacija masenih koncentracija $PM_{2,5}$ od pravca vetra

4.6 Rezultati ispitivanja prostorne raspodele izvora emisije na regionalnoj i prekograničnoj skali

Atmosferska cirkulacija na regionalnoj i prekograničnoj skali ispitana je pomoću klaster analize 96-h HYSPLIT trajektorija unazad, dok su primenom receptorskih modela PSCF i CWT identifikovane geografske oblasti u kojima se mogu nalaziti značajni prekogranični izvori emisije. Pošto tumačenje PSCF i CWT mapa nije jednoznačno, tj. visoke verovatnoće i CWT koncentracije ne znače uvek da su jaki izvori emisije prisutni baš u toj oblasti, dobijene mape ispitivane su paralelno sa postojećim emisionim mapama odgovarajućih zagađujućih supstanci.

Odabrana početna visina modeliranih trajektorija bila je 100 m zbog čestine niskog PGS tokom perioda uzorkovanja (Masiol et al. 2015; Liu et al. 2017; Squizzato et al. 2017). Visina PGS iznad mesta receptora preuzeta je iz NOAA ARL GDAS1 baze podataka pri čemu je oko 30 % zabeleženih podataka bilo niže od 100 m (slika 3.1.3.1). Iako postoji određen stepen vertikalnog mešanja vazдушnih masa iznad i ispod PGS, ako se ne uzme u obzir 30 % vremena gde je verovatnoća mešanja daleko manja, postoji mogućnost gubitka uvida u emisije u regionu čiji je uticaj karakterističan za ovaj period.

Uticaj orografskih smetnji na prikazane rezultate zbog niske početne visine ispitan je dodatnim TCA, PSCF i CWT analizama 96-h trajektorija unazad sa početnom visinom 500 m. Rezultati su prikazani u prilogu G, slike G-1 do G-4, a uočene razlike uključene u dalju diskusiju.

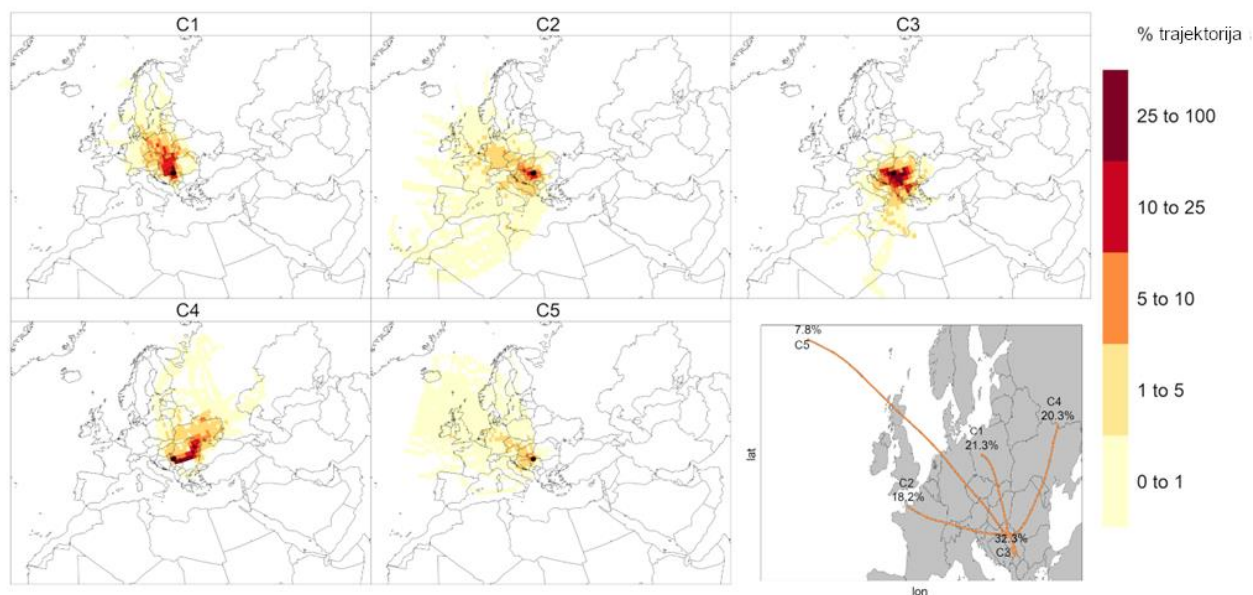
Optimalan broj klastera određen je na osnovu ispitivanja promene ukupne prostorne varijanse sa brojem modeliranih klastera pomoću HYSPLIT modela (slika G-5, prilog G) (Belis et al. 2014). Učestalost i srednje putanje klastera, kao i frekvencione mape trajektorija svakog od njih (u daljem tekstu „frekvencije trajektorija“) prikazani su na slici 4.6.1. Srednje masene koncentracije $PM_{2,5}$ i srednji doprinosi izvora vezanih za svaki klaster (uz 95 % interval pouzdanosti određen *bootstrap* metodom) prikazani su na slici 4.6.2.

Na slici 4.6.1. vidi se da je u okviru prvog klastera uključeno 21,3 % trajektorija koje su najčešće prelazile iznad Poljske, Slovačke i Mađarske. Klaster 2, čestine 18,2 %, obuhvatio je trajektorije koje su najvećim delom dolazile iz Zapadne Evrope, prelazeći preko Centralne Evrope, Italije i Zapadnog Balkana. Klaster 3, sa 32,3 % trajektorija, bio je najčešći obuhvatajući uglavnom vazdušne mase koje su cirkulisale iznad Srbije i Balkanskog poluostrva. U okviru četvrtog klastera, čestine 20,3 %, uključene su trajektorije poreklom iz istočne Evrope sa najfrekventnijim prelascima iznad južne Rumunije, Moldavije i Ukrajine. Peti klaster, čestine 7,8 %, obuhvata brze vazdušne mase koje su preko severozapadne Evrope do receptorskog mesta stizale iz oblasti iznad Atlantskog okeana.

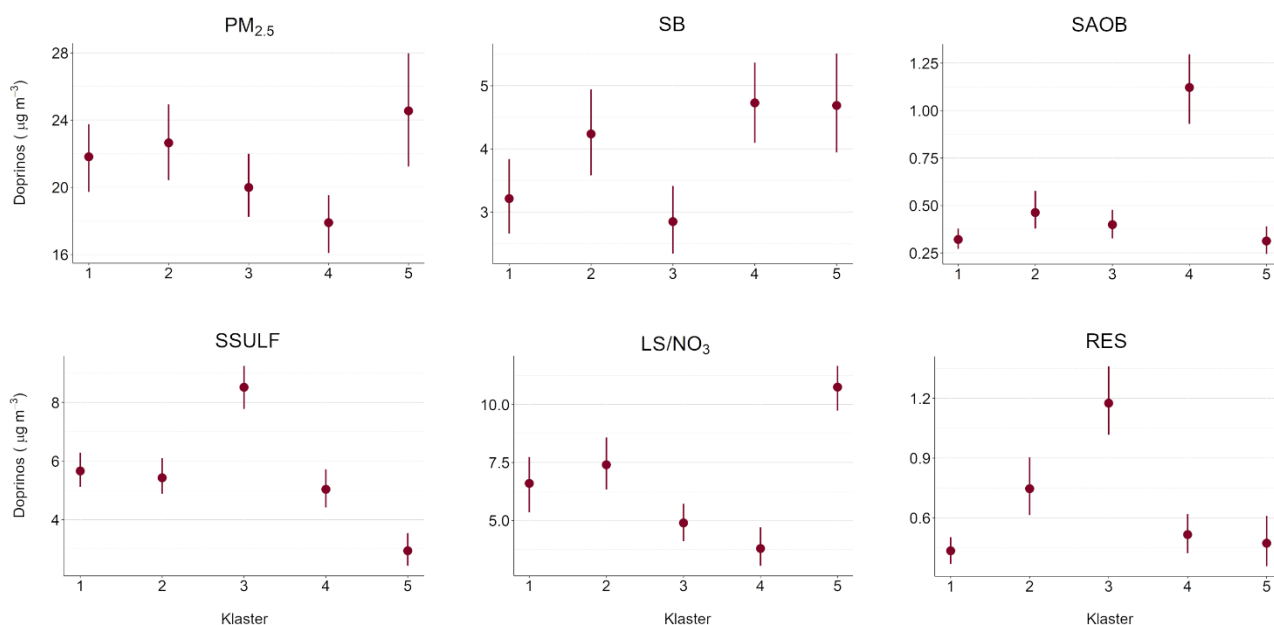
Razlike između srednje putanje i čestine klastera baziranih na trajektorijama sa $h = 100$ m i $h = 500$ m postoje, a najuočljivije su 5% niža frekvencija severozapadnog klastera (klaster 5, 2,8 %) i gubitak diferencijacije između severnih i severozapadnih uticaja pri $h = 500$ m. Ova diferencijacija se uglavnom ogleda u „prelasku“ trajektorija iz klastera 5 u klaster 1 (slika G-1, prilog G).

Visoki doprinosi SB vezani su za klaster 2, 4 i 5, tj. za vazdušne mase koje su najviše vremena provele iznad Centralne Evrope i Italije, a zatim i istočne i severozapadne Evrope, respektivno (Slika 4.6.2). PSCF verovatnoće (Slika 4.6.3) bile su visoke iznad Italije, Rumunije, Ukrajine i Poljske, dok su najviše CWT koncentracije na receptorskom mestu bile prilikom dolaska vazdušnih masa iz Italije, istočne Rumunije i severne Ukrajine (Slika 4.6.4). Navedene oblasti uglavnom su asociране sa hladnim vazdušnim tokovima koji vode do pogoršanja vremenskih uslova u Beogradu (slika 4.6.5). Stoga, u skladu sa rezultatima CBPF analize, može se zaključiti da su povećane koncentracije dominantno rezultat lokalnih emisija. Sagorevanje biomase u Evropi je u porastu tokom poslednje decenije (Belis et al. 2013; Guerreiro et al. 2018), ali značajan uticaj prekograničnog transporta na mernom mestu malo je verovatan pošto oko 45 % domaćinstava u beogradskom regionu i Srbiji koristi drvo za ogrev (SO/RS 2013).

Visoki doprinosi SAOB bili su vezani isključivo za četvrti klaster. Iako se očekuje da su doprinosi ovog izvora uglavnom lokalni, frekvencije trajektorija četvrtog klastera, kao i PSCF i CWT mape reflektovale su prostorni raspored industrijskih kompleksa obrade metala u Istočnoj Evropi (Slika G-7, prilog G). Iz toga sledi da je doprinos prekograničnog transporta moguć, pri čemu vazdušne mase koje dolaze iz ovog smera takođe prelaze preko dva industrijska kompleksa prerade metala u Srbiji: topionice bakra u Boru (udaljene oko 150 km jugoistočno od mesta receptora) i industrije čelika US Steel u Smederevu (udaljene oko 50 km u istom smeru). PSCF i CWT mape ukazale su na postojanje prekograničnog doprinosi iz Italije, mada je on bio vezan za nešto niže koncentracije.

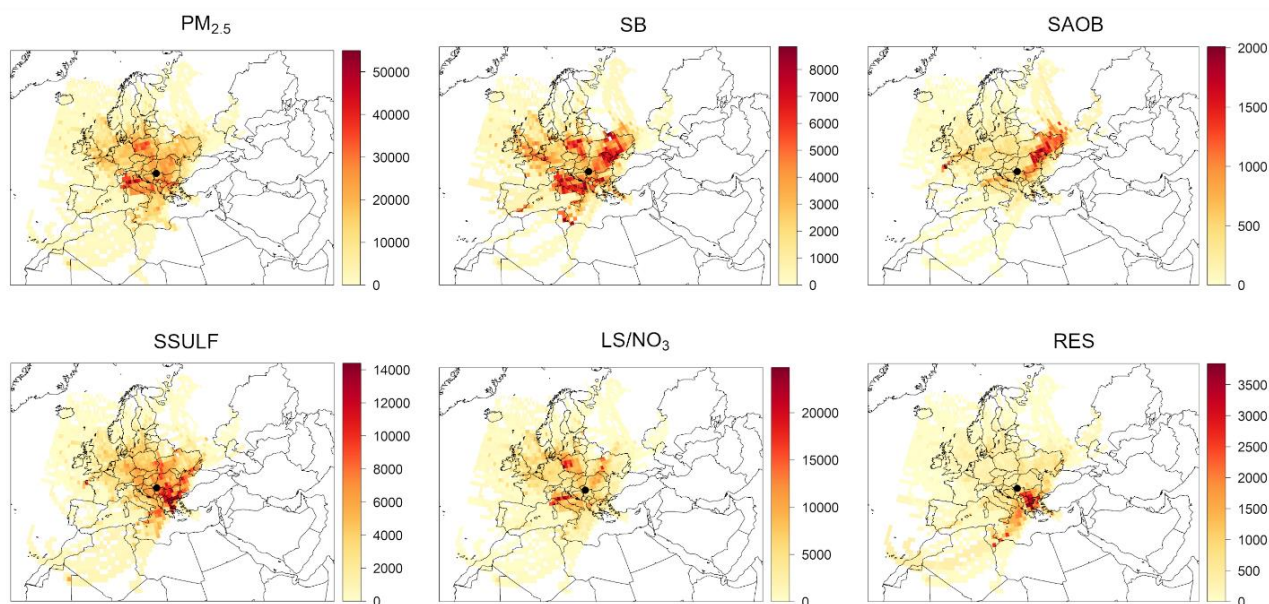


Slika 4.6.1 Frekvencije 96-h trajektorija unazad koje pripadaju definisanim klasterima, i učestalost i srednja putanja svakog od njih tokom perioda maj 2014 – maj 2015. godina

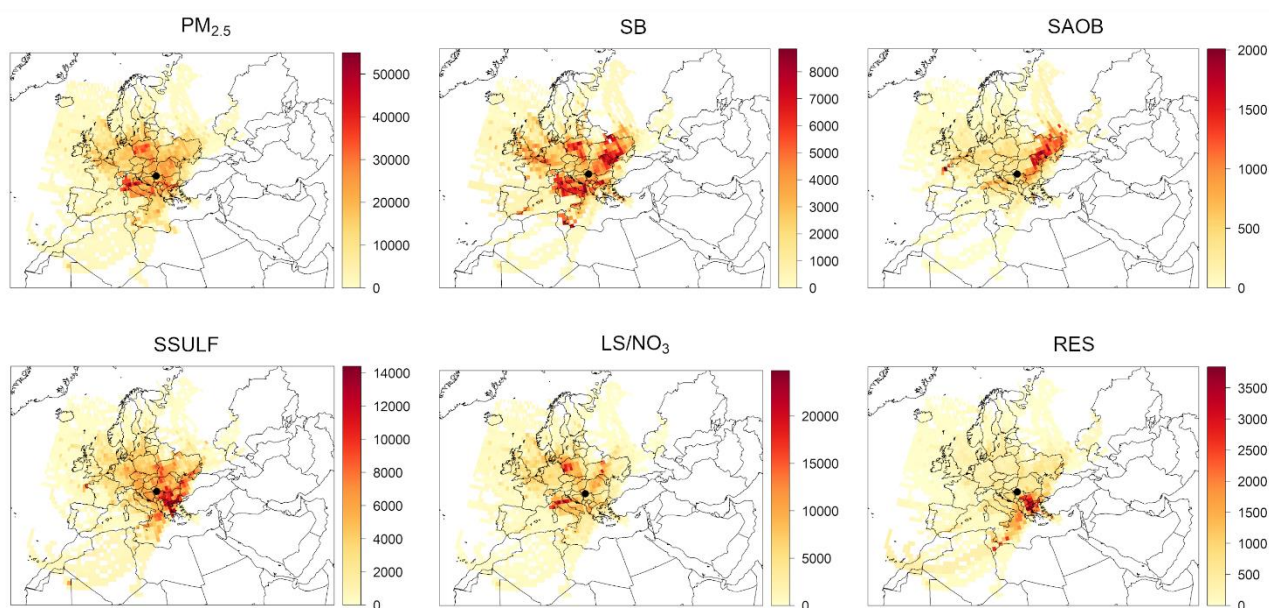


Slika 4.6.2 Masene koncentracije $PM_{2,5}$ i doprinosi definisanih izvora: srednje vrednosti koncentracija (sa 95% IS) određenih vremenom pristizanja trajektorija na mesto receptora u okviru svakog klastera

CWT analiza trajektorija sa početnom visinom od 500 m sugerisala je veći doprinos vazдушnih masa iz Bugarske dok je iz Grčke bio nešto manji. Uticaj emisija sa turskog dela Sredozemlja koje mogu poticati iz TE ali i iz broskog saobraćaja takođe se uočava ovom slučaju.

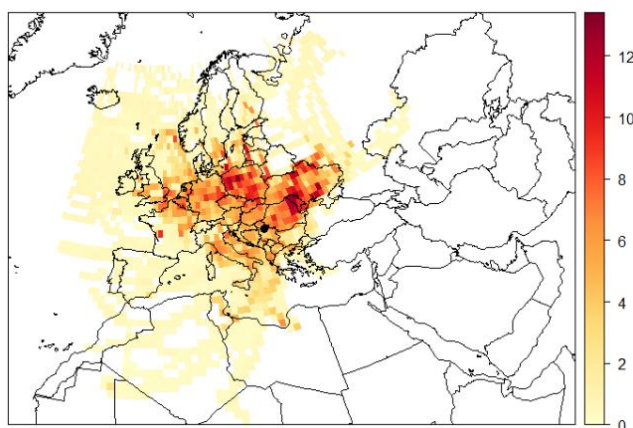


Slika 4.6.3 PSCF mape verovatnoće prolaska vazdušnih masa kroz određenu geografsku oblast kada su masene koncentracije $PM_{2.5}$ i doprinosi definisanih izvora bili veći od 70-og percentila



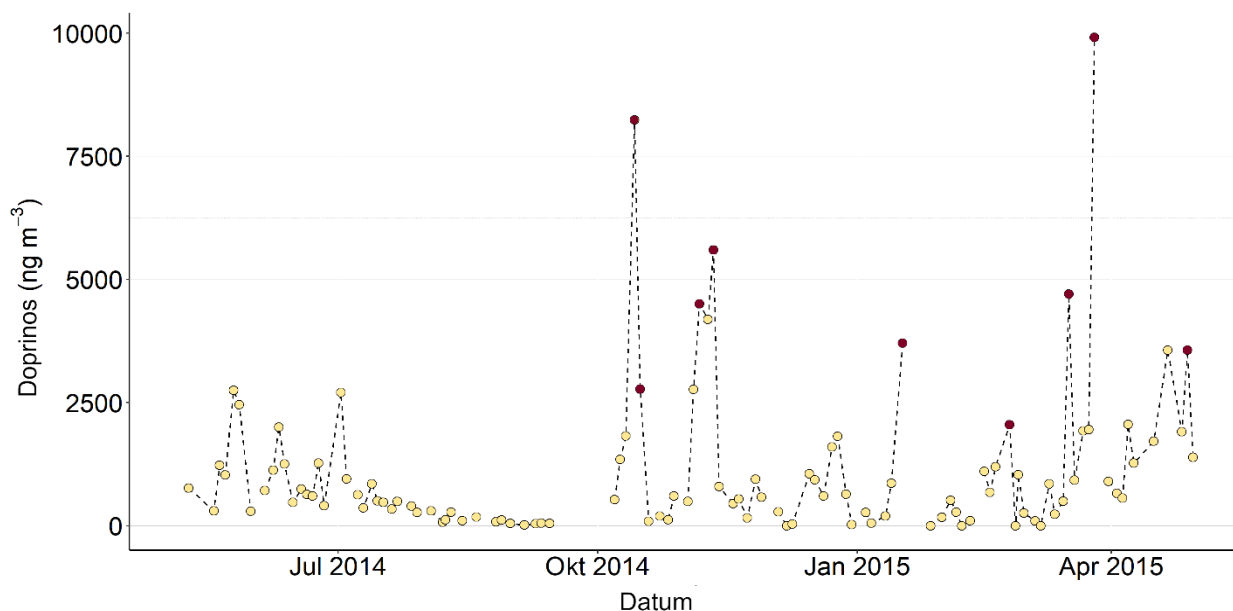
Slika 4.6.4 CWT mape ($ng\ m^{-3}$) masenih koncentracija $PM_{2.5}$ i doprinosa definisanih izvora

Najviši doprinosi LS/NO₃ uočavaju se u okviru petog klastera, dok su vrednosti vezane za klaster 1 i 2 bile nešto više od srednje vrednosti celog perioda. Klaster 5 povezan je sa najvećim brzinama vetra i najhladnijim danima tokom GS i skoro da nema udela tokom NGS (slika G-6 i tabela G-1, prilog G). PSCF verovatnoće bile su visoke iznad severne Rumunije, Poljske i Italije, dok su Poljska i Italija istaknute na CWT mapi. U ove tri zemlje, gorivna ulja za transformaciju i grejanje koriste se u većim količinama nego u najvećem delu Evrope (izvor: Eurostat), ali postoji nekoliko razloga zbog kojih uticaj prekograničnog



Slika 4.6.5 CWT mapa stepena zahlađenja tokom GS 2014-2015. godine

transporta na LS/NO_3 može biti zanemarljiv. Prvo, na CWT mapi stepena zahlađenja (slika 4.6.5) može se uočiti da su vazdušne mase poreklom iz Poljske i Rumunije (interesantno ne i Italije) povezane sa dolaskom hladnih vazdušnih masa na mesto receptora, a tokom najhladnijih dana gradske toplane u Beogradu sagorevaju mazut kao pomoćno gorivo dok ga neki lokalni kotlovi koriste tokom cele GS. Drugo, značajni prekogranični izvori vezani za sagorevanje ulja za loženje, zbog visokog sadržaja sumpora, morali bi biti vidljivi i u slučaju SSULF, što ovde nije bio slučaj (Pacyna et al. 1984). I treće, akumulacija NO_2 pri stabilnim atmosferskim uslovima, niske temperature i visoka vlažnost vazduha pospešuju stvaranje amonijum nitrata, tako da su emisije iz grejnih jedinica u gradu i okolini i pojačan zimski saobraćaj verovatno bili najznačajniji kontributori.



Slika 4.6.6 Dani sa potrcijalnim doprinosom transporta saharskog peska (crvene tačke) prema predviđanjima BSC-DREAM8b i NOAA HYSPLIT modela (izvor: Forecast comparison — WMO SDS-WAS (<https://sds-was.aemet.es/forecast-products/dust-forecasts/forecast-comparison>))

Najveći doprinos RES izvora uočava se u trećem klasteru, dok je u drugom bio oko prosečne vrednosti za period uzorkovanja. Pristizanje oba klastera na mesto receptora podudara se sa brzinama jugoistočnog vetra većim od 4 m s^{-1} (slika G-6, prilog G) i oba obuhvataju trajektorije sa poreklom u severnoj i severozapadnoj Africi (slika 4.6.1). CWT vrednosti bile su visoke jugoistočno od ispitivane oblasti i iznad Sredozemnog i Jadranskog mora. Postoji mogućnost da deo RES doprinosa potiče iz resuspenzije zemljišta (poljoprivredna zemljišta i dunavski peščari su potencijalni kandidati) u regionu (Belis et al. 2019b). Predviđanja NOAA HYSPLIT modela ukazala su na doprinose nekoliko epizoda saharske prašine (slika G-10, prilog G) koje su u ovoj regiji relativno česte (Basart et al. 2012). Predviđanja za 17. mart 2015. godine, definisala su doprinose iz regiona istočno od Kaspijskog mora, moguće iz turkmenistanske pustinje. Na osnovu predviđanja DREAM modela (Pérez et al. 2006), potvrđeni su dani u kojima je doprinos transportovanog peska bio najverovatniji. Rezultati su prikazani na slici 4.6.6.

4.7 Procena uticaja $\text{PM}_{2,5}$ na zdravlje izloženog stanovništva Beograda

Uticaj $\text{PM}_{2,5}$ na zdravlje izloženog stanovništva procenjen je kako bi se ukazalo na važnost preduzimanja mera kontrole atmosferskog zagađenja. Procena je izvršena na dva načina, pomoću AirQ+ i US EPA modela. Ova dva modela razlikuju se po pristupu procene (opisanih u poglavlju 3.5) i po hemijskim komponentama čije efekte obrađuju.

Pomoću AirQ+ modela procenjen je udeo ukupne zabeležene smrtnosti stanovništva tokom 2014-2015. godine prouzrokovan udisanjem $\text{PM}_{2,5}$ frakcije suspendovanih čestica i sulfata i nitrata u njihovom sastavu. Pomoću US EPA modela procenjen je rizik da stanovništvo izloženo Ni, Pb, As i Cr u sastavu $\text{PM}_{2,5}$ tokom životnog veka oboli od neke vrste kancera. Rizik za dobijanje nekancerogenih oboljenja takođe je procenjen na osnovu koncentracija 11 komponenti u sastavu $\text{PM}_{2,5}$.

4.7.1 Rezultati AirQ+ modela

Uticaj $\text{PM}_{2,5}$ frakcije aerosola na javno zdravlje izračunat je uz pretpostavku da je srednja koncentracija $\text{PM}_{2,5}$ reprezentativna za urbano područje Beograda tokom perioda 2014-2015. godina. Procenjeni su efekti izloženosti populacije na ukupan mortalitet, i mortalitete vezane za hroničnu opstruktivnu bolest pluća (HOBP), rak pluća (RP), ishemične bolesti srca (IBS) i moždani udar (MU). Procene vezane za specifične bolesti obuhvatile su populaciju stariju od 25, dok je procena efekata na ukupan mortalitet obuhvatila populaciju stariju od 30 godina. Rezultati su prikazani u tabeli 4.7.1.1. Rezultati se mogu smatrati donjom granicom procene pošto su masene koncentracije $\text{PM}_{2,5}$ izmerene u okviru ovog istraživanja među najnižima u urbanom području Beograda (izvor: SEPA, otvoreni podaci).

U tabeli 4.7.1.1. može se uočiti da je najviše prevremenih smrtnih slučajeva vezano za kardiovaskularna oboljenja kao što su IBS i MU, a zatim za bolesti respiratornog sistema, HOBP i RP. Ukupan broj prevremenih smrtnih slučajeva bio je 1142, odnosno oko 6,3 % ukupnog godišnjeg mortaliteta. Od toga, 144 (12,6 %) slučajeva pripisano je sadržaju sulfata i nitrata u $\text{PM}_{2,5}$, što može biti rezultat štetnih efekata ovih komponenti, ali – zbog statističke prirode AirQ metode – i dodatnih hemijskih vrsta u sastavu $\text{PM}_{2,5}$ (Grahame and Hidy

2007). Tačnije, izvori emisije prekursora ova dva jona, NO_x i SO_x , takođe emituju niz organskih jedinjenja i elemenata u tragovima koji negativno utiču na ljudsko zdravlje ali čije prisustvo u $\text{PM}_{2,5}$ nije kvantifikovano prilikom izvođenja epidemioloških studija, tj. tokom ispitivanja efekata SO_4^{2-} i NO_3^- .

Tabela 4.7.1.1 Procenjeni udeli (AP), stope smrtnosti (BC) i ukupna prevremena smrtnost (NCs) građana urbanog područja Beograda, posledice bolesti uzrokovanih dugoročnom izloženošću $\text{PM}_{2,5}$ frakciji aerosola

Uzrok mortaliteta	Svi uzroci, $\text{PM}_{2,5}$	Svi uzroci, SO_4^{2-}	Svi uzroci, NO_3^-	HOBP, $\text{PM}_{2,5}$	RP, $\text{PM}_{2,5}$	IBS, $\text{PM}_{2,5}$	MU, $\text{PM}_{2,5}$
Ispitivana pop.	30+	30+	30+	25+	25+	25+	25+
AP [%]	6,3 (4,2, 8,3)	0,5 (0,2, 0,8)	0,3 (0,2, 0,4)	8,5 (4,9, 12,9)	6,7 (4,0, 9,7)	10,2 (6,2, 20,9)	8,6 (4,2, 13,3)
BC	118 (78, 155)	10 (4, 16)	5 (4, 7)	4 (2, 6)	6 (4, 9)	17 (10, 35)	16 (8, 24)
NC	1142 (753, 1498)	92 (37, 154)	52 (37, 71)	41 (24, 62)	65 (39, 94)	184 (112, 377)	167 (82, 259)

4.7.2 Rezultati US EPA modela

Zdravstveni efekti hronične izloženosti kancerogenim hemijskim vrstama, Ni, As, Cr i Pb opisani su parametrom ILCR koji predstavlja verovatnoću obolevanja izložene individue tokom životnog veka, dok su nekancerogeni efekti opisani koficijentom HQ čija vrednost veća od jedan ukazuje da su koncentracije ispitanih hemijskih vrsta veće od prihvatljivog nivoa i da su štetni zdravstveni efekti mogući. Rezultati su prikazani u tabeli 4.7.2.1.

Tabela 4.7.2.1 Rezultati US EPA modela: kancerogeni (ILCR) i nekancerogeni (HQ) rizici po zdravlje stanovnika Beograda izračunati na osnovu sadržaja $\text{PM}_{2,5}$ tokom perioda maj 2014 – maj 2015. godine

Hemijska vrsta	Koncentracija ng m^{-3}	CDI $\text{ng kg}^{-1} \text{day}^{-1}$	ILCR	HQ
Pb	1,2 10^1	1,5 10^0	6,1 10^{-8}	4,1 10^{-4}
Ni	2,2 10^0	2,6 10^{-1}	4,3 10^{-7}	6,3 10^{-2}
Cr	5,0 10^{-1}	5,9 10^{-2}	2,5 10^{-6}	2,1 10^{-3}
Mn	2,7 10^0	3,2 10^{-1}	-	2,2 10^{-2}
As	2,0 10^0	2,3 10^{-1}	3,5 10^{-6}	5,5 10^{-2}
Al	3,0 10^1	3,5 10^0		2,5 10^{-3}
V	2,6 10^0	3,1 10^{-1}		3,4 10^{-5}
Ba	1,4 10^0	1,6 10^{-1}		1,2 10^{-3}
Si	9,9 10^1	1,2 10^1		1,4 10^{-2}
Cu	3,9 10^0	4,6 10^{-1}		1,1 10^{-5}
Zn	2,2 10^1	2,5 10^0		8,5 10^{-6}
Suma			6,50 10^{-6}	1,8 10^{-1}

Vrednosti oba procenjena parametra nisu ukazali na značajne zdravstvene efekte ispitanih hemijskih vrsta, osim ILCR za As i Cr koji su bili viši od prihvatljive vrednosti 10^{-6} , ali i dalje daleko niži od 10^{-4} koja se smatra visokom. Dobijeni rezultati mogu biti posledica

odabira mesta uzorkovanja kao i specifičnih meteoroloških uslova tokom merne kampanje. U studiji rađenoj na široj teritoriji Beograda za period 2011-2015. godina, procenjene vrednosti ILCR bile su i veće i do dva reda veličine (Perišić et al. 2017). Studija je rađena na osnovu koncentracija elemenata u PM₁₀ frakciji, ali s obzirom da se As i Pb najvećim delom nalaze u finoj frakciji aerosola (Đuričić-Milanković et al. 2018), može se pretpostaviti da su njihove koncentracije u urbanim oblastima veće a samim tim i procenjeni zdravstveni efekti. Sa druge strane, više koncentracije Cr i Ni vezane su za grubu frakciju što može objasniti razliku, ali, pošto se očekuje da je sadržaj kancerogenog Cr(VI) veći u finoj frakciji, dodatna ispitivanja hemijskog sastava PM_{2,5} širom grada neophodna su za bolju procenu generalne izloženosti populacije.

Dalje, uočljiva je razlika između rezultata dve korišćene metode. Pored razlike u samom pristupu, treba imati na umu da organski sadržaj PM_{2,5} nije određivan u okviru ove disertacije. Naučne studije naglašavaju negativan uticaj organskih komponenata PM_{2,5} na zdravlje ljudi, a njihov sadržaj u Evropi je 22-25 %. Visok udeo emisija iz sagorevanja fosilnih goriva i biomase upućuje na visok sadržaj organskih jedinjenja u PM_{2,5} što dalje upućuje na to da ukupni zdravstveni efekti mogu biti potcenjeni. Sa druge strane, AirQ metoda može obuhvatati i uticaj štetnih jedinjenja čije koncentracije značajno koreliraju sa atmosferskim koncentracijama PM_{2,5} pa efekti procenjeni ovom metodom mogu biti veći od stvarnih.

4.7.3 Doprinos izvora emisije zdravstvenim efektima komponenata u sastavu PM_{2,5}

Doprinosi identifikovanih izvora emisije negativnom uticaju na zdravlje stanovnika Beograda - procenjeni na osnovu PMF, US EPA i AirQ+ modela – prikazani su u tabelama 4.7.3.1 i 4.7.3.2. Zbog velike toksičnosti As i Cr, PMF analiza je ponovljena kako bi se dobio uvid u raspodelu ova dva elementa u identifikovanim faktorima. Uključivanje As i Cr nije imalo vidljiv uticaj na rezultate analize, a rezultati su prikazani na slici H-1, prilog H.

Rezultati prikazani u tabeli 4.7.3.1. sugerišu da LS/NO₃ (zbog udela As i Ni) i RES (zbog udela Si) mogu imati veći nekancerogeni uticaj od ostalih izvora. Međutim pošto su sve procenjene vrednosti HQ bile manje od jedan, kao i ukupna HR vrednost, ovi efekti se ne mogu smatrati značajnim.

Što se kancerogenih efekata tiče, samo je udeo As u LS/NO₃ pokazao uticaj veći od prihvatljivog, dok su kumulativni efekti (As, Ni, Cr i Pb) bili veći od 10⁻⁶ u slučaju LS/NO₃, SSULF i RES. Tačnije, očekuje se da tri, dva i jedan čovek u milion ljudi tokom života obole od kancera zbog udisanja čestica emitovanih iz datih izvora respektivno. Udeo As i Cr u mineralnoj prašini može se objasniti uvećanom koncentracijom Cr u stenama u okolini Beograda, kao i prisustvom čestica poreklom iz sagorevanja fosilnih goriva i saobraćaja u resuspendovanoj prašini (Todorovic et al. 2015).

Treba imati na umu da su koncentracije svih elemenata tokom letnjih meseci 2014. godine bile neobično niske, pa i to može uticati na dobijene rezultate. U toku su analize sastava PM_{2,5} za još dve godine na istom mestu, nakon čega će se izvršiti reevaluacija rezultata. Dodaatno, u poređenju sa PM_{2,5} uzorkovanim u centru grada 2016. godine, koncentracije izmerene na mernoj stanici Zeleno Brdo bile su dva puta niže tokom obe sezone.

Koncentracije As, Ni, Pb i Cr bile su 1,8, 7,5, 4,4, i 103,9 puta niže tokom GS i 1,2, 76,4, 5,1 i 143,8 tokom NGS (Jovanović et al. 2020). Iako su poređenja - zbog razlika u trajanju kampanje i analitičkim metodama - indikativna, ona sugerišu da su zdravstveni efekti zagađenja daleko veći u najgušće naseljenim gradskim oblastima. Ovu pretpostavku potvrđuju i rezultati studija (Todorovic et al. 2015; Perišić et al. 2017) gde su ispitivani zdravstveni efekti istih komponenti u PM₁₀ tokom perioda 2011-2015. godina na teritoriji Grada Beograda. U istraživanju Perisic et al (2017) takođe je naglašen negativan uticaj BaP koji najvećim delom potiče iz sagorevanja fosilnih goriva i biomase. Sudeći po razlikama u koncentracijama nekancerogeni efekti takođe mogu biti veći u drugim delovima grada.

Prema rezultatima AirQ+ modela, izvori koji doprinose ukupnom mortalitetu populacije Beograda su SSULF, LS/NO₃ i SB koji najviše doprinose stvaranju SO₄²⁻ i NO₃⁻ jona. Uticaj SO₄²⁻ i NO₃⁻ predstavlja 13% ukupnog mortaliteta pripisanog inhalaciji PM_{2,5}. Treba napomenuti da su procene za SO₄²⁻ urađene pod pretpostavkom da se relativan doprinos izvora količini sumpora u PM_{2,5} može izjednačiti sa relativnim doprinosima SO₄²⁻. Ova pretpostavka podržana je Spearman-ovom korelacijom SO₄²⁻ i S, $r = 0.89$.

LS/NO₃ je kompleksan izvor, tj. rezultati analiza sugerišu da je u pitanju mešavina poreklom iz sagorevanja fosilnih goriva: mazuta i prirodnog gasa u toplanama i kotlarnicama i izduvnih gasova iz saobraćaja. Ovaj izvor zaslužuje posebnu pažnju zato što su najviši doprinosi zabeleženi da stižu na merno mesto iz najgušće naseljenih oblasti grada. Sa druge strane, rezultati predstavljeni u poglavlju 4.6 sugerišu da sekundarni sulfati potiču najvećim delom od sagorevanja uglja u zemlji i regionu.

Parametri procene za SO₄²⁻ i NO₃⁻ u sastavu PM_{2,5} preuzeti su iz rezultata meta-analize epidemioloških studija Atkinson et al. (2015). Ova studija pokazala je postojanje pozitivne asocijacije između SO₄²⁻, NO₃⁻, OC i EC i ukupnog, kardiovaskularnog i respiratornog mortaliteta izloženog stanovništva, pri čemu jačina uzročno-posledične veze opada u nizu: EC > OC > SO₄²⁻ > NO₃⁻. Najveći RR parametar prijavljen je pri porastu koncentracije EC za 1 µg m⁻³, ali je dobijena vrednost zasnovana na osnovu samo nekoliko studija. Za ostale komponente rezultati su bili statistički robustniji, pri čemu je procenjeni RR za OC bio oko dva puta veći u odnosu na SO₄²⁻ i NO₃⁻. Sadržaj OC u PM_{2,5} nije određivan u okviru disertacije, ali skorašnji rezultati (Jovanović et al. 2020) sugerišu da, u centru Beograda, OC predstavlja između 25 i 30 % mase PM_{2,5}. S obzirom na pozitivnu uzročno-posledičnu vezu koncentracija OC sa mortalitetom stanovništva, neophodne su dalje analize u ovom smeru.

Ito i saradnici (2006) ispitivali su vezu između PM_{2,5} različitog porekla i mortaliteta izloženog stanovništva i prijavili su značajne efekte sekundarnih sulfata i primarnih PM_{2,5} emitovanih tokom sagorevanja uglja. Asocijacija sa emisijama iz saobraćaja bila je značajna u nekim slučajevima ali je varijabilnost rezultata bila velika, dok su PM_{2,5} poreklom iz resuspenzije prašine pokazale niske ali pozitivne uticaje na mortalitet. U drugoj studiji koja je ispitivala zdravstvene efekte PM₁₀ frakcije u zavisnosti od izvora emisije zabeležena je pozitivna korelacija prijema pacijenata sa kardiovaskularnim problemima (starosti između 15 i 64 godine) i "pozadinskih" čestica bogatih ugljenikom karakterističnih za sagorevanje drveta i emisije iz saobraćaja. Svi izvori ("urbani-pozadinski", morski aerosol, sekundarni aerosoli, sagorevanje lakih i teških ulja i saobraćaj) bili su pozitivno asociirani sa hospitalizacijom dece

od 0 do 14 godina zbog respiratornih smetnji, pri čemu je najjača uzročno-posledična veza bila sa sagorevanjem lakih i teških ulja (Samoli et al. 2016).

Tabela 4.7.3.1 Doprinosi identifikovanih izvora kancerogenim i nekancerogenim efektima elemenata u sastavu PM_{2,5}

Izvor	ILCR					HQ				
	LC/NO ₃	SSULF	SAOB	SB	RES	LC/NO ₃	SSULF	SAOB	SB	RES
Pb	1,38 10 ⁻⁸	1,50 10 ⁻⁸	2,86 10 ⁻⁸	3,76 10 ⁻⁹	0	9,33 10 ⁻⁵	1,42 10 ⁻⁸	1,34 10 ⁻⁸	2,92 10 ⁻⁸	4,34 10 ⁻⁹
Ni	3,33 10 ⁻⁷	5,92 10 ⁻⁸	0	2,03 10 ⁻⁸	2,17 10 ⁻⁸	4,85 10 ⁻²	3,35 10 ⁻⁷	5,97 10 ⁻⁸	0	1,94 10 ⁻⁸
Cr	4,74 10 ⁻⁷	9,21 10 ⁻⁷	2,35 10 ⁻⁷	0	8,36 10 ⁻⁷	3,95 10 ⁻⁴	4,74 10 ⁻⁷	9,21 10 ⁻⁷	2,35 10 ⁻⁷	0
As	2,01 10 ⁻⁶	9,31 10 ⁻⁷	1,85 10 ⁻⁷	0	4,12 10 ⁻⁷	3,11 10 ⁻²	2,01 10 ⁻⁶	9,31 10 ⁻⁷	1,85 10 ⁻⁷	0
V	-	-	-	-	-	2,79 10 ⁻⁵	1,83 10 ⁻⁶	9,36 10 ⁻⁷	0	3,22 10 ⁻⁶
Mn	-	-	-	-	-	2,82 10 ⁻³	4,14 10 ⁻³	7,57 10 ⁻³	2,10 10 ⁻³	5,56 10 ⁻³
Si	-	-	-	-	-	7,42 10 ⁻⁴	5,11 10 ⁻⁴	4,24 10 ⁻⁴	8,09 10 ⁻⁴	1,11 10 ⁻²
Cu	-	-	-	-	-	2,31 10 ⁻⁶	3,50 10 ⁻⁶	3,35 10 ⁻⁶	1,06 10 ⁻⁶	1,17 10 ⁻⁶
Zn	-	-	-	-	-	1,30 10 ⁻⁶	1,30 10 ⁻⁶	2,35 10 ⁻⁶	2,92 10 ⁻⁶	5,71 10 ⁻⁷
Suma	2,83 10 ⁻⁶	1,93 10 ⁻⁶	4,48 10 ⁻⁷	2,41 10 ⁻⁸	1,27 10 ⁻⁶	8,37 10 ⁻²	4,66 10 ⁻³	8,00 10 ⁻³	2,91 10 ⁻³	1,67 10 ⁻²

Dalje, jedan od glavnih rezultata HRAPIE i REVIHAAP projekata – gde su stručnim licima tražili da odgovore na pitanja koje su kategorije izvora (npr. saobraćaj, sagorevanje biomase, metalna industrija, rafinerije, proizvodnja električne energije), specifični gasoviti zagađivači ili specifične komponente suspendovanih čestica najštetnije po ljudsko zdravlje – bio je da je većina ispitanika identifikovala opšte kategorije „drumski saobraćaj“, „grejanje prostora i klimatizaciju“ i „brodski saobraćaj“ kao tri glavne kategorije najopasnijih izvora emisije (Belis et al. 2017).

Tabela 4.7.3.2 Doprinosi identifikovanih izvora ukupnom mortalitetu uzrokovanom sadržajem SO₄²⁻ i NO₃⁻ jona u sastavu PM_{2,5}

	Mortalitet, svi uzroci 30+									
	NO ₃ ⁻					SO ₄ ²⁻				
	LC/NO ₃	SSULF	SAOB	SB	RES	LC/NO ₃	SSULF	SAOB	SB	RES
AP [%]	0,25	0	0,03	0,02	0	0,02	0,28	0,04	0,13	0,03
BC	4,2	0	0,6	0,3	0	0,4	5,6	0,9	2,6	0,5
NC	43,3	0	5,8	2,9	0	4,0	51,5	8,2	23,7	4,7

Generalno, može se zaključiti da su glavni uzročnici negativnih zdravstvenih efekata PM_{2,5} poreklom iz lokalnih izvora emisije, mada su opsežnije analize neophodne kako bi se potvrdila robustnost rezultata. Rezultati oba modela sugerišu da fine suspendovane čestice koje nastaju prilikom sagorevanja fosilnih goriva, što uključuje emisije iz gradskih toplana, individualnih kotlarnica i saobraćaja, i sekundarni sulfati imaju najštetniji uticaj na zdravlje stanovnika Beograda. Sagorevanje biomase u domaćinstvima takođe ne treba zanemariti zbog prisustva sumpora i količine emitovanog OC, posebno jedinjenja poput veoma kancerogenog BaP (IRIS 1992). Rezultati takođe upućuju i na doprinos SOA koji treba kvantifikovati u budućim

ispitivanjima. Značajnost asocijacije resuspendovane prašine i negativnih zdravstvenih efekata može se objasniti simultanom resuspenzijom depozita čestica nastalih u saobraćaju i sagorevanjem fosilnih goriva u regionu.

4.8 Procena uticaja PM₁₀ i neorganskih gasnih prekursora (NO₂, SO₂ i O₃) na zdravlje izloženog stanovništva Republike Srbije – rezultati AirQ+ modela

Asocijacija između koncentracija PM_{2,5} i negativnih zdravstvenih efekata jača je nego u slučaju PM₁₀ ili neorganskih gasova (EPA 2012). Međutim, u okviru državne mreže za procenu kvaliteta vazduha fina frakcija suspendovanih čestica kontinualno se prati na svega nekoliko lokacija. Kako bi se dobio uvid u uticaj atmosferskog zagađenja na zdravlje ljudi na nivou države, u ovom poglavlju procenjen je uticaj masenih koncentracija PM₁₀, O₃, NO₂ i SO₂ u vazduhu na mortalitet stanovništva tokom perioda 2011-2015. godina. Takođe su procenjeni mogući ishodi vezani za njihovu redukciju kako bi se napravili prvi koraci ka podizanju svesti građana o ovom problemu i ka razvoju strategija za njegovo rešenje. Analizirani su izloženost stanovništva i rezultujući mortalitet u 18 opština i u urbanim sredinama Beograda, Novog Sada i Niša. U ispitivanim sredinama živi oko 3.44 miliona ljudi (SO/RS 2015) što predstavlja oko 48 % stanovnika Republike Srbije.

Za procenu izloženosti stanovništva korišćene su srednje dnevne koncentracije PM₁₀, NO₂ i SO₂ i maksimalne dnevne srednje osmočasovne koncentracije O₃ validirane u okviru Nacionalnog programa za praćenje kvaliteta vazduha (SG/RS 2013) u periodu od početka 2011. do kraja 2015. godine. U 16 opština izloženost stanovnika procenjena je na osnovu podataka sa jednog mernog mesta, pa se rezultati mogu smatrati indikativnim. U 15 opština merna mesta su pozadinskog tipa što znači da su reprezentativna za izloženost populacije, dok je u Užicu merno mesto saobraćajnog tipa pa se može očekivati da je izloženost stanovništva manja od procenjene. Sa druge strane, pošto veliki procenat gradske populacije živi blizu velikih saobraćajnica, za procenu izloženosti stanovništva uzeta su u obzir i merenja sa stanica koje prate saobraćaj kao dominantan izvor zagađenja (Medina et al. 2013; Perez et al. 2013). U Beogradu, Novom Sadu i Nišu, kao i u opštinama Smederevo i Bor, gde su koncentracije zagađujućih supstanci merene na više od jedne lokacije, računata je srednja vrednost koja predstavlja prosečnu dnevnu izloženost stanovništva na ispitivanoj teritoriji (Fattore et al. 2007; Pascal et al. 2011). Dostupnost podataka za svaki par „opština/grad-godina“ bila je najmanje 75 % dana. Vrednosti koje nedostaju, kada je bilo moguće, tretirane su prema uputstvu iz rada Pascal et al. (2011).

Prema srednjim koncentracijama svake od zagađujućih supstanci tokom celog perioda ispitivane oblasti mogu se podeliti u nekoliko klastera. Izuzetak predstavlja Bor gde su nivoi PM₁₀ i SO₂ tokom ispitivanog perioda bile daleko veće nego u svim ostalim oblastima (slike 4.8.2 i 4.8.4). Ogromne količine gasova, prašine, čestica čađi, isparljivih materija, kao i drugih štetnih materija koje se emituju u okviru rudarsko-topioničarskog basena u urbano-industrijskoj zoni uzrok su zagađenja po kome je Bor okarakterisan kao crna tačka na mapi Srbije, a i šire (Kovačević 2016). Užice, zbog položaja merne stanice, takođe predstavlja izuzetak što se ogleda u visokim koncentracijama PM₁₀ i NO₂ čije emisije su karakteristične za drumski saobraćaj.

Prema koncentracijama PM₁₀, ispitivane oblasti sa izuzetkom Bora mogu se podeliti u tri grupe, pri čemu PM₁₀ najveći problem predstavljaju u Valjevu i Užicu (grupa III). U II grupi nalazi se osam gradova/opština, a najviše koncentracije zabeležene su u urbanim sredinama Beograda i Niša. U preostalih devet gradova/opština srednje koncentracije bile su niže od 30 µg m⁻³.

U Beogradu, SZO GGV (20 µg m⁻³) prekoračena je tokom svih pet godina, dok je EK GGV (40 µg m⁻³) prekoračena tokom tri od pet godina. Za njim slede Užice (4 i 4 od 4 dostupne godine) i Valjevo (4 i 3 od 4 dostupne godine), a zatim Novi Sad, Kragujevac i Niš (tabela I-1, prilog I). Dostupnost podataka u ostalim opštinama, osim Kosjerića (2 i 1 od 4), bila je tri godine ili manje. Najčešća prekoračenja dnevne granične vrednosti (50 µg m⁻³) uočena su takođe u Beogradu, Užicu i Valjevu, dok je u četiri opštine učestalost prekoračenja bila u skladu sa direktivom (0-1%).

Najviši nivoi O₃ uočeni su u Kosjeriću, Paraćinu i Novom Sadu (grupa III). Užice i Pančevo imali su najniže koncentracije (grupa I), dok su Beograd i Niš smešteni u grupu II sa Kikindom i Borom. Čestina dana sa koncentracijama većim od DGV (100 µg m⁻³) bila je najveća u Kosjeriću, a zatim u Novom Sadu i Paraćinu, dok je u Pančevu i Užicu bila 0-1% (slika 4.8.3).

Među zabeleženim koncentracijama NO₂ izdvajaju se četiri grupe. Najviši nivoi uočeni su u Beogradu i Užicu (grupa IV), dok su se u sledećoj grupi našli Kraljevo, Kragujevac, Novi Sad i Vranje (slika 4.8.5). Koncentracije između 20 i 30 µg m⁻³ zabeležene su u sedam gradova/opština, dok je koncentracijama ispod 20 µg m⁻³ izloženo stanovništvo u osam ispitivanih oblasti. Godišnja granična vrednost (40 µg m⁻³) prekoračena je u Beogradu i Užicu tokom dve i u Kragujevcu, Kraljevu i Novom Sadu tokom jedne godine.

Nivoi SO₂, posle Bora, bili su najviši u Zaječaru i Šapcu (grupa III). U grupi II izdvojili su se Pančevo, Loznica, Beograd, Smederevo, Valjevo i Kostolac, pri čemu su koncentracije u prve četiri oblasti bile više od preporučene SZO DGV (20 µg m⁻³). Nivoi ispod 20 µg m⁻³ zabeleženi su u preostalih dvanaest oblasti. Čestina prekoračenja SZO DGV bila je najveća u Zaječaru, a zatim u Beogradu i Pančevu. U Šapcu je čestina prekoračenja bila nešto manja, ali su koncentracije vezane za prekoračenja bile više.

Frekvencije prekoračenja DGV računate za ceo ispitivani period i broj godina sa dostupnim merenjima prikazani su u tabelama I-1 do I-4, prilog I.

Na slici I-1, prilog I, date su emisije PM₁₀, NO_x i SO_x u Republici Srbiji u poređenju sa zemljama iz regiona, kao i informacije o doprinosu različitih ekonomskih sektora svakoj od ovih zagađujućih materija tokom 2014. godine preuzete iz izveštaja JRC (Belis et al. 2017).

Može se primetiti da su količine emitovanog NO_x u Srbiji treće u regionu posle Grčke i Italije koje su takođe zemlje sa najvećim kopnenim površinama i stanovništvom u regionu. Količine emitovanih PM₁₀ su druge najveće, ali u ovom slučaju za Grčku nema informacija, dok je Republika Srbija glavni emiter SO_x.

Javni sektor za proizvodnju električne energije gotovo je jedini izvor SO_x u Srbiji, kao i u Crnoj Gori, dok je u Grčkoj i Sloveniji odgovoran za više od 50 % ukupnih nacionalnih

emisija. Energetski sektor odgovoran je i za značajne količine emitovanog NO_x , slično kao i u Crnoj Gori i Grčkoj, dok je drumski saobraćaj drugi po važnosti u sve tri zemlje. Za razliku od ostalih država gde su glavni emiteri PM_{10} individualna domaćinstva, u Srbiji toplane snage manje od 50 MW i sagorevanje fosilnih goriva u industriji takođe igraju važnu ulogu. U nacionalnim registrima, podaci o primarnim emisijama PM_{10} iz drumskog saobraćaja prilično su ograničeni.

Treba naglasiti da se u ispitivanim sredinama udeli ekonomskih sektora u emisijama zagađujućih supstanci značajno razlikuju i da je svaka od njih specifična na svoj način. U tabeli I-5, prilog I prikazano je 25 najvećih stacionarnih izvora emisije PM_{10} , NO_x i SO_x u Srbiji, kao i CO i NMIOJ pošto predstavljaju značajne prekursore O_3 (izvor: SEPA, otvoreni podaci). Udeli saobraćaja i individualnih kotlarnica u ukupnim emisijama nisu registrovani za svaku od ispitivanih oblasti posebno već samo na nacionalnom nivou.

U urbanim sredinama poput Beograda, Novog Sada, Niša i Kragujevca drumski saobraćaj i gradske toplane mogu biti najveći emiteri NO_x i PM_{10} , dok u mestima poput Kosjerića, Valjeva, Kraljeva ili Vranja mogu biti odgovorne specifične industrije ili grejanje individualnih domaćinstava. Količina emitovanog materijala takođe zavisi od vrste korišćenog goriva kako u industriji i gradskim toplanama tako i u individualnim pećima. Sezonske razlike u koncentracijama PM_{10} i NO_2 sugerišu uticaj emisija iz grejnih jedinica, posebno van urbanih sredina, kao i vrstu dominantnog goriva (slike I-2 i I-3, prilog I). Razlike koncentracija PM_{10} između GS i NGS nisu bile statistički značajne u Boru i Kostolcu (Mann-Whitney test, $p > 0.01$, tabela I-6) što nije neočekivano sudeći po prisustvu jakih celogodišnjih izvora emisije. Najveće sezonske razlike za NO_2 uočene su u Beogradu i Vranju, a za PM_{10} u Beogradu i Valjevu. U Užicu je u oba slučaja uočena velika razlika, ali je velika verovatnoća da je glavni uzrok tome pojačan drumski saobraćaj tokom GS. Visoke emisije PM_{10} i NO_2 vezane su za sagorevanje biomase i gasa, respektivno, mada je i grejanje na drva jedan od važnih izvora NO_2 tokom GS. Sa druge strane, SO_2 potiče iz sagorevanja goriva bogatih sumporom kao što su lignit i mazut.

Bor predstavlja tipičan primer industrijski veoma zagađene sredine. U Zaječaru i Šapcu, sudeći po razlikama koncentracija tokom GS i NGS, jedan od glavnih uzroka visokih koncentracija može biti upravo veliki procenat domaćinstava koji koristi ugulj za ogrev 26,5 % i 20,7 %, respektivno, dok je centralno grejanje bazirano na sagorevanju mazuta i ulja za loženje, oko 70 % u Zaječaru i 46% u Šapcu (SO/RS 2013). Sezonske razlike u Boru ni u slučaju SO_2 nisu bile značajne (Mann-Whitney test, $p > 0.01$). Oblasti iz grupe II, osim Kostolca, pokazali su приметne razlike između GS i NGS (20-26 $\mu\text{g m}^{-3}$), pri čemu u svakoj od ovih oblasti postoji jedan ili više energetski zahtevnih industrijskih kompleksa (slika I-4, prilog I).

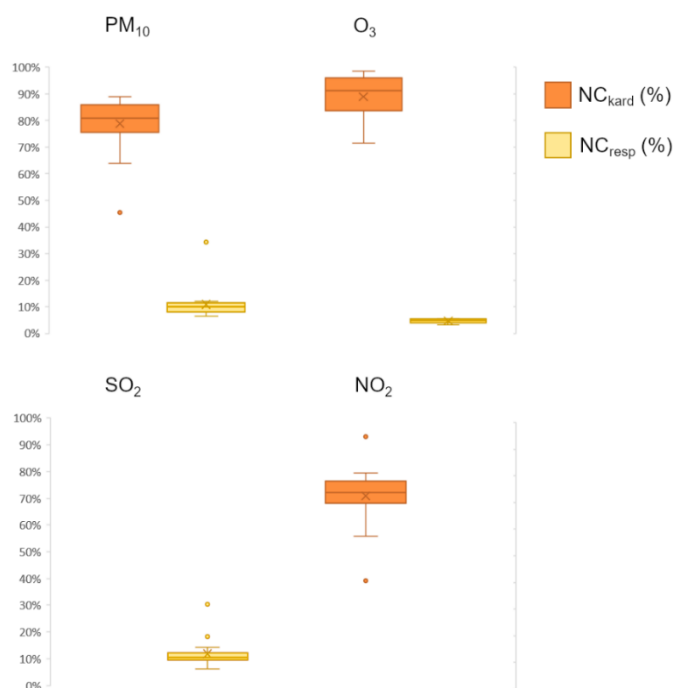
Visoke koncentracije O_3 u Paraćinu, Kosjeriću i Novom Sadu mogu biti rezultat emisija NMIOJ i CO u industrijskom sektoru.

Sagledavanjem emisija iz stacionarnih izvora uočava se da koncentracije nisu direktno proporcionalne emisijama iz energetskog i industrijskog sektora, što se može objasniti značajnim doprinosima iz drugih sektora ekonomije i/ili geografskim položajem ispitivanih oblasti. Već je rečeno da doprinosi iz drumskog saobraćaja i grejanja u individualnim

domaćinstvima – prvi u urbanim a drugi u ruralnim sredinama – nisu zanemarljivi, međutim njihovi tačni udeli nisu poznati. Sa druge strane, ako se mesto poput Užica, Valjeva ili Niša nalazi u kotlini, zimske temperaturne inverzije i stabilnost atmosfere mogu u velikoj meri uticati na koncentracije zagađujućih materija.

Procenjene vrednosti AP , BC i NC prikazane su u obliku centralne vrednosti sa 95 % IS za svaku modeliranu kombinaciju „zagađujuća supstanca-zdravstveni-ishod-godina-oblast“ u tabelama I-7 do I-10, prilog I. Treba imati na umu da zbog metodologije studija koje su procenjivale RR parametre korišćene u AirQ+ modelu, smrtnosti vezane za svaku od zagađujućih supstanci nisu aditivne.

Godišnje vrednosti BC i NC su usrednjene u okviru svakog grada/opštine za period 2011-2015 godina. Srednje vrednosti računane su u okviru svakog grada uzimajući u obzir samo dostupne godine. Zatim su srednje NC sabrane za sve ispitivane oblasti kako bi se dobio uvid o uticaju svake od zagađujućih supstanci na nivou države. Intervali sigurnosti tretirani su na isti način prema preporukama iz Pascal et al. (2013).



Slika 4.8.1 Raspodela udela (%) NC_K i NC_R u ukupnom mortalitetu u ispitivanim gradovima/opštinama tokom perioda 2011-2015. godina

Srednji mortalitet na godišnjem nivou u svim oblastima zajedno dat je u tabeli 4.8.1, dok je raspodela udela (%) NC_K i NC_R u ukupnom mortalitetu u ispitivanim oblastima data na slici 4.8.1. Rezultati ukazuju na to da, pod uticajem zagađenja, veći broj stanovnika podleže kardiovaskularnim oboljenjima nego respiratornim. Veće procenjene vrednosti NC_K u odnosu na NC_R mogu se pripisati efektima zagađenja, ali i visokim osnovnim stopama smrtnosti zbog kardiovaskularnih oboljenja (BI_K) u Srbiji – šestim najvišim u Evropi (WHO 2018b). Pored toga, kardiovaskularna oboljenja mogu biti posledice oboljenja respiratornog sistema

tako da postoji mogućnost da su stvarne vrednosti BI_K manje, a BI_R veće nego zabeležene u literaturi (Stanisic-Stojic et al. 2016). Na primer, kada se pogledaju AP vrednosti (tabele I-7 do I-10, prilog I), uočava se da PM_{10} više utiče na respiratorni nego na kardiovaskularni mortalitet. Međutim, zbog oko deset puta većih BI_K u odnosu na BI_R u Republici Srbiji, procenjene $NC_K(PM_{10})$ bile su značajno veće nego $NC_R(PM_{10})$.

Iako daje uvid u to gde je najveći broj ljudi ugrožen, zbog velike razlike u broju stanovnika ispitivanih oblasti, NC ne daje realnu sliku relativnog uticaja zagađenja na njihovo zdravlje. Stope smrtnosti sa druge strane ne zavise od broja stanovnika, već se oslanjaju na dva faktora, nivo zagađenja i opšte zdravstveno stanje populacije. Srednje godišnje centralne vrednosti BC_T (sa 95 % IS) za svaku od ispitivanih oblasti i zagađujućih supstanci prikazane su na slikama 4.8.2 - 4.8.5.

Tabela 4.8.1 Srednji godišnji mortalitet (broj prevremenih smrtnih slučajeva, NC) tokom perioda 2011-2015. godina u svim ispitivanim oblastima zajedno

	NC_K	NC_R	NC_T
PM_{10}	521 (290, 752)	71 (44, 109)	647 (432, 863)
O_3	278 (74, 479)	14 (0, 34)	307 (148, 453)
NO_2	186 (139, 232)	-	261 (174, 347)
SO_2	-	19 (11, 27)	162 (122, 195)

Regresione linije modelirane su prema jednačinama 3.5.1.1 - 3.5.1.3 i predstavljaju zavisnost godišnjih BC_T (sa 95 % IS) od srednjih godišnjih koncentracija zagađujućih supstanci. Regresione linije modelirane su uz dve pretpostavke. Prva je bila da dnevne koncentracije korišćene za modeliranje BC_T , a čije se srednje godišnje vrednosti nalaze na x osi, podležu log-normalnoj raspodeli. A druga, da je osnovna stopa mortaliteta (BI_T , jednačina 3.5.1.3) jednaka srednjoj vrednosti BI_T za svih pet godina u Republici Srbiji.

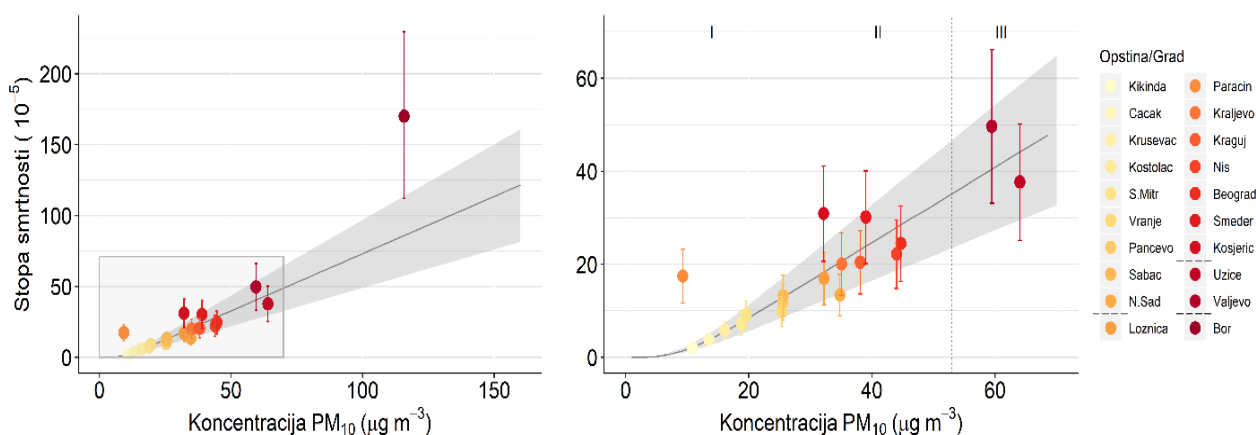
Rezultati sugerišu da uticaj povišenih koncentracija zagađujućih supstanci na mortalitet stanovništva opada u sledećem nizu: PM_{10} , O_3 , NO_2 , SO_2 . Procenjene stope smrtnosti uglavnom prate izmerene koncentracije, osim kada su BI_T (srednje vrednosti tokom dostupnih godina) u ispitivanim oblastima bile značajno veće ili manje u odnosu na srednju vrednost za celu zemlju. Slučajevi u kojima se centralna vrednost BC_T nalazi iznad ili ispod regresione linije informišu o tome da li je BI_T u toj oblasti veća, kao u slučaju Bora, Valjeva i Kosjerića, ili manja, kao u slučaju Novog Sada, Užica i Beograda, od vrednosti korišćene za modeliranje regresione linije.

Bor se izdvaja kao daleko najzagađenija sredina kad su u pitanju PM_{10} i SO_2 sa procenjenom stopom smrtnosti preko tri puta većom nego u ostalim oblastima.

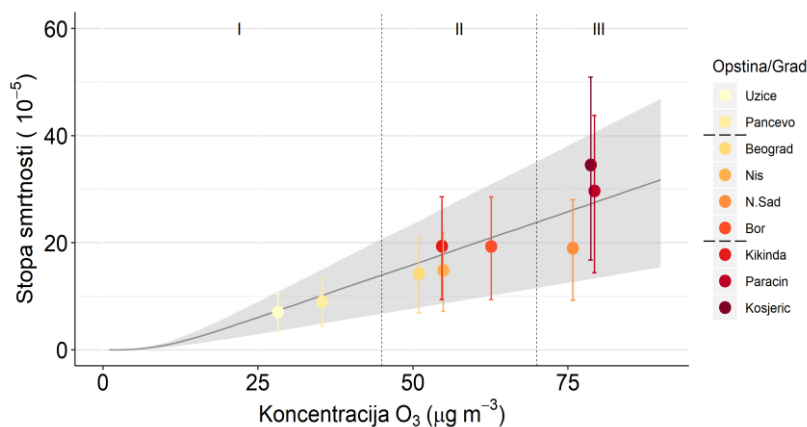
Čestično (PM_{10}) zagađenje predstavlja poseban problem u Valjevu, dok se u grupi II izdvajaju Kosjerić i Smederevo zbog visokih vrednosti BI_T , i Beograd i Niš zbog koncentracija iznad granične vrednosti. Relativno visoka BC_T u Paraćinu u odnosu na ostale oblasti u grupi I se takođe može objasniti visokom BI_T vrednosšću su 2012. godini. BC_T u Užicu sugeriše značaj uticaja emisija iz saobraćaja na stanovništvo direktno izloženo ovoj vrsti zagađenja koji ne sme biti zanemaren.

Uticaj prizemnog O_3 , zahvaljujući visokim koncentracijama, bio je najveći u Paraćinu i Kosjeriću. Uprkos visokim koncentracijama, BC_T u Novom Sadu, zbog niže BI_T , bila je niža nego u Kikindi i Boru.

Povišene koncentracije NO_2 predstavljaju poseban problem u Beogradu, a zatim u Kraljevu, Kragujevcu i Novom Sadu. I pored manjeg relativnog uticaja u odnosu na PM_{10} i O_3 , efekte NO_2 ne treba zanemariti, naročito zbog toga što su visoke koncentracije karakteristične za oblasti sa preko 100000 stanovnika, što nije iznenađujuće znajući da su energetske i saobraćajni sektor najveći emiteri ove zagađujuće supstance.



Slika 4.8.2 Srednje vrednosti BC_T (sa 95 % IS) za ispitivane oblasti u zavisnosti od srednje koncentracije PM_{10} tokom perioda 2011-2015. godina

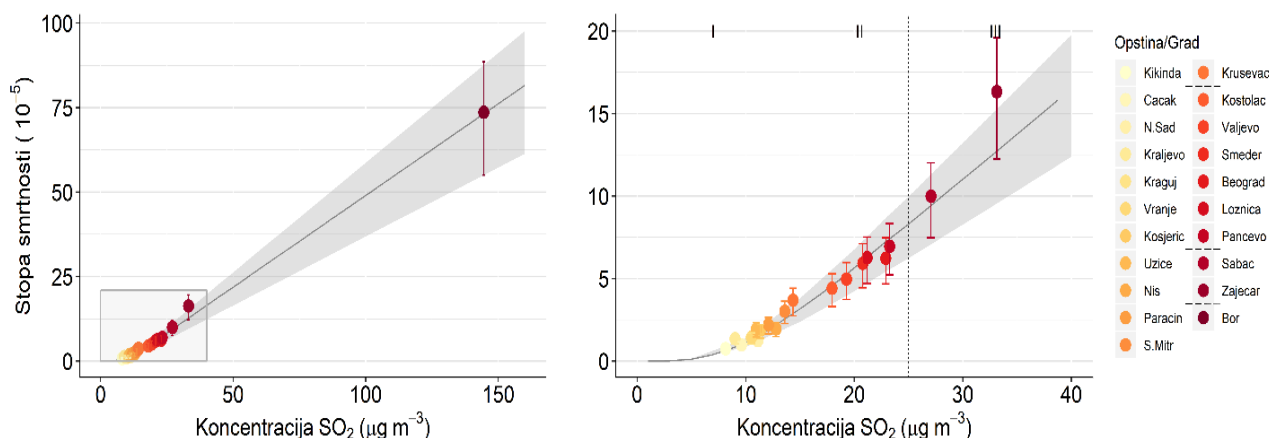


Slika 4.8.3 Srednje vrednosti BC_T (sa 95 % IS) za ispitivane oblasti u zavisnosti od srednje koncentracije O_3 tokom perioda 2011-2015. godina

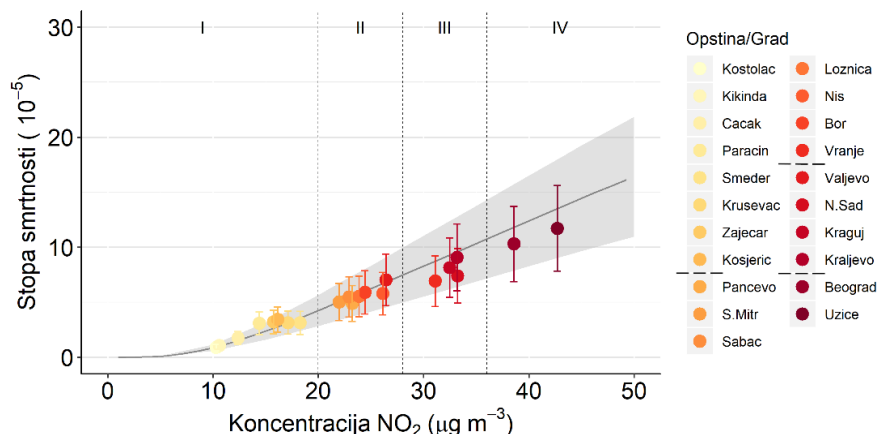
U slučaju SO_2 , procenjene BC_T ukazale su na potencijalan problem u Zaječaru i Šapcu, dok uticaje izloženosti koncentracijama preko $20 \mu\text{g m}^{-3}$ ne bi trebalo zanemariti u sredinama poput Beograda gde i relativno niske BC_T (u odnosu na PM_{10} na primer) i dalje upućuju na veliki broj ugroženih stanovnika.

Udeli procenjenih smrtnosti uzrokovani koncentracijama PM_{10} , O_3 i SO_2 iznad SZO DGV dati su u tabeli 4.8.2. Rezultati sugerišu da bi adekvatna implementacija direktiva za zaštitu kvaliteta vazduha uslovlila značajno poboljšanje zdravlja stanovništva u Republici Srbiji. U

slučaju da SZO DGV za PM_{10} , O_3 i SO_2 nisu prekoračene, smanjenje prevremenog mortaliteta u svim oblastima zajedno na godišnjem nivou bilo bi 356 (95 % CI: 237 – 475), 60 (95 % CI: 29 – 89) i 137 (95 % CI: 103 – 165), respektivno. Procenjene vrednosti nisu



Slika 4.8.4 Srednje vrednosti BC_T (sa 95 % IS) za ispitivane oblasti u zavisnosti od srednje koncentracije SO_2 tokom perioda 2011-2015. godina



Slika 4.8.5 Srednje vrednosti BC_T (sa 95 % IS) za ispitivane oblasti u zavisnosti od srednje koncentracije NO_2 tokom perioda 2011-2015. godina

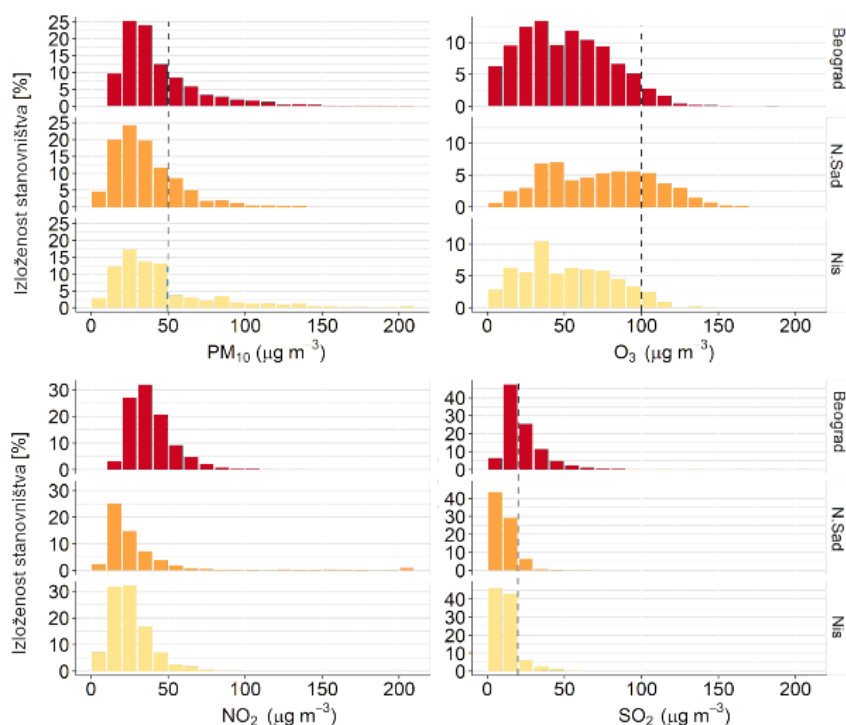
aditivne među različitim zagađujućim supstancama, mada, ako se smanje koncentracije bilo koje od njih, to može značiti i smanjenje koncentracije preostale dve.

Zbog značajno češće izloženosti stanovništva koncentracijama ispod SZO DGV, najveće frakcije NC_T pridružene su tim kategorijama izloženosti, što je ilustrovano na primeru Beograda, Novog Sada i Niša na slikama 4.8.6 i 4.8.7. Dnevna izloženost stanovništva podeljena je u intervale od $10 \mu\text{g m}^{-3}$ koji su definisani kao kategorije izloženosti (c_d). Nakon toga, izračunata je čestina (%) svake od kategorija c_d tokom perioda 2011-2015. godine. Paralelno, procenjene NC_T (sa 95 % IS) koje predstavljaju posledicu ovakve distribucije izloženosti stanovništva prikazane su u obliku zavisnosti sume dnevnih NC_T (sa 95 % IS) od c_d . Ovo je moguće pošto AirQ+ model računa frakciju godišnje vrednosti NC_T za svaki dan, pa se izračunate frakcije mogu sabrati u zavisnosti od kategorije izloženosti procenjene za

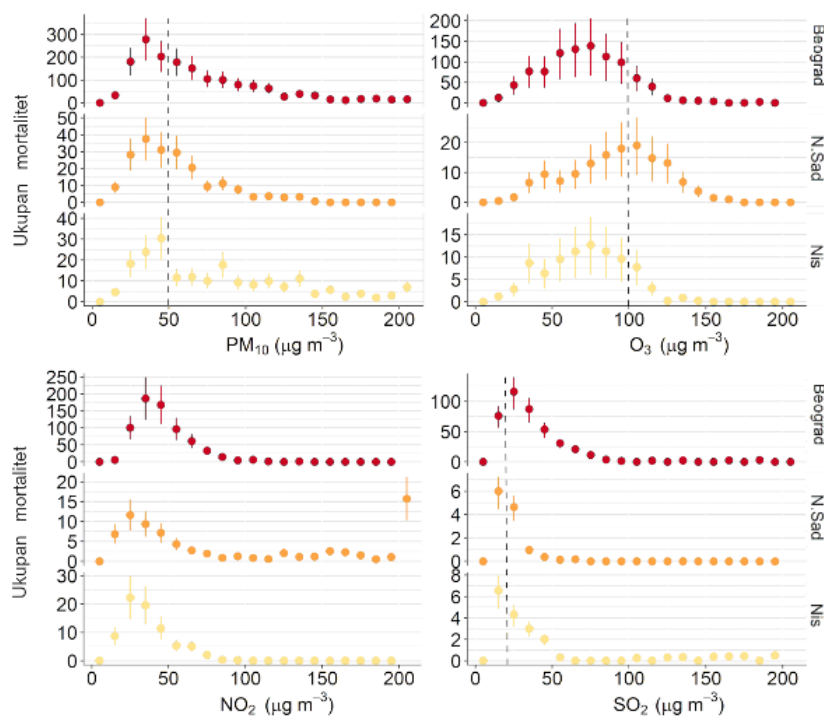
taj dan. Uočljivo je da mortalitet zavisi od oba parametra, kategorije izloženosti i njene čestine u toku godine. Više koncentracije – iz kojih slede veće RR vrednosti – imaju veći relativni uticaj na mortalitet. Međutim, zbog značajno češće izloženosti stanovništva nižim koncentracijama, najveće frakcije NC_T pridružene su kategorijama izloženosti ispod SZO DGV. Izuzeci su $NC_T(NO_2)$ u Novom Sadu gde je najveća frakcija NC_T zabeležena za koncentracije veće od $200 \mu g m^{-3}$ i $NC_T(SO_2)$ u Beogradu gde je najveća frakcija zabeležena za interval 20-30 $\mu g m^{-3}$.

Tabela 4.8.2 Udeli procenjenih smrtnosti (NC) uzrokovani koncentracijama PM_{10} , O_3 i SO_2 iznad SZO DGV

Oblast	Udeo u procenjenim vrednostima NC		
	PM_{10} , $C > 50 \mu g m^{-3}$	O_3 , $C > 100 \mu g m^{-3}$	SO_2 , $C > 20 \mu g m^{-3}$
Beograd	56,6%	13,7%	61,2%
Bor	49,2%	21,1%	74,3%
Cacak	1,2%	-	28,2%
Kikinda	2,4%	30,2%	36,9%
Kosjeric	72,2%	50,2%	38,1%
Kostolac	33,4%	-	62,6%
Kraguj	53,8%	-	43,3%
Kraljevo	58,4%	-	51,4%
Krusevac	5,2%	-	65,3%
Loznica	40,1%	-	64,0%
N.Sad	48,3%	42,4%	38,4%
Nis	60,7%	14,2%	48,9%
Pancevo	28,9%	1,1%	67,2%
Paracin	54,5%	36,4%	43,7%
S.Mitr	5,6%	-	53,8%
Sabac	7,8%	-	69,8%
Smeder	70,6%	-	66,4%
Uzice	76,0%	0,0%	59,4%
Valjevo	79,0%	-	58,7%
Vranje	17,9%	-	57,7%
Zajecar	-	-	71,1%

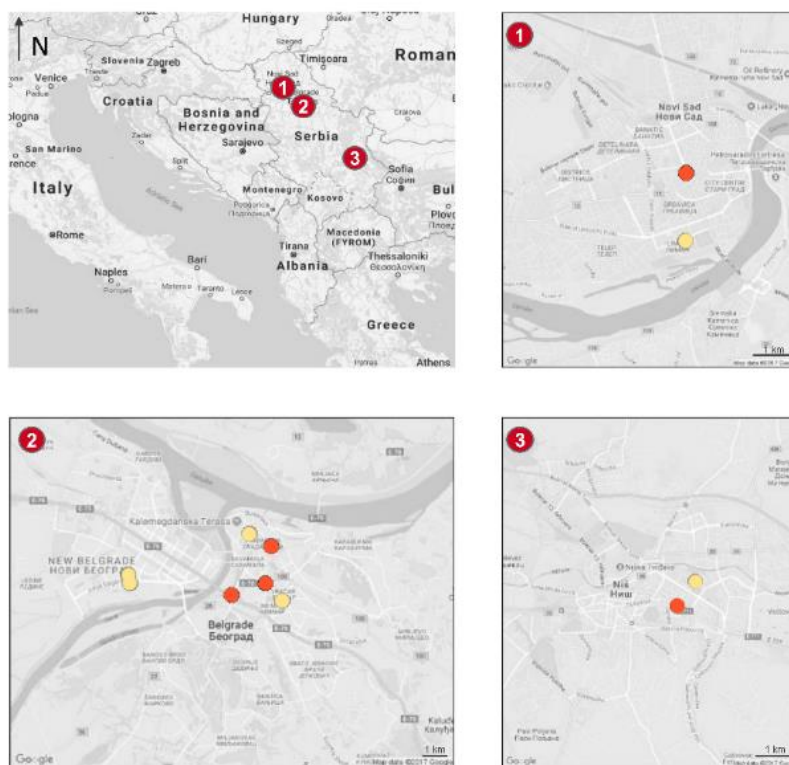


Slika 4.8.6 Čestina izloženosti (%) stanovništva Beograda, N. Sada i Niša koncentracionim intervalima PM_{10} , O_3 , NO_2 i SO_2 od $10 \mu\text{g m}^{-3}$ tokom perioda 2011-2015. godina



Slika 4.8.7 Frakcije ukupne smrtnosti (NC_T) pridružene svakom od intervala izloženosti PM_{10} , O_3 , NO_2 i SO_2 (slika 4.8.6) stanovništva Beograda, N. Sada i Niša tokom perioda 2011-2015. godina

U cilju poređenja procenjenih mortaliteta sa rezultatima istraživanja zasnovanih na istoj ili sličnoj metodologiji, u urbanim sredinama Beograda, Novog Sada i Niša uradjene su dodatne analize. Namera je bila da se metodologija ispitivanja u disertaciji harmonizuje sa prethodnim istraživanjima, kako bi rezultati bili uporedivi, i da se na taj način popuni prazan prostor i sagleda uticaj zagađenja u srpskim gradovima u odnosu na druge urbane sredine u Evropi i Aziji (Todorović et al. 2019).



Slika 4.8.8 Automatske merne stanice za praćenje kvaliteta vazduha u Beogradu, Novom Sadu (2) i Nišu (3). Urbane-pozadinske stanice su prikazane kao plavi, a urbane pod uticajem saobraćaja kao crni krugovi

Za odabir gradova u kojima je rađena detaljna analiza korišćena su dva kriterijuma. Prvo, izmerene koncentracije sve četiri zagađujuće supstance morale su da budu dostupne za najmanje tri od pet godina, i drugo, prostorna pokrivenost grada morala je da obuhvati najmanje dve merne stanice. Broj i klasifikacija odabranih mernih stanica u Beogradu, Novom Sadu i Nišu prikazani su na slici 4.8.8.

Podaci o srednjim koncentracijama PM_{10} , O_3 , SO_2 i NO_2 , srednjim osnovnim (BI_T) i procenjenim stopama mortaliteta (BC_T) tokom perioda 2011-2015. god. u Beogradu, N. Sadu i Nišu prikazani su paralelno sa podacima iz drugih gradova u regionu i svetu u tabeli 4.8.3. Rezultate je moguće porediti sa rezultatima prethodnih studija stoga što su metodologije analize harmonizovane sa metodologijom svake od njih. U svakoj od navedenih studija korišćen je AirQ model ili neki od modela-prethodnika zasnovanih na istom pristupu. Procene BC_T u navedenim studijama razlikuju se u definiciji dva ulazna parametra: vremenske rezolucije koncentracija zagađujućih supstanci korišćenih za procenu izloženosti stanovništva (umesto srednjih dnevnih korišćene su srednje godišnje ili višegodišnje vrednosti) i

koncentracije ispod kojih su zdravstveni efekti zanemarljivi (*eng. cut-off concentration*: $10 \mu\text{g m}^{-3}$ ili $20 \mu\text{g m}^{-3}$). Da bi poređenje bilo moguće, BC_T u Beogradu, N. Sadu i Nišu dodatno su modelirane uz korišćenje ulaznih parametara definisanih na isti način kao u navedenim studijama i ovi rezultati su prikazani u tabeli 4.8.3.

Tabela 4.8.3 Srednje koncentracije PM₁₀, O₃, NO₂ i SO₂ tokom perioda 2011-2015.god. i respektivne srednje BI i BC vrednosti u Beogradu, N. Sadu i Nišu upoređene sa vrednostima iz drugih gradova u kojima su rađena metodološki slična istraživanja

Lokacija	Godina	BI	Z.S.	<i>c</i> ($\mu\text{g m}^{-3}$)	BC (95%CI)	Literatura
Beograd (Srbija)	2011-2015	1205			25 (16, 33)	
			PM ₁₀	44,7	17 (11, 22)*	
					18 (12, 23)**	
			O ₃	51,0	14 (7, 21)	
					0 (0, 0)*	
			NO ₂	38,6	10 (7, 14)	
			SO ₂	22,9	6 (5, 7)	
N. Sad (Srbija)	2011-2015	1059	PM ₁₀	34,8	16 (10, 20)	
					9 (6, 12)*	
					10 (7, 14)**	
			O ₃	76,8	19 (9, 28)	Ova studija
					1 (1, 2)*	
			NO ₂	33,2	7 (5, 10)	
			SO ₂	11,1	1 (1, 2)	
Nis (Srbija)	2011-2015	1236	PM ₁₀	44,0	26 (17, 35)	
					18 (12, 23)*	
					20 (13, 26)**	
			O ₃	54,5	15 (7, 22)	
					0 (0, 0)*	
			NO ₂	26,0	6 (4, 8)	
			SO ₂	12,8	2 (2, 2)	
24 grada (EU28)	2004-2006	561 - 1294	PM ₁₀	16,0 - 55,3	0 - 22*	(Aphekom 2012)
			O ₃	50,0 - 82,8	0 - 2*	
Zagreb (Hrvatska)	2000-2005	1013	PM ₁₀	-	20 - 24	(Šega and Beslic 2006)
Krakov (Poljska)	2005-2013	1013	PM ₁₀	51,0 - 79,0	41 - 30	(Samek 2016)
			NO ₂	-	9 - 11	
13 gradova (Italija)	2002-2004	1027	PM ₁₀	26,3 - 61,1	15**	(Martuzzi 2006)
			O ₃	-	21	
Mazzano (Italija)	2006-2007	736	PM ₁₀	-	18	
Rezzato (Italija)			O ₃	-	11	(Fattore et al. 2011)
			NO ₂	-	13	

Nastavak tabele na sledećoj strani

Rezultati i diskusija

Nastavak tabele 4.8.3

Lokacija	Godina	BI	Z.S.	c ($\mu\text{g m}^{-3}$)	BC (95%CI)	Literatura
Milano (Italija)	2002-2004	1148	PM ₁₀	57,5	52**	(Martuzzi 2002)
Trst (Italija)	2002	1346	PM ₁₀	26,3	36 24**	(Tominc et al. 2005b)
Suvon (Korea)	2011	380	PM ₁₀	52	10	(Jeong 2013)
			O ₃	43	4	
			NO ₂	75	7	
			SO ₂	15	0	
Teheran (Iran)	2011-2015	443	PM ₁₀	90,6	25	(Naddafi et al. 2012)
			O ₃	68,8	9	
			NO ₂	85	12	
			SO ₂	89,2	17	
Mašhad (Iran)	2014-2015	543	PM ₁₀	82,9	20	(Miri et al. 2016)
			O ₃	56,4	10	
			NO ₂	87,1	10	
			SO ₂	73,8	5	
Jazd (Iran)	2013		PM ₁₀	97	26	(Miri et al. 2017)
Skopje (S.Makedonija)	2011-2012	-	PM ₁₀	85		(Anttila et al. 2016)
			O ₃	48	-	
			NO ₂	45		
			SO ₂	11		
Bukurešt (Romania)	2011	-	PM ₁₀	41,2	-	(Zoran et al. 2015)
Sofija (Bugarska)	2012-2013	-	PM ₁₀	42,2	-	(Perrone et al. 2018)
Atina (Grčka)	2001-2012	-	PM ₁₀	44,1		(Tzima et al. 2018)
			O ₃	64,5	-	
			NO ₂	87,4		
			SO ₂	14,4		
Banja Luka (Bosna i Hercegovina)	2010-2013	-	PM ₁₀	73,3	-	(Gvero et al. 2018)
Kontinentalne urbane oblasti (Hrvatska)	2006-2014	-	PM ₁₀	30 - 35	-	(Jeričević et al. 2016)

* *cut-off* vrednosti i rezolucija podataka prema Pascal et al. (2011); ** *cut-off* vrednost 20 $\mu\text{g m}^{-3}$

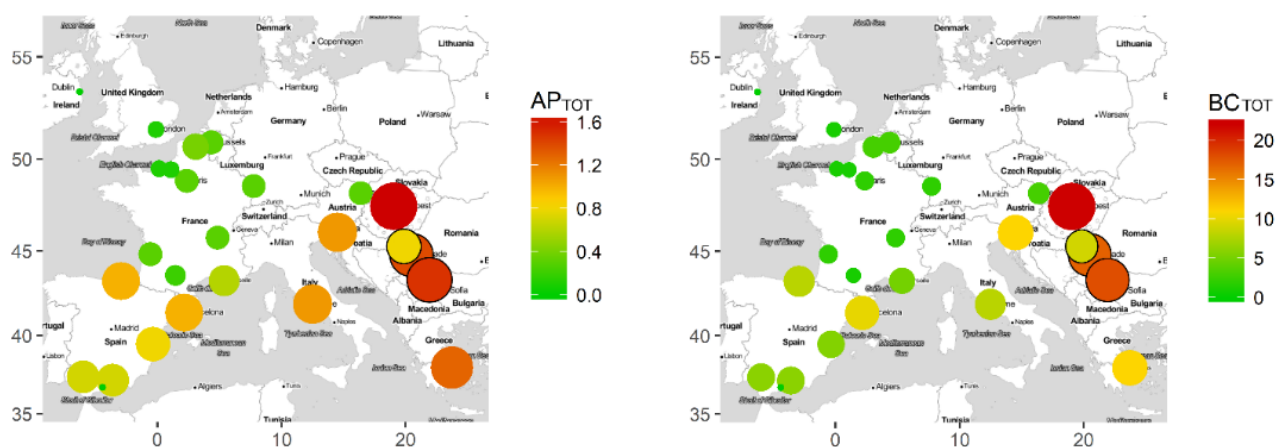
Srednje koncentracije PM₁₀ u Beogradu i Nišu, SO₂ u Beogradu i O₃ u N. Sadu bile su iznad 75-og percentila koncentracija prikazanih gradova. Sa druge strane, nivoi PM₁₀ u Novom Sadu, SO₂ u Novom Sadu i Nišu i O₃ u Beogradu i Nišu bili su uporedivi sa nivoima prijavljenim u nekoliko drugih evropskih gradova. Koncentracije su takođe bile u okviru intervala vrednosti nađenih u urbanim sredinama drugih balkanskih zemalja.

Vrednosti BC_T(PM₁₀) – procenjene na bazi dnevnih izloženosti – u Beogradu i Nišu bile su niže nego u Krakovu, Milanu i Trstu, i slične ili više nego u urbanim i industrijskim sredinama u Italiji, Hrvatskoj, Koreji i Iranu. U Novom Sadu, procenjena BC_T(PM₁₀) bila je značajno niža u poređenju sa istim gradovima. U sva tri grada, BC_T(O₃) bile su uporedive

sa $BC_T(O_3)$ procenjenim u dva italijanska grada, dok su $BC_T(NO_2)$ bile uporedive sa vrednostima prijavljenim u Krakovu, industrijskim sredinama u Italiji i u tri gusto naseljena grada u Aziji. $BC_T(SO_2)$ bile su više nego u Suvonu, niže nego u Teheranu i uporedive sa nešto ređe naseljenim Mašadom. Procene $BC_T(SO_2)$ nisu bile dostupne za evropske gradove. Međutim, prema radu Le Tertre et al. (2014), nakon što je Evropska Komisija regulisala nivo sumpora u gasnim uljima i dizelu, u 14 evropskih gradova članova Aphekom projekta, respektivno smanjenje koncentracija SO_2 u vazduhu redukovalo je ukupan mortalitet za ukupno 1616 slučajeva godišnje.

Procenjene BC_T generalno koreliraju sa nivoima zagađenja u različitim sredinama. Međutim, u industrijskim oblastima u Italiji i u gusto naseljenim Iranskim i Korejskim gradovima osnovne stope smrtnosti bile su značajno niže nego u tri srpska grada, što je rezultovalo u sličnim BC_T vrednostima i pored viših zabeleženih koncentracija.

Slika 4.8.9. prikazuje procenjene srednje vrednosti $AP_T(PM_{10})$ i $BC_T(PM_{10})$ u 3 srpska i 24 evropska grada koja su učestvovala u Aphekom projektu (tokom perioda 2006-2008. god). Vrednosti $AP_T(PM_{10})$ izračunate su, a $BC_T(PM_{10})$ preuzete iz podataka objavljenih u okviru izveštaja Aphekom projekta (Aphekom 2012). $BC_T(PM_{10})$ u Beogradu i Nišu bile su među najvišim u Evropi. U Novom Sadu vrednosti su bile uporedive sa ostalim južноеvropskim gradovima, ali i dalje veće nego u Beču, Londonu, Briselu, Dublinu i manjim gradovima u Francuskoj.



Slika 4.8.9 Procenjeni srednji udeli u ukupnom mortalitetu ($AP_T(PM_{10})$) i srednje stope mortaliteta ($BC_T(PM_{10})$) u Beogradu, N. Sadu i Nišu tokom perioda 2011-2015.god. i u evropskim gradovima u okviru Aphekom projekta tokom perioda 2006-2008. god.

Takođe se može uočiti da se relativna razlika među $BC_T(PM_{10})$ razlikuje od relativne razlike među $AP_T(PM_{10})$, pošto AP_T zavisi samo od koncentracija zagađujućih supstanci u vazduhu, dok BC_T – kroz BI_T – oslikava i opšte zdravstveno stanje ispitivane populacije. U sva tri grada $BC_T(O_3)$ bile su uporedive sa rezultatima dobijenim u okviru Aphekom projekta.

Može se zaključiti da su razlike u procenjenim BC_T između srpskih i drugih gradova u Evropi i Aziji u osnovnom posledice razlika u nivou izloženosti stanovništva i u jačini uticaja ovih zagađujućih supstanci na zdravlje ljudi. Uticaj zagađujućih supstanci na zdravlje, pored

štetnosti same supstance, zavisi i od stanja zdravstvenog sistema, načina života i starosnog profila ispitivanog stanovništva (Brunekreef and Holgate 2002) koji se donekle ogledaju u BI vrednostima, ali nisu bili predmet ovog poglavlja.

Interesantno je da su koncentracije zagađujućih materija u ispitivanim sredinama pokazale uglavnom negativan trend, što znači da su mere preduzete pre i tokom perioda 2011-2015. godine urodile plodom. Međutim, postoji nekoliko izuzetaka. Statistički značajni pozitivni trendovi ($p < 0,01$) zabeleženi su u Kraljevu za NO_2 , u Kragujevcu, Loznici, Paraćinu i Valjevu za PM_{10} i u Kikindi za O_3 . Analiza podataka posle 2015. godine neophodna je kako bi se izveli korektni zaključci i napravili uspešni planovi za promenu trendova zagađenja u ovim sredinama. Međutim, zbog nedostatka finansija, u državnoj mreži za procenu kvaliteta vazduha svake godine se zbog kvarova smanjuje procenat mernih stanica sa validnom količinom podataka ($> 75\%$ u toku godine), što znatno otežava dalje napore u ovom smeru.

Neke od mera preduzetih za smanjenje zagađenja vazduha na teritoriji Republike Srbije sprovedene od 2011. do 2016. godine opisane su u daljem tekstu.

Prema izveštaju Belis et al. (2017), Republika Srbija počela je da primenjuje odredbe Direktive o kvalitetu vazduha koje se tiču planova kvaliteta vazduha. Glavna meta planova bila su prekoračenja PM_{10} , osim Bora, gde su se prekoračenja odnosila na koncentracije SO_2 .

Drumski prevoz je jedan od glavnih izvora PM_{10} i NO_2 u urbanim sredinama. Propisi za smanjenje emisija iz saobraćaja vozila na snazi su u većini zemalja u regionu. U poslednjih pet godina u Srbiji je započeta modernizacija voznog parka javnog i privatnog prevoza. Započet je i razvoj biciklističke infrastrukture i promocija ekološki prihvatljivijeg saobraćaja. Smanjenje emisija očekuje se i od novih infrastrukturnih projekata: gradnje autoputa za skretanje dela saobraćajnih tokova izvan gradskog jezgra u Beogradu i povećanja nosivosti železničkog sistema. Planovi za promociju zamene zastarelih peći i za razvoj daljinskog grejanja usvojeni su kako bi se smanjila opsežna upotreba drva i uglja za grejanje domaćinstava zimi, a time i posledične emisije PM i SO_2 . U okviru ovog plana, na teritoriji Beograda do 2013. godine ugašene su brojne individualne kotlarnice, a zgrade priključene na daljinsko grejanje.

Energetski sektor predstavlja poseban problem ne samo u Srbiji već i u regionu pošto se pored hidroenergije u velikoj meri zasniva na sagorevanju lignita u zastarelim termoelektranama. Planirane mere za poboljšanje kvaliteta vazduha u ovom sektoru uključuju upotrebu uglja sa malim sadržajem sumpora, tehničke mere smanjenja emisija poput ugradnje elektrostatičkih filtera i, kada je to moguće, kompletnu zamenu instalacija. U tu svrhu, u TE Nikola Tesla, najvećoj TE u Srbiji, instalirani su novi sistemi za uklanjanje i transport pepela i elektrostatički filteri za redukciju emisija čestičnog zagađenja. U TE Kostolac, ugrađen je sistem za desulfurizaciju gasova koji se nažalost još uvek ne koristi (Holland 2016).

U sektoru industrije naponi su usmereni na modernizaciju postrojenja uvođenjem manje zagađujućih tehnoloških procesa ili zamenom potrošnog goriva. Na primer, nova topionica bakra u Rudarsko-topioničarskom kombinatu Bor počela je da radi kao deo mera sadržan u

planu kvaliteta vazduha za aglomeraciju Bor. Rafinerije NIS-a u Pančevu i Novom Sadu takođe su renovirane tokom ispitivanog perioda.

5 Zaključak

U okviru disertacije prikazani su rezultati merenja i analize sastava $PM_{2,5}$ frakcije čestica suspendovanih u vazduhu na rubu urbane sredine Beograda tokom perioda maj 2014 - maj 2015. godine. Alokacija – identifikacija i određivanje doprinosa – dominantnih izvora emisije $PM_{2,5}$ izvršena je primenom PMF modela. Ispitivanje zavisnosti koncentracije $PM_{2,5}$ i doprinosa identifikovanih izvora od obrazaca atmosferske cirkulacije urađeno je na dva nivoa, lokalnom i prekograničnom. Ispitan je i uticaj lokalne atmosferske cirkulacije na koncentracije neorganskih gasova (SO_2 i NO_2). Takođe su naznačene geografske oblasti sa potencionalno značajnim prekograničnim doprinosima. Pored toga, procenjeni su zdravstveni efekti $PM_{2,5}$ i pojedinih komponenti u njihovom sastavu na izloženo stanovništvo u Beogradu, a procenjeni su i uticaji nivoa PM_{10} , O_3 , NO_2 i SO_2 na smrtnost stanovnika Beograda i Republike Srbije.

Rezultati merenja i analize sastava $PM_{2,5}$ ukazali su na sledeće:

- Srednja godišnja masena koncentracija $PM_{2,5}$ nije bila u skladu sa preporukama SZO, ali je bila u skladu sa nacionalnim standardima i standardima EK. Dnevna granična vrednost, preporučena od strane SZO, prekoračena je tokom 33 % dana u ispitivanom periodu skoro ekskluzivno tokom grejne sezone.
- Postoji dugoročno smanjenje koncentracija nekih antropogenih komponenti - S, Ni, V, Ba, Pb, Zn i Cr - u sastavu $PM_{2,5}$ u gradskom području Beograda i može se pripisati kako regionalnom tako i lokalnom smanjenju emisija zagađujućih materija.
- Značajne sezonske razlike primetne su u elementnom sastavu $PM_{2,5}$ sa većim koncentracijama tokom grejne sezone.
- Ca i Ti su prirodnog porekla ($FO < 10$), K, Mn i Fe pod umerenim uticajem antropogenih aktivnosti ($10 < FO < 100$), a svi ostali elementi pod visokim uticajem antropogenih aktivnosti u sledećem poretku: $Br > As > S > Pb > Zn > Cu > Ni > V > Cr$ ($100 < FO < 1000$).
- Maseni udeo tri najzastupljenija jona (SO_4^{2-} , NO_3 i NH_4^+) u $PM_{2,5}$ bio je 29,6 %, a koncentracije sva tri jona bile su značajno više tokom grejne sezone.
- Vrednosti neutralizacionog odnosa tokom obe sezone sugerišu dominantnu kiselost $PM_{2,5}$.

Analizom lokalnih i prekograničnih izvora emisije $PM_{2,5}$ i neorganskih gasnih prekursora utvrđeno je sledeće:

- Primenom PMF modela identifikovano je 5 dominantnih grupa izvora (faktora): sagorevanje biomase (SB, $3,0 \pm 0,1 \mu g m^{-3}$), saobraćaj (SAOB, $0,8 \pm 0,1 \mu g m^{-3}$), regionalno sagorevanje fosilnih goriva i sekundarni sulfati (SSULF, $6,0 \pm 0,2 \mu g m^{-3}$), lokalno sagorevanje fosilnih goriva i nitrati (LS/ NO_3 , $6,2 \pm 0,2 \mu g m^{-3}$) i resuspenzija prašine (RES, $1,1 \mu g m^{-3} \pm 0,1 \mu g m^{-3}$)
- Identifikacija definisanih faktora zadovoljila je sva tri testa validnosti: *bootstrap* analizu, DISP analizu i DeltaSA test.
- Najveći relativni doprinos masenim koncentracijama $PM_{2,5}$ u Beogradu tokom mernog perioda imali su sekundarni neorganski aerosoli – sekundarni nitrati i sulfati – u

kombinaciji sa primarnim emisijama iz lokalnog sagorevanja fosilnih goriva, dok je relativni doprinos emisija sagorevanja biomase bio znatno niži.

- Trend smanjenja doprinosa SSULF počevši od maja pa sve do početka oktobra 2014. godine, uz nagli pad i najniže vrednosti vezane za kraj jula iste godine, ukazao je na uticaj „lokalnih“ termoelektrana, naročito emisija iz termoelektrane „Kostolac“, na koncentracije sekundarnih sulfata u Beogradu. Porast doprinosa početkom oktobra ukazao je na sagorevanje fosilnih goriva bogatih sumporom za potrebe grejanja u Beogradu i okolini.
- Prikazani rezultati CBPF analize ukazali su da je dominantno poreklo SB, LS/NO₃ i SAOB lokalno, dok regionalni i prekogranični transport mogu imati značajan uticaj na doprinose SSULF i RES.
- Analiza PM₁₀, SO₂ i NO₂ od brzine i pravca vetra takođe je uputila na to da su dominantni izvori najvećim delom lokalnog tipa, naročito tokom grejne sezone.
- Smanjeni kapaciteti termoelektrana u Republici Srbiji, koji su bili posledice poplava 2014. godine, pomogli su identifikaciju prekograničnih doprinosa sekundarnim sulfatima poreklom iz zemalja u regionu (Severne Makedonije, Grčke, Bugarske, Rumunije)
- Predviđanja NOAA HYSPLIT modela sugerisala su doprinose nekoliko epizoda saharske prašine, dok je visok doprinos 17-og marta 2015. godine poticao iz regije istočno od Kaspijskog mora, moguće iz turkmenistanske pustinje.

Analizom uticaja PM_{2,5} i komponenti u njihovom sastavu na zdravlje ljudi utvrđeno je sledeće:

- Najviše prevremenih smrtnih slučajeva, procenjenih AirQ+ modelom, vezano je za kardiovaskularna oboljenja kao što su ishemijska bolest srca i moždani udar, a zatim za bolesti respiratornog sistema, hroničnu opstruktivnu bolest pluća i rak pluća.
- Ukupan broj procenjenih prevremenih smrtnih slučajeva bio je 1142, odnosno oko 6,3 % ukupnog godišnjeg mortaliteta. Od toga, 144 (12,6 %) slučajeva pripisano je sadržaju sulfata i nitrata u PM_{2,5}
- Vrednosti ILCR i HQ parametara nisu ukazali na značajne kancerogene i nekancerogene rizike ispitanih hemijskih vrsta (As, Ni, Cr i Pb), osim u slučaju As i Cr čija je vrednost ILCR bila veća od 10⁻⁶, ali i dalje daleko niži od 10⁻⁴ koja se smatra visokom.
- Što se kancerogenih efekata tiče, samo je udeo As u LS/NO₃ pokazao uticaj veći od prihvatljivog (ILCR > 10⁻⁶), dok su kumulativni efekti (As, Ni, Cr i Pb) bili veći od 10⁻⁶ u slučaju LS/NO₃, SSULF i RES.
- Prema rezultatima AirQ+ modela, izvori koji doprinose ukupnom mortalitetu populacije Beograda su SSULF, LS/NO₃ i SB koji najviše doprinose stvaranju SO₄²⁻ i NO₃⁻ jona.

Analizom uticaja PM₁₀, O₃, NO₂, SO₂ na mortalitet stanovništva Republike Srbije utvrđeno je sledeće:

- Uticaj povišenih koncentracija zagađujućih supstanci na mortalitet stanovništva opada u sledećem nizu: PM₁₀, O₃, NO₂, SO₂.

- Bor se izdvaja kao daleko najzagađenija sredina kad su u pitanju PM₁₀ i SO₂ sa procenjenom stopom smrtnosti preko tri puta većom nego u ostalim oblastima.
- Čestično (PM₁₀) zagađenje predstavlja poseban problem u Valjevu, Kosjeriću, Smederevu, Beogradu i Nišu.
- Uticaj prizemnog O₃ bio je najveći u Paraćinu i Kosjeriću.
- Povišene koncentracije NO₂ predstavljaju poseban problem u Beogradu, a zatim u Kraljevu, Kragujevcu i Novom Sadu.
- SO₂ predstavlja potencijalan problem u Zaječaru i Šapcu, dok uticaje izloženosti koncentracijama preko 20 µg m⁻³ ne bi trebalo zanemariti u sredinama poput Beograda zbog velikog broja stanovnika.
- Ako bi masene koncentracije PM₁₀, O₃ i SO₂ bile u skladu sa dnevnim standardnim vrednostima koje preporučuje SZO, smanjenje prevremenog mortaliteta u svim oblastima zajedno na godišnjem nivou bilo bi 356 (95 % CI: 237 – 475), 60 (95 % CI: 29 – 89) i 137 (95 % CI: 103 – 165), respektivno.
- Stope smrtnosti pridružene PM₁₀ u Beogradu i Nišu bile su među najvišim u Evropi. U Novom Sadu vrednosti bile su uporedive sa ostalim južnoevropskim gradovima, ali i dalje veće nego u Beču, Londonu, Briselu, Dublinu i manjim gradovima u Francuskoj.
- Masene koncentracije PM₁₀, O₃, NO₂ i SO₂ tokom perioda 2011-2015. godina u ispitivanim sredinama pokazale su uglavnom negativan trend, što znači da su mere smanjenja zagađenja preduzete pre i tokom tog perioda urodile plodom. Međutim, statistički značajni pozitivni trendovi ($p < 0,01$) zabeleženi su u Kraljevu za NO₂, u Kragujevcu, Loznici, Paraćinu i Valjevu za PM₁₀ i u Kikindi za O₃.

Rezultati disertacije pokazuju da, iako su dosadašnji naponi da se smanji zagađenje vazduha urodili plodom, nivoi zagađenja još uvek nisu u skladu sa međunarodnim i nacionalnim standardima, niti su bezopasni po zdravlje stanovništva. Posebnu pažnju zahteva regulacija korišćenja fosilnih goriva, a naročito goriva sa visokim sadržajem sumpora, kroz smanjenje količine ili unapređenjem tehnologija sagorevanja, kako na lokalnoj tako i na regionalnoj skali.

6 Literatura

- Alves CA, Gomes J, Nunes T, et al (2015) Size-segregated particulate matter and gaseous emissions from motor vehicles in a road tunnel. *Atmospheric Res* 153:134–144. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2014.08.002>
- Amato F, Alastuey A, de la Rosa J, et al (2014) Trends of road dust emissions contributions on ambient air particulate levels at rural, urban and industrial sites in southern Spain. *Atmospheric Chem Phys* 14:3533–3544. <https://doi.org/10.5194/acp-14-3533-2014>
- Amato F, Alastuey A, Karanasiou A, et al (2015) AIRUSE-LIFE+: a harmonized PM speciation and source apportionment in 5 Southern European cities. *Atmospheric Chem Phys Discuss* 15:23989–24039. <https://doi.org/10.5194/acpd-15-23989-2015>
- Anderson JO, Thundiyil JG, Stolbach A (2012) Clearing the Air: A Review of the Effects of Particulate Matter Air Pollution on Human Health. *J Med Toxicol* 8:166–175. <https://doi.org/10.1007/s13181-011-0203-1>
- Anderson N, Strader R, Davidson C (2003) Airborne reduced nitrogen: ammonia emissions from agriculture and other sources. *Environ Int* 29:277–286. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(02\)00186-1](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(02)00186-1)
- Anderson R, Atkinson R, Peacock J, et al (2004) Meta-analysis of time-series studies and panel studies of Particulate Matter (PM) and Ozone (O₃). WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark
- Anttila P, Stefanovska A, Nestorovska-Krsteska A, et al (2016) Characterisation of extreme air pollution episodes in an urban valley in the Balkan Peninsula. *Air Qual Atmosphere Health* 9:129–141. <https://doi.org/10.1007/s11869-015-0326-7>
- Aphekomp (2012) Improving Knowledge and Communication for Decision Making on Air Pollution and Health in Europe (Aphekomp): Aphekomp City Reports
- Atkinson RW, Mills IC, Walton HA, Anderson HR (2015) Fine particle components and health—a systematic review and meta-analysis of epidemiological time series studies of daily mortality and hospital admissions. *J Expo Sci Environ Epidemiol* 25:208–214. <https://doi.org/10.1038/jes.2014.63>
- Bartonova A, Jovasevic-Stojanovic M (2012) Integrated assessment and management of ambient particulate matter: International perspective and current research in Serbia. *Chem Ind Chem Eng Q* 18:605–615. <https://doi.org/10.2298/CICEQ121125124B>
- Barwise AJG (1990) Role of nickel and vanadium in petroleum classification. *Energy Fuels* 4:647–652. <https://doi.org/10.1021/ef00024a005>
- Basart S, Pérez C, Nickovic S, et al (2012) Development and evaluation of the BSC-DREAM8b dust regional model over Northern Africa, the Mediterranean and the

Middle East. *Tellus B Chem Phys Meteorol* 64:18539. <https://doi.org/10.3402/tellusb.v64i0.18539>

Battye W (2003) Evaluation and improvement of ammonia emissions inventories. *Atmos Environ* 37:3873–3883. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00343-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00343-1)

Bauer SE, Koch D, Unger N, et al (2007) Nitrate aerosols today and in 2030: a global simulation including aerosols and tropospheric ozone. *Atmospheric Chem Phys* 7:5043–5059. <https://doi.org/10.5194/acp-7-5043-2007>

BE (2014) Godišnji finansijski izveštaji JKP „Beogradske elektrane“ za 2013. godinu. Beogradske Elektrane

Belis CA, Harrison RM, Hopke PK, et al (2019a) European Guide on Air Pollution Source Apportionment with Receptor Models

Belis CA, Karagulian F, Larsen BR, Hopke PK (2013) Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe. *Atmos Environ* 69:94–108. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.11.009>

Belis CA, Larsen BR, Amato F, et al (2014) Air Pollution Source Apportionment with Receptor Models

Belis CA, Paradiz B, Knezevic J (2017) Ex-ante assessment of air quality in EUSALP and EUSAIR macro-regions: Towards a coordinated science-based approach in support of policy development. Publications Office of the European Union, Luxembourg

Belis CA, Pisoni E, Degraeuwe B, et al (2019b) Urban pollution in the Danube and Western Balkans regions: The impact of major PM_{2.5} sources. *Environ Int* 133:105158. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105158>

Belis CA, Pisoni E, Thunis P (2016) Air Quality in the Danube macroregion. Towards a science based coordinated approach. Publications Office of the European Union

Bencs L, Ravindra K, de Hoog J, et al (2008) Mass and ionic composition of atmospheric fine particles over Belgium and their relation with gaseous air pollutants. *J Environ Monit* 10:1148. <https://doi.org/10.1039/b805157g>

Bessagnet B, Menut L, Aymoz G, et al (2008) Modeling dust emissions and transport within Europe: The Ukraine March 2007 event. *J Geophys Res* 113:. <https://doi.org/10.1029/2007JD009541>

Brook RD (2007) Why Physicians Who Treat Hypertension Should Know More About Air Pollution. *J Clin Hypertens* 9:629–635. <https://doi.org/10.1111/j.1524-6175.2007.07187.x>

- Brook RD, Rajagopalan S, Pope CA, et al (2010) Particulate Matter Air Pollution and Cardiovascular Disease: An Update to the Scientific Statement From the American Heart Association. *Circulation* 121:2331–2378. <https://doi.org/10.1161/CIR.0b013e3181dbee1>
- Brown JS, Gordon T, Price O, Asgharian B (2013) Thoracic and respirable particle definitions for human health risk assessment. *Part Fibre Toxicol* 10:12. <https://doi.org/10.1186/1743-8977-10-12>
- Brown SG, Eberly S, Paatero P, Norris GA (2015) Science of the Total Environment Methods for estimating uncertainty in PMF solutions: Examples with ambient air and water quality data and guidance on reporting PMF results. *Sci Total Environ* 518–519:626–635. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.022>
- Brunekreef B, Holgate ST (2002) Air pollution and health. 1233–1242
- Calvo AI, Alves C, Castro A, et al (2013) Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues. *Atmospheric Res* 120–121:1–28. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2012.09.021>
- CARB (2015) SOP MLD055: Standard Operating Procedure for Determination of PM2.5 Mass and PM Coarse Mass by Gravimetric Analysis
- CARB (2003) SOP MLD064: Anions and Cations in PM2.5 Speciation Samples by Ion Chromatography
- Carslaw DC, Ropkins K (2012) openair — An R package for air quality data analysis. *Environ Model Softw* 27–28:52–61. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2011.09.008>
- Chen LC, Lippmann M (2009) Effects of Metals within Ambient Air Particulate Matter (PM) on Human Health. *Inhal Toxicol* 21:1–31. <https://doi.org/10.1080/08958370802105405>
- Cohen AJ, Brauer M, Burnett R, et al (2017) Estimates and 25-year trends of the global burden of disease attributable to ambient air pollution: an analysis of data from the Global Burden of Diseases Study 2015. *The Lancet* 389:1907–1918. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(17\)30505-6](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(17)30505-6)
- Cohen AJ, Samet JM, Straif K, International Agency for Research on Cancer (2013) Air pollution and cancer. International Agency for Research on Cancer, Lyon
- Dai Q-L, Bi X-H, Wu J-H, et al (2015) Characterization and Source Identification of Heavy Metals in Ambient PM10 and PM2.5 in an Integrated Iron and Steel Industry Zone Compared with a Background Site. *Aerosol Air Qual Res* 15:875–887. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2014.09.0226>

- Di Vaio P, Magli E, Caliendo G, et al (2018) Heavy Metals Size Distribution in PM10 and Environmental-Sanitary Risk Analysis in Acerra (Italy). *Atmosphere* 9:58. <https://doi.org/10.3390/atmos9020058>
- Domazet I, Stosic I (2017) Basic characteristics of competitive relations in the after-sales market of motor vehicles in Serbia. *Ekonomika Preduzeca* 65:413–426. <https://doi.org/10.5937/EKOPRE1706413D>
- Dorđević D, Mihajlidi-Zelić A, Relić D, et al (2012) Size-segregated mass concentration and water soluble inorganic ions in an urban aerosol of the Central Balkans (Belgrade). *Atmos Environ* 46:309–317. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.09.057>
- Draxler RR, Rolph GD (2013) HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website. Silver Spring, MD: NOAA Air Resources Laboratory.
- Duričić-Milanković J (2019) Fizičko-hemijske karakteristike suburbanog atmosferskog aerosola i procena doprinosa izvora emisija primenom receptor modela, Doktorska disertacija
- Duričić-Milanković J, Anđelković I, Pantelić A, et al (2018) Size-segregated trace elements in continental suburban aerosols: seasonal variation and estimation of local, regional, and remote emission sources. *Environ Monit Assess* 190:. <https://doi.org/10.1007/s10661-018-6962-2>
- EC (2014) Serbia Floods 2014. European Commission, World Bank and Government of the Republic of Serbia, Belgrade, Serbia
- Engelhart GJ, Hildebrandt L, Kostenidou E, et al (2011) Water content of aged aerosol. *Atmospheric Chem Phys* 11:911–920. <https://doi.org/10.5194/acp-11-911-2011>
- EPA (2009) Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part F, Supplemental Guidance for Inhalation Risk Assessment). U.S. Environmental Protection Agency
- EPA (1989) Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part A). U.S. Environmental Protection Agency
- EPA (2012) Provisional Assessment Of Recent Studies On Health Effects Of Particulate Matter Exposure. U.S. Environmental Protection Agency
- EPS (2017) Electric Power Industry of Serbia 2016 Environmental Report
- Fattore E, Paiano V, Borgini A, et al (2007) Human health risk in relation to air quality in two municipalities in an industrialized area of Northern Italy. *Environ Res* 111:1321–1327. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2011.06.012>

- Fattore E, Paiano V, Borgini A, et al (2011) Human health risk in relation to air quality in two municipalities in an industrialized area of Northern Italy. *Environ Res* 111:1321–1327. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2011.06.012>
- Feng B, Song X, Dan M, et al (2019) High level of source-specific particulate matter air pollution associated with cardiac arrhythmias. *Sci Total Environ* 657:1285–1293. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.178>
- Fleming ZL, Monks PS, Manning AJ (2012) Review: Untangling the influence of air-mass history in interpreting observed atmospheric composition. *Atmospheric Res* 104–105:1–39. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2011.09.009>
- Fuzzi S, Baltensperger U, Carslaw K, et al (2015) Particulate matter, air quality and climate: lessons learned and future needs. *Atmospheric Chem Phys* 15:8217–8299. <https://doi.org/10.5194/acp-15-8217-2015>
- Gebhart KA, Malm WC, Day D (1994) Examination of the effects of sulfate acidity and relative humidity on light scattering at Shenandoah National Park. *Atmos Environ* 28:841–849. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(94\)90243-7](https://doi.org/10.1016/1352-2310(94)90243-7)
- Gehring U, Wijga AH, Brauer M, et al (2010) Traffic-related Air Pollution and the Development of Asthma and Allergies during the First 8 Years of Life. *Am J Respir Crit Care Med* 181:596–603. <https://doi.org/10.1164/rccm.200906-0858OC>
- Grahame T, Hidy GM (2007) Secondary Sulfate Effects? *Environ Health Perspect* 115:a. <https://doi.org/10.1289/ehp.10293>
- Guerreiro C, González Ortiz A, Leeuw F de, et al (2018) Air quality in Europe - 2018 report.
- Gvero P, Radic R, Kotur M, Kardas D (2018) Urban air pollution caused by the emission of PM10 from the small household devices and abatement measures. *Therm Sci* 22:2325–2333. <https://doi.org/10.2298/TSCI180119152G>
- Harrison RM, Hester RE, Querol X (eds) (2016) *Airborne Particulate Matter: Sources, Atmospheric Processes and Health*. Royal Society of Chemistry, Cambridge
- Harrison RM, Yin J (2000) Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health? *Sci Total Environ* 249:85–101. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00513-6](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00513-6)
- Heintzenberg J (1985) What can we learn from aerosol measurements at baseline stations? *J Atmospheric Chem* 3:153–169. <https://doi.org/10.1007/BF00049374>
- Henschel S, Chan G (2013) Health risks of air pollution in Europe – HRAPIE project from air pollution – results from the survey of experts. World Health Organization (WHO) Regional Office for Europe

- Hien PD, Bac VT, Thinh NTH (2004) PMF receptor modelling of fine and coarse PM10 in air masses governing monsoon conditions in Hanoi, northern Vietnam. *Atmos Environ* 38:189–201. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.09.064>
- Hoffmann B, Moebus S, Möhlenkamp S, et al (2007) Residential Exposure to Traffic Is Associated With Coronary Atherosclerosis. *Circulation* 116:489–496. <https://doi.org/10.1161/CIRCULATIONAHA.107.693622>
- Holland M (2016) Health Impacts of Coal Fired Power Stations in the Western Balkans. *Health and Environment Alliance (HEAL)*
- Hsu Y-K, Holsen TM, Hopke PK (2003) Comparison of hybrid receptor models to locate PCB sources in Chicago. *Atmos Environ* 37:545–562. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00886-5](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00886-5)
- IRIS (1992) Benzo [a] pyrene (BaP): Integrated Risk Information System (IRIS) Chemical Assessment Summary
- Ito K, Christensen WF, Eatough DJ, et al (2006) PM source apportionment and health effects: 2. An investigation of intermethod variability in associations between source-apportioned fine particle mass and daily mortality in Washington, DC. *J Expo Sci Environ Epidemiol* 16:300–310. <https://doi.org/10.1038/sj.jea.7500464>
- Izhar S, Goel A, Chakraborty A, Gupta T (2015) Chemosphere Annual trends in occurrence of submicron particles in ambient air and health risk posed by particle bound metals. 146:582–590
- Järup L (2003) Hazards of heavy metal contamination. *Br Med Bull* 68:167–182. <https://doi.org/10.1093/bmb/ldg032>
- Jeong SJ (2013) The Impact of Air Pollution on Human Health in Suwon City. *Asian J Atmospheric Environ* 7:227–233. <https://doi.org/10.5572/ajae.2013.7.4.227>
- Jeričević A, Džaja Grgičin V, Telišman Prtenjak M, et al (2016) Analyses of urban and rural particulate matter mass concentrations in Croatia in the period 2006-2014. *Geofizika* 33:157–181. <https://doi.org/10.15233/gfz.2016.33.8>
- Jevtić M, Dragić N, Bijelović S, Popović M (2014) Cardiovascular diseases and air pollution in Novi Sad, Serbia. *Int J Occup Med Environ Health* 27:. <https://doi.org/10.2478/s13382-014-0239-y>
- Joksic J, Jovasevic-Stojanovic M, Bartonova A, et al (2009) Physical and chemical characterization of the particulate matter suspended in aerosols from the urban area of Belgrade. *J Serbian Chem Soc* 74:1319–1333. <https://doi.org/10.2298/JSC0911319J>

- Jovanović MV, Savić J, Kovačević R, et al (2020) Comparison of fine particulate matter level, chemical content and oxidative potential derived from two dissimilar urban environments. *Sci Total Environ* 708:135209. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135209>
- JRC/IES (2018) JRC, Institute for Environment and Sustainability - IES/MARS Unit
- Kampa M, Castanas E (2008) Human health effects of air pollution. *Environ Pollut* 151:362–367. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.012>
- Katsouyanni K (2003) Ambient air pollution and health. *Br Med Bull* 68:143–156. <https://doi.org/10.1093/bmb/ldg028>
- Khaniabadi YO, Goudarzi G, Daryanoosh SM, et al (2017) Exposure to PM₁₀, NO₂, and O₃ and impacts on human health. *Environ Sci Pollut Res* 24:2781–2789. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8038-6>
- Khaniabadi YO, Hopke PK, Goudarzi G (2016) Cardiopulmonary mortality and COPD attributed to ambient ozone. *Environ Res* 152:336–341. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.10.008>
- Kostenidou E, Kaltsonoudis C, Tsiflikiotou M, et al (2013) Burning of olive tree branches: a major organic aerosol source in the Mediterranean. *Atmospheric Chem Phys* 13:8797–8811. <https://doi.org/10.5194/acp-13-8797-2013>
- Kovačević R (2016) SADRŽAJ I SASTAV RESPIRABILNIH ČESTICA U URBANOJ SREDINI GRADA BORA
- Kursun Unver I, Terzi M (2018) Distribution of trace elements in coal and coal fly ash and their recovery with mineral processing practices: A review. *J Min Environ*. <https://doi.org/10.22044/jme.2018.6855.1518>
- Le Tertre A, Henschel S, Atkinson RW, et al (2014) Impact of legislative changes to reduce the sulphur content in fuels in Europe on daily mortality in 20 European cities: an analysis of data from the Aphekom project. *Air Qual Atmosphere Health* 7:83–91. <https://doi.org/10.1007/s11869-013-0215-x>
- Liu B, Wu J, Zhang J, et al (2017) Characterization and source apportionment of PM_{2.5} based on error estimation from EPA PMF 5.0 model at a medium city in China. *Environ Pollut* 222:10–22. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.01.005>
- Loomis D, Huang W, Chen G (2014) The International Agency for Research on Cancer (IARC) evaluation of the carcinogenicity of outdoor air pollution: focus on China. *Chin J Cancer* 33:189–196. <https://doi.org/10.5732/cjc.014.10028>

- Lv Z, Wei W, Cheng S, et al (2020) Meteorological characteristics within boundary layer and its influence on PM_{2.5} pollution in six cities of North China based on WRF-Chem. *Atmos Environ* 228:117417. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117417>
- Manousakas M, Papaefthymiou H, Diapouli E, et al (2017) Assessment of PM_{2.5} sources and their corresponding level of uncertainty in a coastal urban area using EPA PMF 5.0 enhanced diagnostics. *Sci Total Environ* 574:155–164. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.047>
- Martinelli N, Olivieri O, Girelli D (2013) Air particulate matter and cardiovascular disease: A narrative review. *Eur J Intern Med* 24:295–302. <https://doi.org/10.1016/j.ejim.2013.04.001>
- Martinez GS, Spadaro JV, Chapizanis D, et al (2018) Health Impacts and Economic Costs of Air Pollution in the Metropolitan Area of Skopje. 1–11. <https://doi.org/10.3390/ijerph15040626>
- Martuzzi M (2006) Health impact of PM₁₀ and ozone in 13 italian cities. World Health Organization Europe, Copenhagen, Denmark
- Martuzzi M (2002) Health impact assessment of air pollution in the eight major Italian cities. World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark
- Masiol M, Benetello F, Harrison RM, et al (2015) Spatial, seasonal trends and transboundary transport of PM_{2.5} inorganic ions in the Veneto region (Northeastern Italy). *Atmos Environ* 117:19–31. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.06.044>
- McCubbin DR, Apelberg BJ, Roe S, Divita F (2002) Livestock Ammonia Management and Particulate-Related Health Benefits. *Environ Sci Technol* 36:1141–1146. <https://doi.org/10.1021/es010705g>
- Medina S, Ballester F, Chanel O, et al (2013) Quantifying the health impacts of outdoor air pollution : useful estimations for public health action
- Menegoz M, Dombrowski-Etchevers I (2009) Equilibrium of sinks and sources of sulphate over Europe: comparison between a six-year simulation and EMEP observations. *Atmos Chem Phys* 15
- Mészáros E (1999) Fundamentals of atmospheric aerosol chemistry. Akadémiai Kiadó, Budapest
- Minguillon M, Querol X, Alastuey A, et al (2007) PM₁₀ speciation and determination of air quality target levels. A case study in a highly industrialized area of Spain. *Sci Total Environ* 372:382–396. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.10.023>

- Miri M, Derakhshan Z, Allahabadi A, Ahmadi E (2016) Mortality and morbidity due to exposure to outdoor air pollution in Mashhad metropolis , Iran . The AirQ model approach. *Environ Res* 151:451–457. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.07.039>
- Miri M, Ebrahimi Aval H, Ehrampoush MH, et al (2017) Human health impact assessment of exposure to particulate matter: an AirQ software modeling. *Environ Sci Pollut Res* 24:16513–16519. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9189-9>
- MME/RS (2016) Progress Report on the Implementation of the National Renewable Energy Action Plan of the Republic of Serbia. Ministry of Mining and Energy, Republic of Serbia
- Morawska L, (Jim) Zhang J (2002) Combustion sources of particles. 1. Health relevance and source signatures. *Chemosphere* 49:1045–1058. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00241-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00241-2)
- Naddafi K, Hassanvand MS, Yunesian M, et al (2012) Health impact assessment of air pollution in megacity of Tehran, Iran. *Iran J Environ Health Sci Eng* 9:28. <https://doi.org/10.1186/1735-2746-9-28>
- Nikezić DP, Gršić ZJ, Dramlić DM, et al (2017) Modeling air concentration of fly ash in Belgrade, emitted from thermal power plants TNTA and TNTB. *Process Saf Environ Prot* 106:274–283. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.06.009>
- Nourmoradi H, Omid Khaniabadi Y, Goudarzi G, et al (2016) Air Quality and Health Risks Associated With Exposure to Particulate Matter: A Cross-Sectional Study in Khorramabad, Iran. *Health Scope* 5:. <https://doi.org/10.17795/jhealthscope-31766>
- Ntziachristos L, Ning Z, Geller MD, et al (2007) Fine, ultrafine and nanoparticle trace element compositions near a major freeway with a high heavy-duty diesel fraction. *Atmos Environ* 41:5684–5696. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.02.043>
- Oliveri Conti G, Heibati B, Kloog I, et al (2017) A review of AirQ Models and their applications for forecasting the air pollution health outcomes. *Environ Sci Pollut Res* 24:6426–6445. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8180-1>
- Ostro B, Feng W-Y, Broadwin R, et al (2007) The Effects of Components of Fine Particulate Air Pollution on Mortality in California: Results from CALFINE. *Environ Health Perspect* 115:13–19. <https://doi.org/10.1289/ehp.9281>
- Paatero P, Eberly S, Brown SG, Norris GA (2013) Methods for estimating uncertainty in factor analytic solutions. 781–797. <https://doi.org/10.5194/amt-7-781-2014>
- Paatero P, Hopke PK, Hoppenstock J, Eberly SI (2003) Advanced Factor Analysis of Spatial Distributions of PM_{2.5} in the Eastern United States. *Environ Sci Technol* 37:2460–2476. <https://doi.org/10.1021/es0261978>

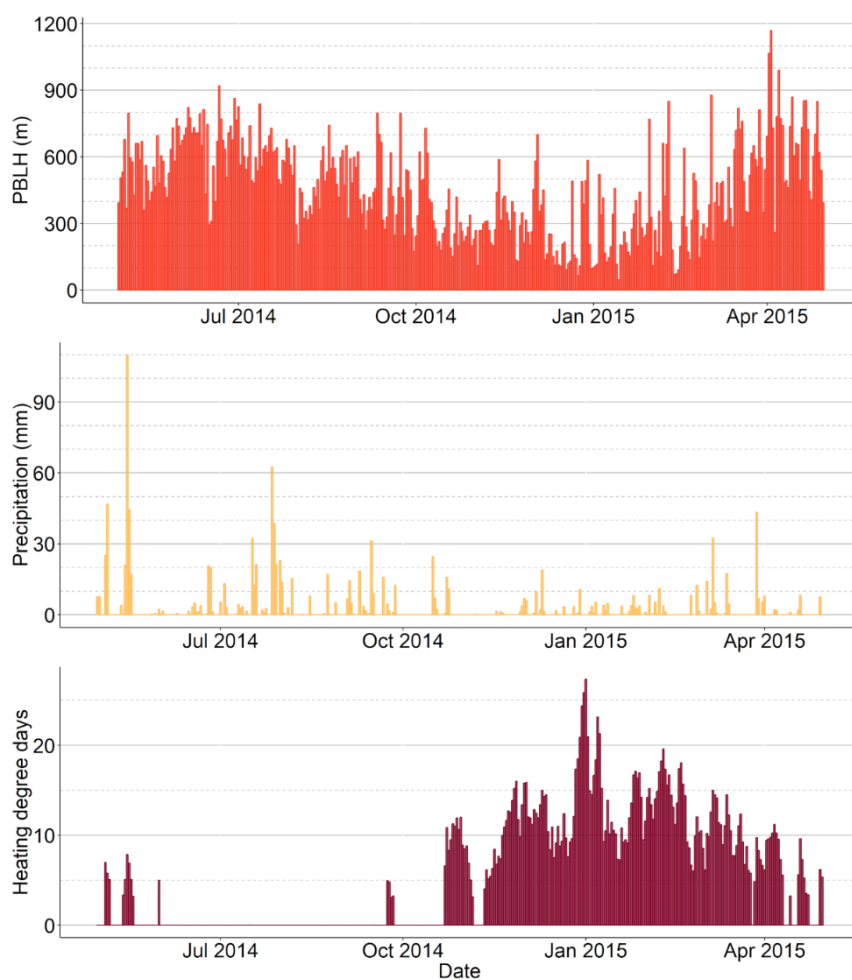
- Pacyna JM, Ottar B (1989) Control and Fate of Atmospheric Trace Metals. Springer Netherlands, Dordrecht
- Pacyna JM, Semb A, Hanssen JE (1984) Emission and long-range transport of trace elements in Europe. *Tellus B Chem Phys Meteorol* 36:163–178. <https://doi.org/10.3402/tellusb.v36i3.14886>
- Pascal M, Corso M, Chanel O, et al (2013) Assessing the public health impacts of urban air pollution in 25 European cities: Results of the Aphekom project. *Sci Total Environ* 449:390–400. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.01.077>
- Pascal M, Corso M, Ung A, et al (2011) Guidelines for assessing the health impacts of air pollution in European cities. French Institute for Public Health Surveillance, Saint-Maurice, France
- Pérez C, Nickovic S, Pejanovic G, et al (2006) Interactive dust-radiation modeling: A step to improve weather forecasts. *J Geophys Res* 111:D16206. <https://doi.org/10.1029/2005JD006717>
- Perez L, Declercq C, In C, et al (2013) Chronic burden of near-roadway traffic pollution in 10 European cities (APHEKOM network). 594–605. <https://doi.org/10.1183/09031936.00031112>
- Perisic M (2016) Primena hibridnih receptorskih modela u analizi kvaliteta vazduha i transporta zagađujućih materija u Beogradu. Univerzitet u Beogradu
- Perišić M, Rajšić S, Šoštarić A, et al (2017) Levels of PM₁₀-bound species in Belgrade, Serbia: spatio-temporal distributions and related human health risk estimation. *Air Qual Atmosphere Health* 10:93–103. <https://doi.org/10.1007/s11869-016-0411-6>
- Pernigotti D, Belis CA (2018) DeltaSA tool for source apportionment benchmarking, description and sensitivity analysis. *Atmos Environ* 180:138–148. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.02.046>
- Perrone MG, Vratolis S, Georgieva E, et al (2018) Sources and geographic origin of particulate matter in urban areas of the Danube macro-region: The cases of Zagreb (Croatia), Budapest (Hungary) and Sofia (Bulgaria). *Sci Total Environ* 619–620:1515–1529. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.092>
- PKV (2016) Kvalitet životne sredine u Gradu Beogradu
- Polissar AV, Hopke PK, Paatero P, et al (1998) Atmospheric aerosol over Alaska: 2. Elemental composition and sources. *J Geophys Res Atmospheres* 103:19045–19057. <https://doi.org/10.1029/98JD01212>

- Pope CA, Dockery DW (2006) Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect. *J Air Waste Manag Assoc* 56:709–742. <https://doi.org/10.1080/10473289.2006.10464485>
- Popovic A, Djordjevic D (2008) Distribution of Trace and Major Elements in Lignite and Products of Its Combustion-Leaching Experiments and Cluster Analysis. In: Ozkaraova Gungor EB (ed) *Environmental Technologies*. I-Tech Education and Publishing
- Pöschl U (2005) Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects. *Angew Chem Int Ed* 44:7520–7540. <https://doi.org/10.1002/anie.200501122>
- Rajšić S, Mijić Z, Tasić M, et al (2008) Evaluation of the levels and sources of trace elements in urban particulate matter. *Environ Chem Lett* 6:95–100. <https://doi.org/10.1007/s10311-007-0115-0>
- Rajšić SF, Tasić MD, Novaković VT, Tomašević MN (2004) First assessment of the PM10 and PM2.5 particulate level in the ambient air of belgrade city. *Environ Sci Pollut Res* 11:158–164. <https://doi.org/10.1007/BF02979670>
- RHMZ (2014) Godisnji bilten za Srbiju, 2014. Republicki Hidrometeoroloski Zavod Srbije, Belgrade, Serbia
- Rogula-koźłowska W, Majewski G, Błaszczak B (2016) Origin-Oriented Elemental Profile of Fine Ambient Particulate Matter in Central European Suburban Conditions. 1–23. <https://doi.org/10.3390/ijerph13070715>
- Rogula-Koźłowska W, Sówka I, Mathews B, et al (2013) Size-Resolved Water-Soluble Ionic Composition of Ambient Particles in an Urban Area in Southern Poland. *J Environ Prot* 04:371–379. <https://doi.org/10.4236/jep.2013.44044>
- Rohr AC, Wyzga RE (2012) Attributing health effects to individual particulate matter constituents. *Atmos Environ* 62:130–152. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.07.036>
- Samek L (2016) Overall human mortality and morbidity due to exposure to air pollution. *Int J Occup Med Environ Health* 29:417–426. <https://doi.org/10.13075/ijomeh.1896.00560>
- Samoli E, Atkinson RW, Analitis A, et al (2016) Differential health effects of short-term exposure to source-specific particles in London, U.K. *Environ Int* 97:246–253. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.09.017>
- Schwarz J, Cusack M, Karban J, et al (2016) PM2.5 chemical composition at a rural background site in Central Europe, including correlation and air mass back trajectory analysis. *Atmospheric Res* 176–177:108–120. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2016.02.017>

- Seinfeld JH, Pandis SN (2016) Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change, Third edition. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey
- SG/RS (2013) Uredba o uslovima za monitoring i zahtevima kvaliteta vazduha
- Song F, Gao Y (2011) Size distributions of trace elements associated with ambient particular matter in the affinity of a major highway in the New Jersey–New York metropolitan area. *Atmos Environ* 45:6714–6723. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.08.031>
- SO/RS (2012) Statististički godišnjak Republike Srbije
- SO/RS (2013) Dwellings by the type of energy raw material used for heating. Statistical Office of the Republic of Serbia, Belgrade, Serbia
- SO/RS (2015) Municipalities and regions of the Republic of Serbia, 2015. Statistical Office of the Republic of Serbia
- Squizzato S, Cazzaro M, Innocente E, et al (2017) Urban air quality in a mid-size city - PM_{2.5} composition, sources and identification of impact areas: From local to long range contributions. *Atmospheric Res* 186:51–62. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2016.11.011>
- Squizzato S, Masiol M, Brunelli A, et al (2013) Factors determining the formation of secondary inorganic aerosol: a case study in the Po Valley (Italy). *Atmospheric Chem Phys* 13:1927–1939. <https://doi.org/10.5194/acp-13-1927-2013>
- Stafoggia M, Zauli-Sajani S, Pey J, et al (2016) Desert Dust Outbreaks in Southern Europe: Contribution to Daily PM₁₀ Concentrations and Short-Term Associations with Mortality and Hospital Admissions. *Environ Health Perspect* 124:413–419. <https://doi.org/10.1289/ehp.1409164>
- Stanisic-Stojic S, Stanisic N, Stojic A, Dzamic V (2016) Seasonal mortality variations of cardiovascular, respiratory and malignant diseases in the City of Belgrade. *Stanovnistvo* 54:83–104. <https://doi.org/10.2298/STNV151019001S>
- Stojić SS, Stanišić N, Stojić A, Šoštarić A (2016) Single and combined effects of air pollutants on circulatory and respiratory system-related mortality in Belgrade, Serbia. *J Toxicol Environ Health A* 79:17–27. <https://doi.org/10.1080/15287394.2015.1101407>
- Tasic M, Mijic Z, Rajsic S, et al (2010) Characteristics and Application of Receptor Models to the Atmospheric Aerosols Research. In: Kumar A (ed) *Air Quality*. Sciyo
- Thorpe A, Harrison RM (2008) Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. *Sci Total Environ* 400:270–282. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.06.007>

- Todorovic MN, Perisic MD, Kuzmanoski MM, et al (2015) Assessment of PM₁₀ pollution level and required source emission reduction in Belgrade area. *J Environ Sci Health Part A* 50:1351–1359. <https://doi.org/10.1080/10934529.2015.1059110>
- Todorović MN, Radenković MB, Onjia AE, Ignjatović LM (2020) Characterization of PM_{2.5} sources in a Belgrade suburban area: a multi-scale receptor-oriented approach. *Environ Sci Pollut Res*. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10129-z>
- Todorović MN, Radenković MB, Rajšić SF, Ignjatović LjM (2019) Evaluation of mortality attributed to air pollution in the three most populated cities in Serbia. *Int J Environ Sci Technol*. <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02384-6>
- Tomasi C, Fuzzi S, Kochanovskij AA (eds) (2017) Atmospheric aerosols: life cycles and effects on air quality and climate. Wiley-VCH, Weinheim
- Tominz R, Mazzoleni B, Daris F (2005a) Stima dei potenziali benefici sanitari della riduzione dell' inquinamento atmosferico health benefits of a reduction of air pollution due to PM₁₀ in Trieste (Italy). 29:149–155
- Tominz R, Mazzoleni B, Daris F (2005b) [Estimate of potential health benefits of the reduction of air pollution with PM₁₀ in Trieste, Italy]. *Epidemiol Prev* 29:149–155
- Tonelli LH (2010) Airborne inflammatory factors from the nose to the brain. *Front Biosci S2*:135–152. <https://doi.org/10.2741/s52>
- Tzima K, Analitis A, Katsouyanni K, Samoli E (2018) Has the risk of mortality related to short-term exposure to particles changed over the past years in Athens, Greece? *Environ Int* 113:306–312. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.01.002>
- Uria-tellaetxe I, Carslaw DC (2014) Conditional bivariate probability function for source identification. *Environ Model Softw* 59:1–9. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2014.05.002>
- Viana M, Kuhlbusch TAJ, Querol X, et al (2008) Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *J Aerosol Sci* 39:827–849. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2008.05.007>
- Viana M, Reche C, Amato F, et al (2013) Evidence of biomass burning aerosols in the Barcelona urban environment during winter time. *Atmos Environ* 72:81–88. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.02.031>
- Wang J, Hoffmann AA, Park RJ, et al (2008) Global distribution of solid and aqueous sulfate aerosols: Effect of the hysteresis of particle phase transitions. *J Geophys Res* 113:D11206. <https://doi.org/10.1029/2007JD009367>
- Whelpdale DM, Dorling SR, Hicks BB, Summers PW (1996) Global acid deposition assessment. World Meteorological Organization Global Atmosphere Watch, Geneva

- WHO (2016a) Ambient Air Pollution: A global assessment of exposure and burden of disease. World Health Organization, Geneva, Switzerland
- WHO (2018a) Ambient (outdoor) air pollution [Fact sheet]
- WHO (2013a) Review of evidence on health aspects of air pollution – REVIHAAP Project: First results. WHO Regional Office for Europe
- WHO (2013b) Health effects of particulate matter. Policy implications for countries in eastern Europe, Caucasus and central Asia. WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark
- WHO (2006) WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide: global update 2005: summary of risk assessment. Geneva: World Health Organization
- WHO (2016b) Health risk assessment of air pollution. General principles. World Health Organization
- WHO (2018b). In: WHO Mortal. Database.
https://www.who.int/healthinfo/mortality_data/en/. Accessed 20 Mar 2018
- Wood SN (2006) Generalized additive models: an introduction with R. Chapman & Hall/CRC, Boca Raton, FL
- Zajac G, Szyszlak-Bargłowicz J, Gołębiowski W, Szczepanik M (2018) Chemical Characteristics of Biomass Ashes. *Energies* 11:2885.
<https://doi.org/10.3390/en11112885>
- Zanobetti A, Schwartz J (2009) The Effect of Fine and Coarse Particulate Air Pollution on Mortality: A National Analysis. *Environ Health Perspect* 117:898–903.
<https://doi.org/10.1289/ehp.0800108>
- Zhang W, Tong Y, Wang H, et al (2015) Emission of Metals from Pelletized and Uncompressed Biomass Fuels Combustion in Rural Household Stoves in China. *Sci Rep* 4:5611. <https://doi.org/10.1038/srep05611>
- Zoran MA, Savastru RS, Savastru DM (2015) Time-series MODIS satellite and in-situ data for spatio-temporal distribution of aerosol pollution assessment over Bucharest metropolitan area. In: Comerón A, Kassianov EI, Schäfer K (eds). Toulouse, France, p 964019



Slika A-1 Dnevne vrednosti visine PGS, količine padavina i stepena zahlađenja tokom merne kampanje (maj 2014-maj 2015. godine)

Prilog B

Tabela B-1 Limiti detekcije i relativne greške koncentracija elemenata izmerenih PIXE metodom

<i>Element</i>	<i>Limit detekcije (ng cm⁻²)</i>	<i>Relativna greška (%)</i>
<i>Al</i>	37,8	28,1
<i>Ba</i>	21,3	106,2
<i>Ca</i>	26,4	7,7
<i>Cl</i>	-	-
<i>Cr</i>	2,3	8,8
<i>Cu</i>	2,1	3,7
<i>Fe</i>	55,3	5,1
<i>K</i>	3,1	5,0
<i>Mn</i>	3,2	16,8
<i>Ni</i>	1,8	26,5
<i>Pb</i>	7,5	5,7
<i>Ti</i>	2,7	3,5
<i>V</i>	3,2	49,0
<i>Zn</i>	1,9	10,1
<i>Si</i>	62,7	3,2
<i>S</i>	4,1	2,1

Prilog B

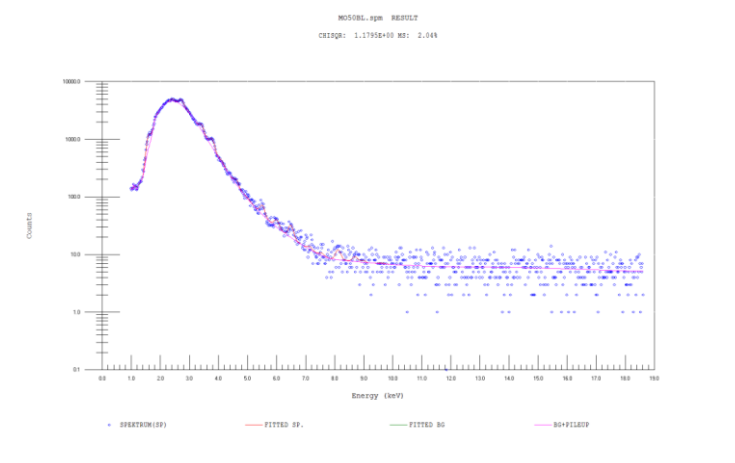
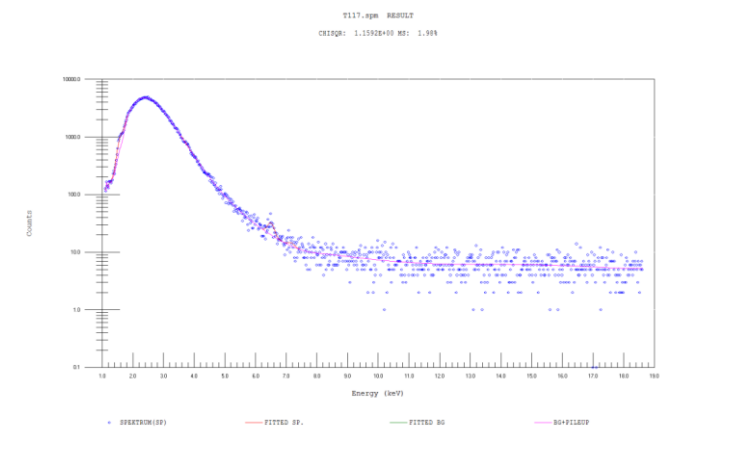
Tabela B-2 Uporedni prikaz sertifikovanih i izmerenih vrednosti za sadržaj hemijskih elemenata u NIST SRM 2783

<i>Element</i>	<i>Sertifikovana vrednost ng cm⁻²</i>	<i>Nesiurnost ng cm⁻²</i>	<i>Izmerena vrednost ng cm⁻²</i>	<i>Greška fita ng cm⁻²</i>	<i>Limit detekcije ng cm⁻²</i>
<i>Al</i>	2330,3	53,2	1674,9	88,2	37,8
<i>As</i>	1,2	0,1	-	-	-
<i>Ba</i>	33,6	5,0	69,3	15,1	21,3
<i>Ca</i>	1325,3	170,7	1427,4	7,5	26,4
<i>Co</i>	0,8	0,1	-	-	-
<i>Cr</i>	13,6	2,5	14,8	2,3	2,3
<i>Cu</i>	40,6	4,2	42,1	3,0	2,1
<i>Fe</i>	2660,6	160,6	2797,2	13,5	55,3
<i>K</i>	530,1	52,2	556,4	4,2	3,1
<i>Mg</i>	865,5	52,2	-	-	-
<i>Mn</i>	32,1	1,2	26,7	2,6	3,2
<i>Na</i>	186,7	10,0	-	-	-
<i>Ni</i>	6,8	1,2	5,0	1,7	1,8
<i>Pb</i>	31,8	5,4	30,0	7,6	7,5
<i>Sb</i>	7,2	0,3	-	-	-
<i>Ti</i>	149,6	24,1	144,4	3,1	2,7
<i>V</i>	4,9	0,6	7,3	2,6	3,2
<i>Zn</i>	179,7	13,1	197,8	6,0	1,9
<i>Si</i>	5883,5	160,6	5692,5	14,6	62,7
<i>S</i>	105,4	26,1	107,6	6,1	4,1
<i>Rb</i>	2,4	0,6	-	-	-
<i>P</i>	-	-	69,0	4,2	4,2

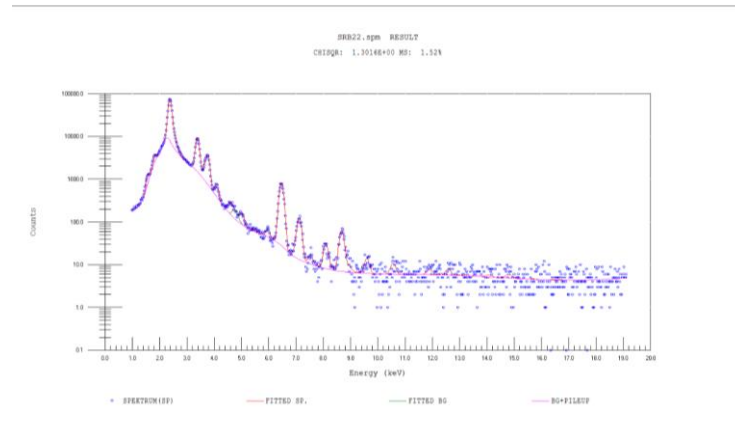
Prilog B

Tabela B-3 Uporedni prikaz sertifikovanih i izmerenih vrednosti za sadržaj hemijskih elemenata u NIST SRM610

<i>Element</i>	<i>Sertifikovana vrednost</i> $\mu\text{g g}^{-1}$	<i>Nesiurnost</i> $\mu\text{g g}^{-1}$	<i>Izmerena vrednost</i> $\mu\text{g g}^{-1}$	<i>Greška fita</i> $\mu\text{g g}^{-1}$	<i>Limit detekcije</i> $\mu\text{g g}^{-1}$
<i>Al</i>	12000	-	11060	1219	932
<i>Si</i>	335000	-	321600	985	225
<i>Na</i>	105000	-	-	-	-
<i>Ca</i>	86000	-	85930	343	97
<i>Sb</i>	415	3,7	-	-	-
<i>As</i>	340	20	-	-	-
<i>Ba</i>	453	37	-	-	-
<i>Cd</i>	244	22	-	-	-
<i>Cr</i>	415	29	458	69	78
<i>Fe</i>	458	9	486	20	21
<i>Pb</i>	426	1	470	281	334
<i>Mn</i>	457	55	433	65	65
<i>Ni</i>	458	4	434	23	24
<i>Rb</i>	425	0,8	466	51	33
<i>Se</i>	115	2,2	136	25	22
<i>Ag</i>	268	29	-	-	-
<i>Sr</i>	515	0,5	536	53	20
<i>Th</i>	457	1,2	535	82	101
<i>U</i>	461	1,1	393	87	66
<i>Cu</i>	444	4	425	25	25
<i>Informaciona vrednost</i>					
<i>Co</i>	390		373	21	23
<i>K</i>	461		925	82	84
<i>Ti</i>	437		492	54	55
<i>Zn</i>	433		438	95	85



Slika B-1 PIXE spektri blank filtera; plave tačke predstavljaju izmereni, crvena linija fitovani spektar, a roze linija fitovani pozadinski (eng. pile-up) signal



Slika B-2 PIXE spektri blank filtera; plave tačke predstavljaju izmereni, crvena linija fitovani spektar, a roze linija fitovani pozadinski (eng. pile-up) signal

Prilog C

Tabela C-1 Bazne stope mortaliteta (ukupnog (BS_u), i zbog kardiovaskularnih (BS_k) i respiratornih (BS_r) oboljenja stanovnika u urbanim sredinama Beograda, Novog Sada i Niša i 14 opština na teritoriji Republike Srbije tokom perioda 2011-2015. godina (Izvor: SO/RS 2011-2015)

Oblast	Godina	BIkard	BIresp	BITot	Oblast	Godina	BIkard	BIresp	BITot
Beograd	2011	673	47	1185	Krusevac	2011	683	81	1381
	2012	681	64	1214		2012	686	81	1344
	2013	662	58	1187		2013	717	68	1383
	2014	653	53	1212		2014	-	-	-
	2015	621	59	1225		2015	708	75	1376
Bor	2011	794	41	1378	Loznica	2011	674	66	1334
	2012	722	62	1185		2012	681	40	1336
	2013	726	66	1403		2013	658	45	1280
	2014	664	47	1438		2014	-	-	-
	2015	529	91	1329		2015	-	-	-
Cacak	2011	394	59	1332	N.Sad	2011	539	58	1058
	2012	402	43	1288		2012	-	-	-
	2013	394	66	1327		2013	539	52	1032
	2014	339	53	1306		2014	592	56	1102
	2015	378	41	1393		2015	544	61	1022
Kikinda	2011	757	81	1489	Nis	2011	543	45	1238
	2012	730	52	1423		2012	525	45	1232
	2013	718	87	1500		2013	502	48	1194
	2014	750	67	1435		2014	515	43	1260
	2015	740	96	1561		2015	505	45	1255
Kosjeric	2011	1183	108	1696	Pancevo	2011	720	60	1273
	2012	1290	83	1778		2012	694	52	1240
	2013	1050	141	1638		2013	610	64	1200
	2014	-	-	-		2014	-	-	-
	2015	-	-	-		2015	-	-	-
Kostolac	2011	645	59	1166	Paracin	2011	1020	66	1718
	2012	-	-	-		2012	868	74	1617
	2013	623	37	1232		2013	913	81	1508
	2014	645	88	1195		2014	911	87	1593
	2015	579	132	1173		2015	-	-	-

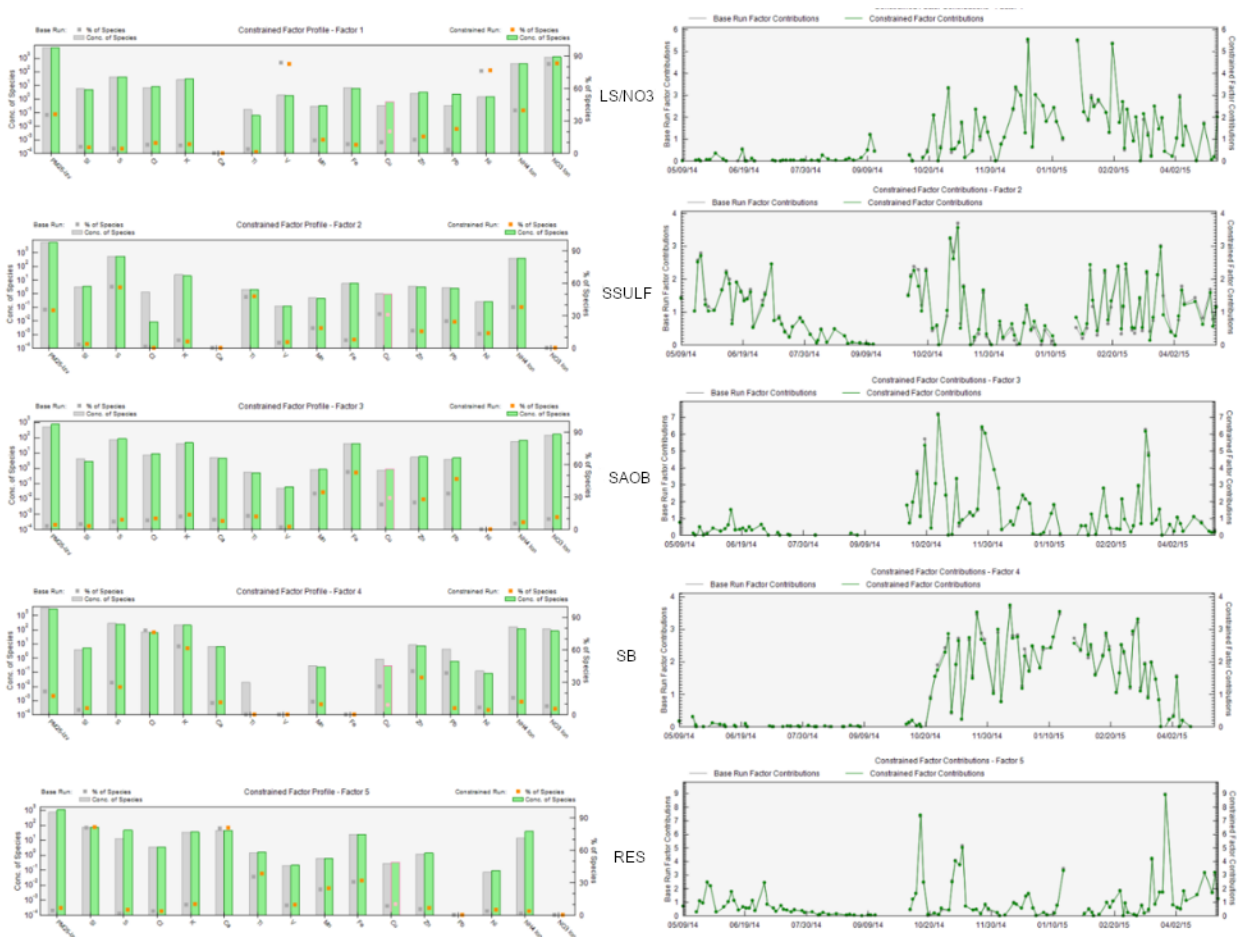
Nastavak tabele na sledećoj strani

<i>Oblast</i>	<i>Godina</i>	<i>BIkard</i>	<i>BIresp</i>	<i>BITot</i>	<i>Oblast</i>	<i>Godina</i>	<i>BIkard</i>	<i>BIresp</i>	<i>Bitot</i>
<i>Kraguj</i>	2011	657	163	1212	<i>S.Mitr</i>	2011	-	-	-
	2012	649	152	1201		2012	838	45	1406
	2013	-	-	-		2013	817	48	1390
	2014	-	-	-		2014	-	-	-
	2015	619	177	1208		2015	-	-	-
<i>Kraljevo</i>	2011	765	55	1298	<i>Sabac</i>	2011	724	55	1376
	2012	-	-	-		2012	757	79	1408
	2013	-	-	-		2013	-	-	-
	2014	748	62	1256		2014	-	-	-
	2015	814	66	1361		2015	-	-	-
<i>Smeder</i>	2011	752	76	1328	<i>Vranje</i>	2011	613	30	1099
	2012	713	43	1260		2012	590	51	1076
	2013	665	43	1186		2013	-	-	-
	2014	669	48	1188		2014	-	-	-
	2015	-	-	-		2015	673	37	1141
<i>Uzice</i>	2011	706	33	1242	<i>Zajecar</i>	2011	974	79	1722
	2012	701	36	1211		2012	965	69	1722
	2013	-	-	-		2013	-	-	-
	2014	688	36	1155		2014	-	-	-
	2015	689	60	1157		2015	-	-	-
<i>Valjevo</i>	2011	722	72	1330					
	2012	763	74	1370					
	2013	-	-	-					
	2014	830	76	1382					
	2015	886	83	1442					

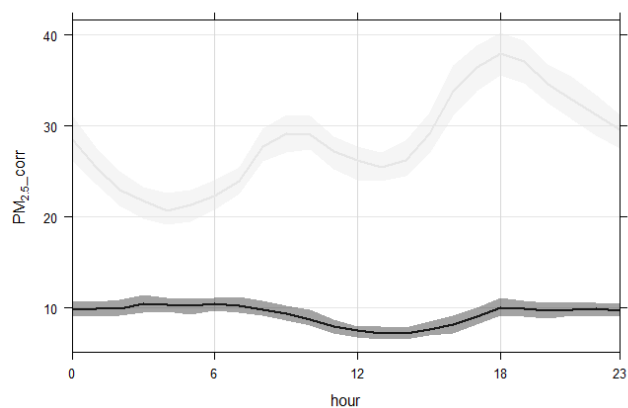
Prilog C

Tabela C-2 Bazne stope mortaliteta – posledice HOBP (BS_{HOBP}), RP (BS_{RP}), IBS (BS_{IBS}) i MU (BS_{MU}) – stanovnika u urbanoj sredini Grada Beograda tokom perioda 2014-2015. godina (Izvor: Izveštaji Gradskog Zavoda za Javno Zdravlje, Beograd)

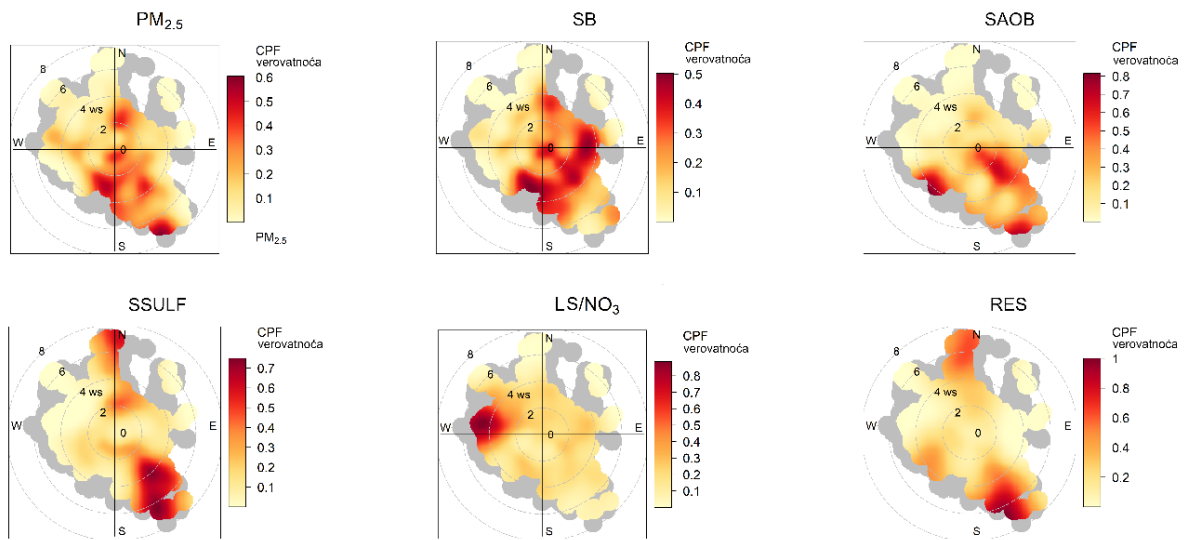
Zdravstveni ishod	Mortalitet, svi uzroci, rizična populacija 30+	Mortalitet, posledica COPD, rizična populacija 25+	Mortalitet, posledica RP, rizična populacija 25+	Mortalitet, posledica IBS, rizična populacija 25+	Mortalitet, posledica MU, rizična populacija 25+
BI	1877	45.3	91	169	183
Rizična populacija	967505	1066517	1066517	1066517	1066517
Metod procene	log-linearna	GBD 2015/2016 (integrisana funkcija 2016 vs SZO DGV)	GBD 2015/2016 (integrisana funkcija 2016 vs SZO DGV)	GBD 2015/2016 (integrisana funkcija 2016 vs SZO DGV)	GBD 2015/2016 (integrisana funkcija 2016 vs SZO DGV)



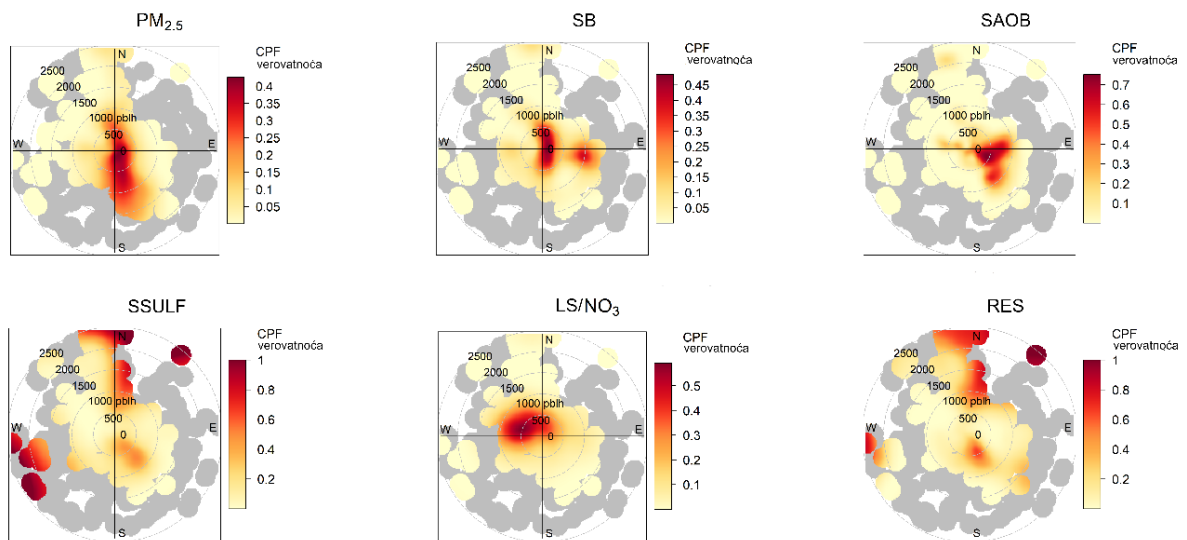
Slika D-1 Uporedni prikaz osnovnog (siva) i ograničenog (zelena) 5F rešenja PMF EPA 5.0 modela. Profili faktora prikazani su sa leve a doprinosi $PM_{2.5}$ sa desne strane



Slika D-2 Uporedni prikaz dnevnih varijacija masenih koncentracija $PM_{2.5}$ tokom GS (svetlo siva) i NGS (tamno siva) zabeleženih na mernom mestu (podaci preuzeti iz merenja atomske monitoring stanice Zeleno Brdo)



Slika E-1 CBPF grafici ili verovatnoće da su doprinosi izvora i masene koncentracije $PM_{2,5}$ bili veći od 70-og percentila pri određenoj brzini i pravcu vetra u periodu maj 2014 – maj 2015. godine nakon uklanjanja ćelija sa $n_{\Delta\theta,\Delta u} = 1$



Slika E-2 CBPF grafici ili verovatnoće da su doprinosi izvora i masene koncentracije $PM_{2,5}$ bili veći od 70-og percentila pri određenoj visini PGS i pravcu vetra u periodu maj 2014 – maj 2015. godine nakon uklanjanja ćelija sa $n_{\Delta\theta,\Delta u} = 1$

Prilog F

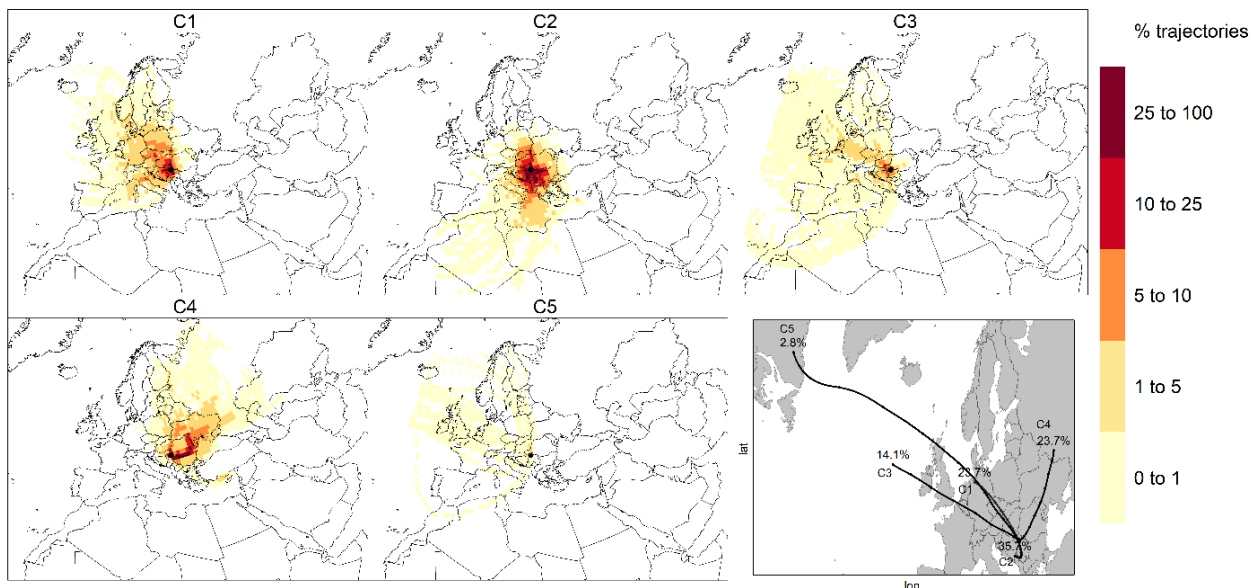
Tabela F-1 Srednje vrednosti koncentracija zagađujućih supstanci, meteoroloških parametara i doprinosa PMF faktora ($\mu\text{g m}^{-3}$) tokom GS u okviru klastera dobijenih polarnom klaster anallizom

Klaster	NO_2	NO	SO_2	O_3	PM_{10}	$\text{PM}_{2,5}$	$\text{RH} (\%)$	$T (^{\circ}\text{C})$	$P (\text{mbar})$	$\text{PGS} (\text{m})$	$\text{U}\check{\text{c}}\text{es} (\%)$	Saobr	Res	RS/SS	LS/NO_3	BB	$\text{U}\check{\text{c}}\text{est.} (\%)$
1	7,9	2,0	24,2	65,8	28,2	21,5	74,0	4,3	977,8		0,3	-	-	-	-	-	-
2	14,3	3,8	16,6	67,5	19,1	12,2	59,2	12,4	975,0	321,1	1,3	0,60	3,12	1,22	9,31	6,49	0,4
3	11,7	3,4	23,6	73,6	32,1	24,4	75,8	7,0	981,9	381,8	23,3	1,25	1,92	7,08	7,91	5,81	25,9
4	21,1	8,3	17,7	49,7	28,0	20,5	81,3	6,4	985,4	389,0	21,2	0,54	0,60	3,37	13,75	4,77	18,5
5	26,2	12,5	27,4	51,9	46,9	36,5	78,4	6,6	988,9	277,4	47,6	1,25	1,01	6,55	12,47	6,53	45,2
6	7,9	2,7	14,8	77,0	14,8	9,5	91,2	3,1	980,2	428,9	0,6	0,32	0,33	3,09	5,66	3,64	1,5
7	12,1	5,2	10,8	61,8	20,3	13,2	76,4	5,8	985,0	655,5	5,7	0,34	0,94	4,84	9,38	2,60	8,4

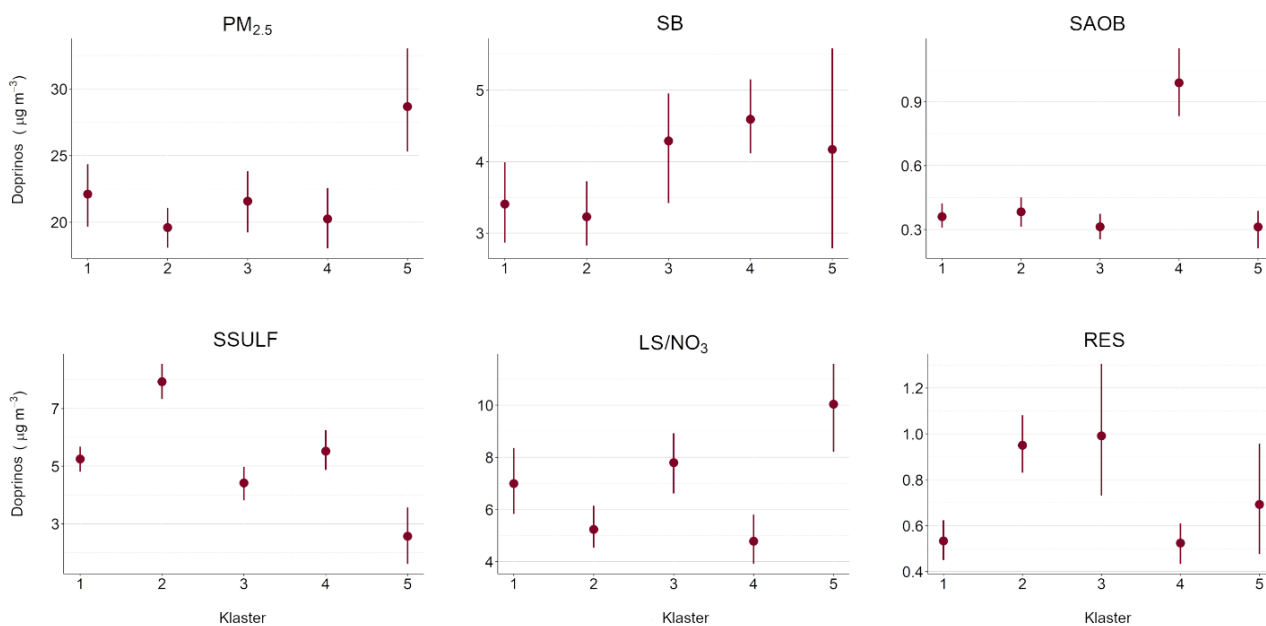
Tabela F-2 Srednje vrednosti koncentracija zagađujućih supstanci, meteoroloških parametara i doprinosa PMF faktora ($\mu\text{g m}^{-3}$) tokom NGS u okviru klastera dobijenih polarnom klaster anallizom

Klaster	NO_2	NO	SO_2	O_3	PM_{10}	$\text{PM}_{2,5}$	$\text{RH} (\%)$	$T (^{\circ}\text{C})$	$P (\text{mbar})$	$\text{PGS} (\text{m})$	$\text{U}\check{\text{c}}\text{est} (\%)$	Saobr	Res	RS/SS	LS/NO_3	BB	$\text{U}\check{\text{c}}\text{est.} (\%)$
1	16,5	6,0	13,9	75,7	23,6	11,7	59,5	20,8	982,9	600,6	32,5	0,20	1,35	9,06	0,79	0,12	23,8
2	7,8	1,7	12,9	86,3	27,8	14,4	57,2	19,6	982,1	374,4	3,1	0,03	3,91	13,56	3,85	1,18	2,0
3	14,9	3,5	10,5	69,5	22,0	10,0	67,6	18,7	979,5	608,7	1,3	0,05	1,96	3,85	0,61	0,01	0,3
4	13,2	9,1	7,3	72,1	15,3	5,6	69,1	19,1	984,2	670,2	4,5	0,27	0,82	5,64	0,23	0,01	3,2
5	19,7	11,6	10,7	78,0	19,6	8,5	62,0	20,9	985,5	656,5	43,7	0,26	1,11	7,66	0,40	0,07	51,5
6	11,6	8,6	11,0	93,8	19,7	8,3	56,2	22,9	984,3	626,2	7,8	0,10	1,04	6,74	0,18	0,06	8,5
7	10,8	8,1	6,8	92,4	15,6	4,9	53,6	23,0	986,2	684,1	7,1	0,35	0,90	7,46	0,16	0,11	10,8

Prilog G

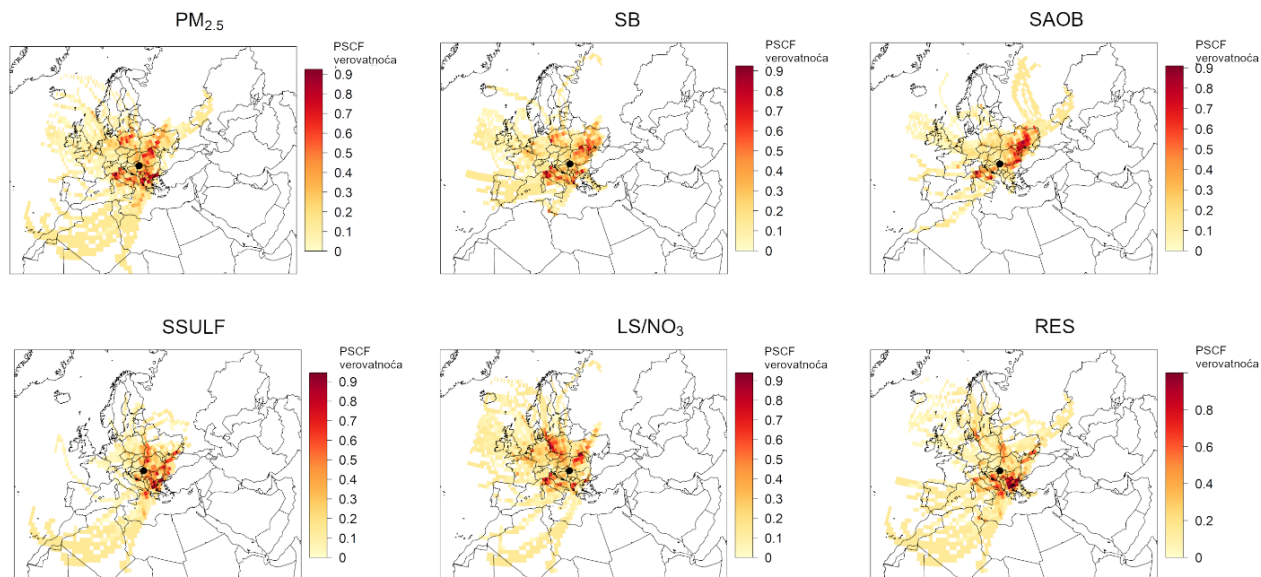


Slika G-1 Frekvencije 96-h trajektorija unazad koje pripadaju definisanim klasterima, i učestalost i srednja putanja svakog od njih tokom perioda maj 2014 – maj 2015. godina, $h=500$ m

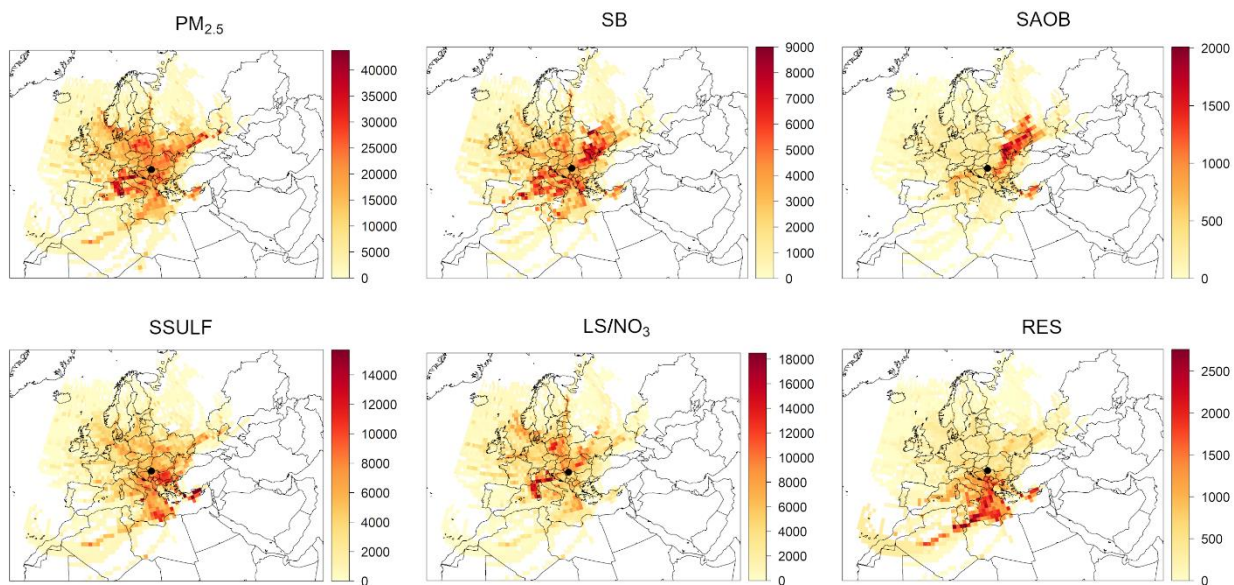


Slika G-2 Masene koncentracije $PM_{2.5}$ i doprinosi definisanih izvora: srednje vrednosti koncentracija (sa 95% IS) određenih vremenom pristizanja trajektorija na mesto receptora, $h=500$ m

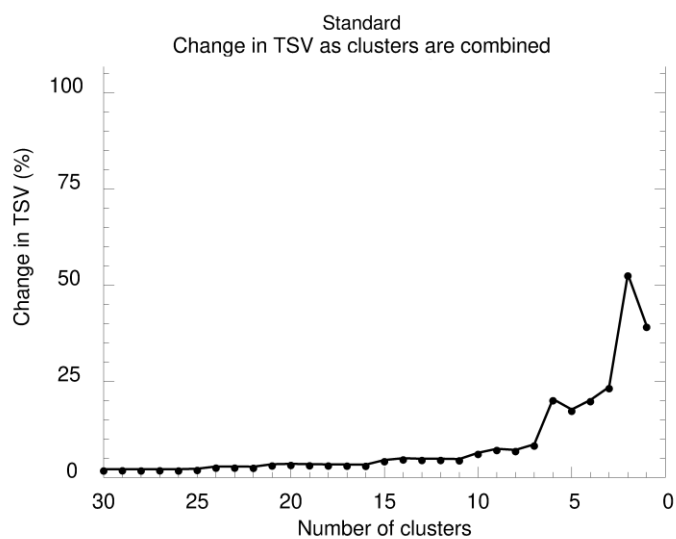
Prilog G



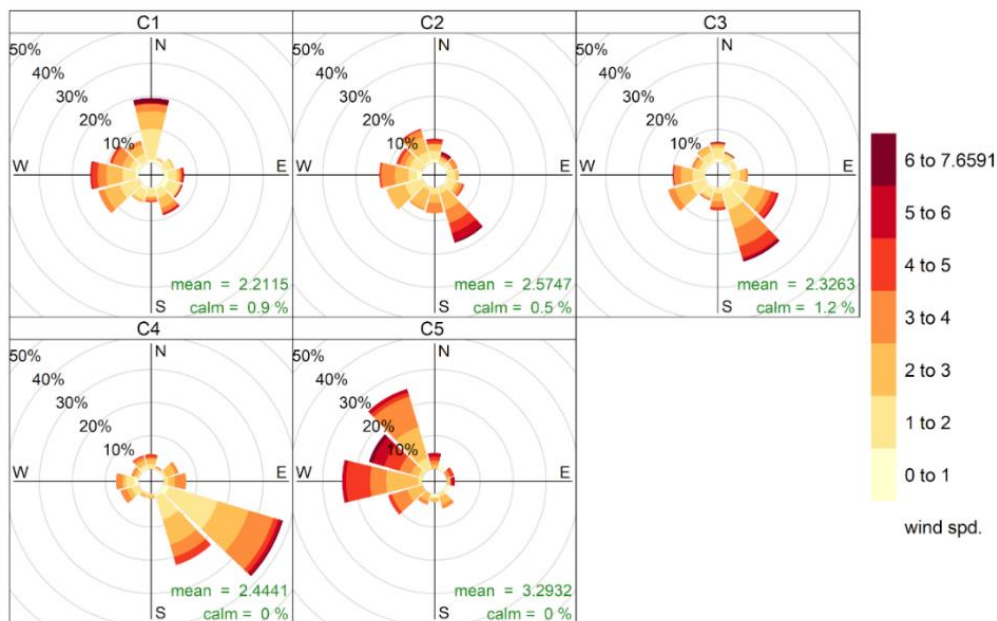
Slika G-3 PSCF mape verovatnoće prolaska vazдушnih masa kroz određenu geografsku oblast kada su masene koncentracije PM_{2.5} i doprinosi definisanih izvora bili veći od 70-og percentila, $h=500$ m



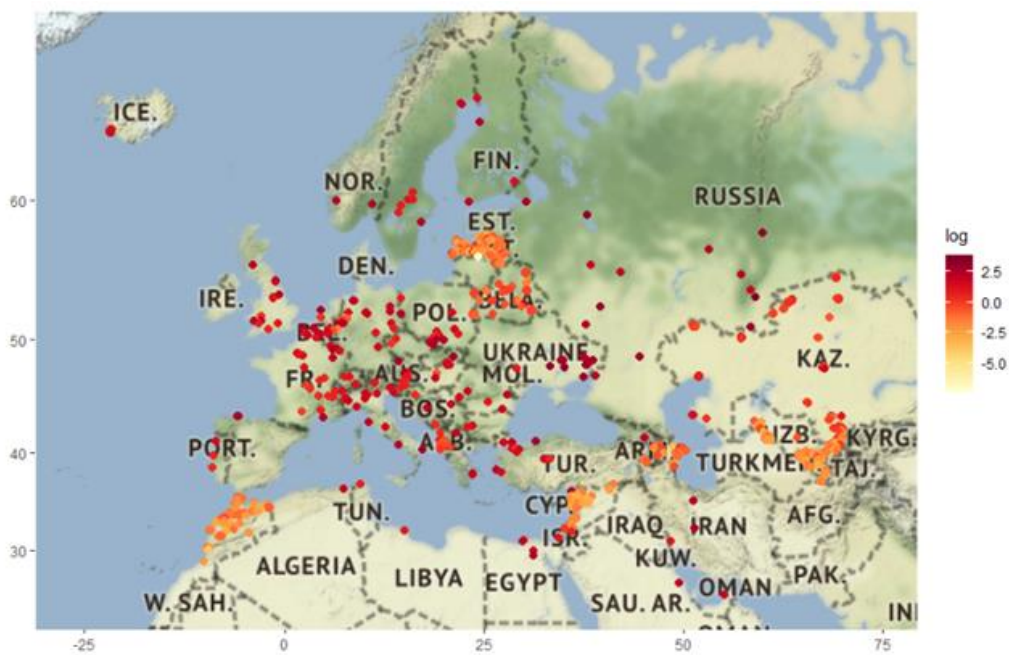
Slika G-4 CWT mape (ng m^{-3}) masenih koncentracija PM_{2.5} i doprinosa definisanih izvora, $h=500$ m



Slika G-5 Promena ukupne prostorne varijanse sa brojem modeliranih klastera prema HYSPLIT modelu



Slika G-6 Ruže vetrova – frekvencije pojavljivanja (%) u zavisnosti od pravca i brzine vetra – prilikom pristizanja definisanih klastera



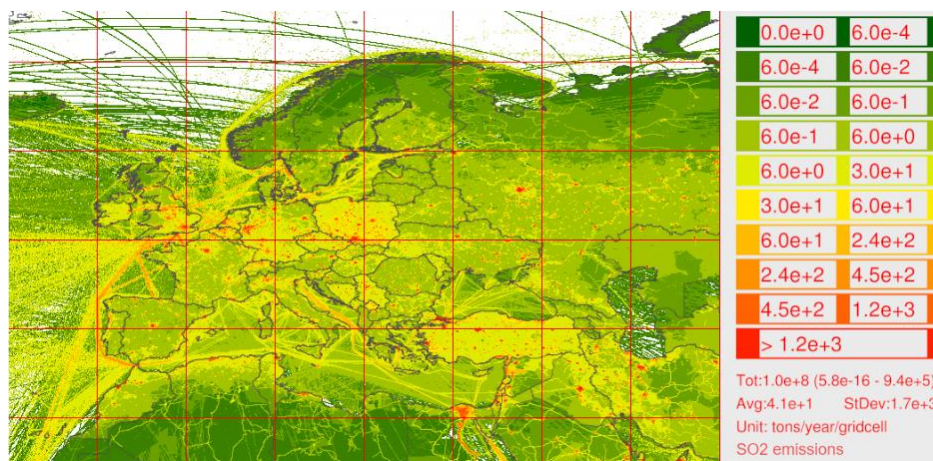
Slika G-7 Godišnje emisije $PM_{2,5}$ frakcije aerosola tokom sagorevanja fosilnog goriva u industrijskim kompleksima za preradu metala (izvor: EDGAR – Emissions Database for Global Atmospheric Research, <https://edgar.jrc.ec.europa.eu>)

Tabela G-1 Srednje dnevne vrednosti meteoroloških parametara na mestu receptora prilikom pristizanja definisanih klastera

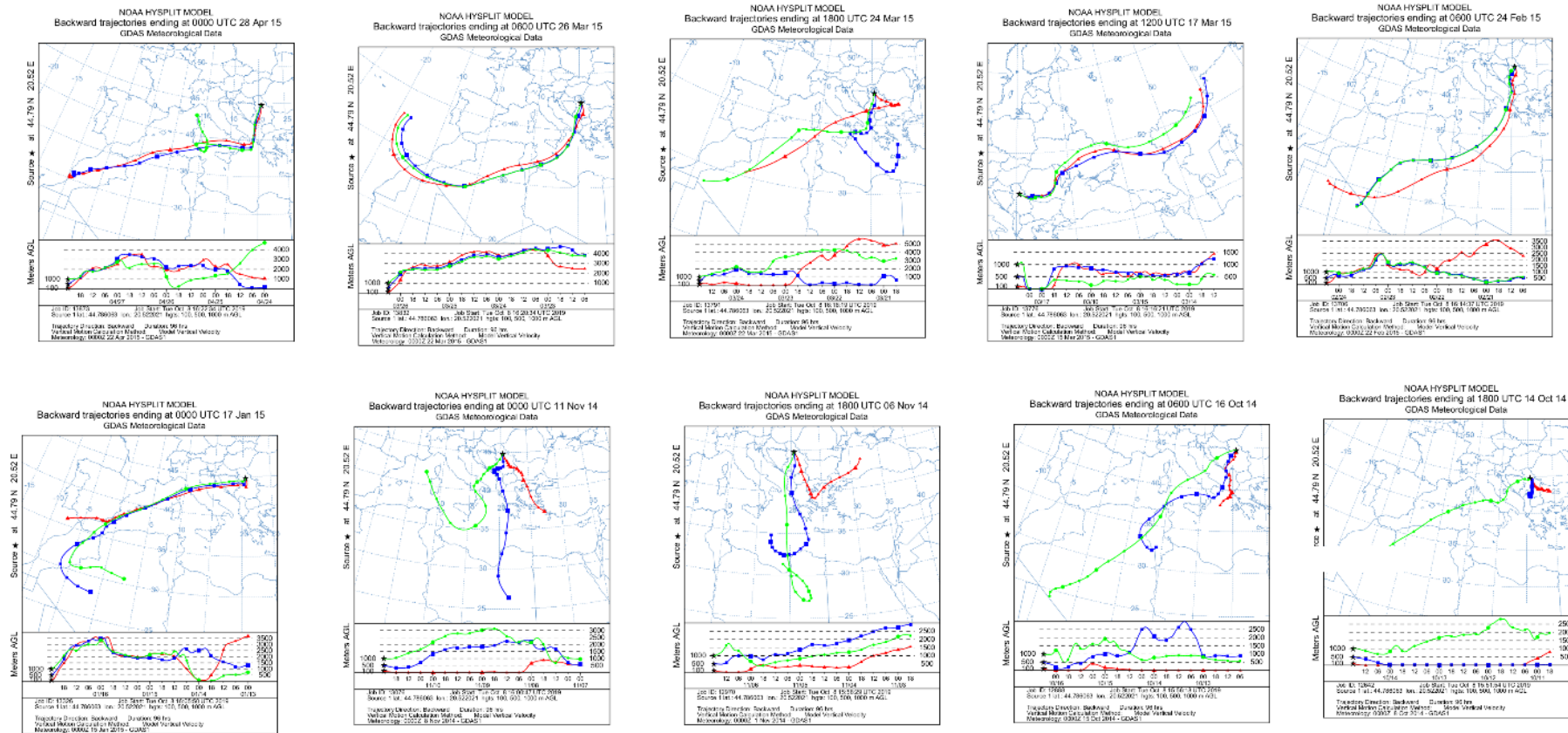
Klaster	Pritisak (mbar)	Visina PGS (m)	Precipitacija (mm)	Stepen zahladenja
C1	985,4	506,4	2,3	6,2
C2	983,5	413,1	1,4	6,3
C3	983,1	421,6	3,4	3,1
C4	987,9	439,1	3,8	7,3
C5	981,7	512,8	2,8	10,0



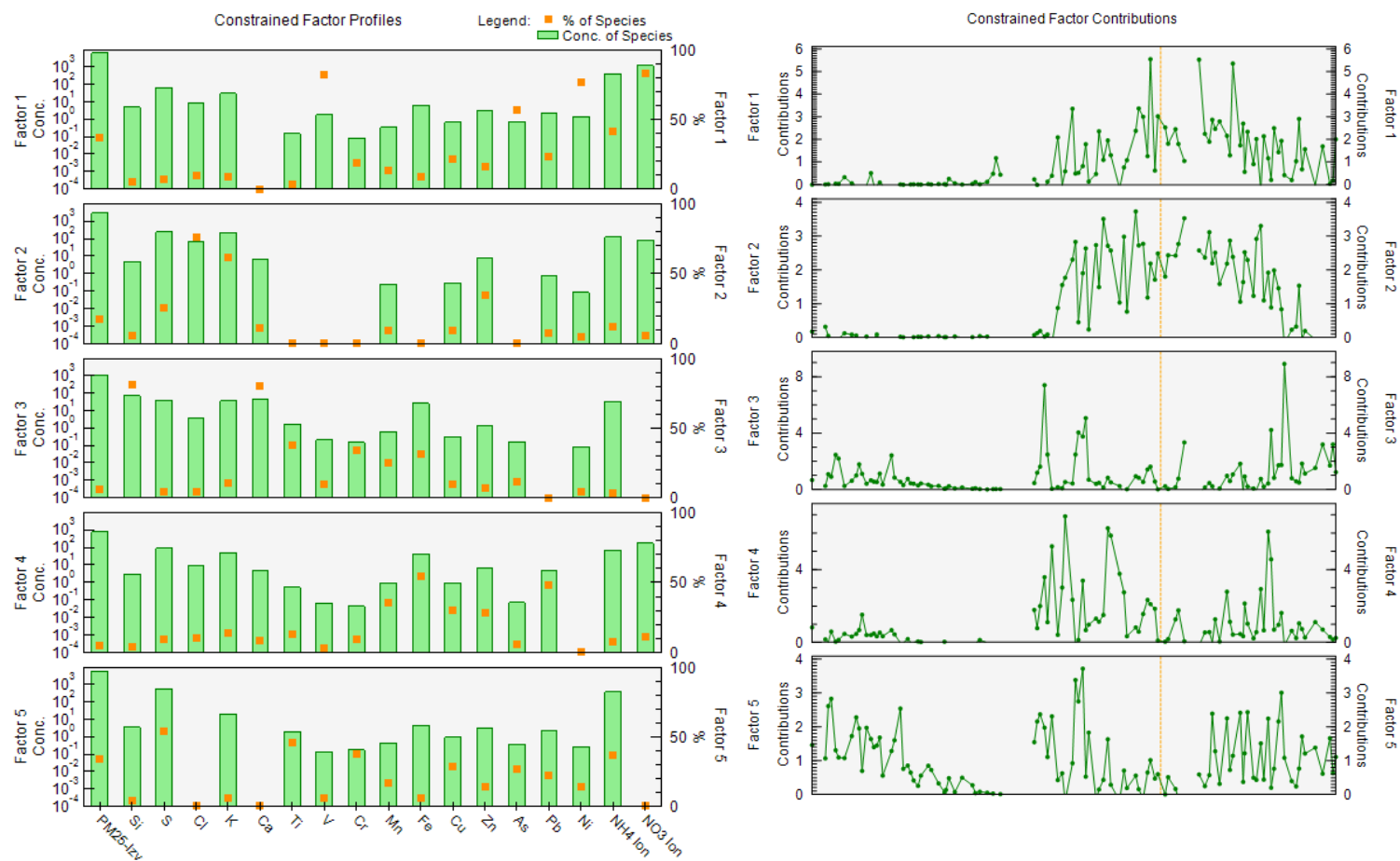
Slika G-8 Lokacije termoelektrana sa pogonom na uglj u regionu (preuzeto sa www.carbonbrief.org)



Slika G-9 Godišnje emisije SO₂ tokom 2012. godine (izvor: EDGAR – Emissions Database for Global Atmospheric Research, <https://edgar.jrc.ec.europa.eu>)



Slika G-10 96-h trajektorije unazad izračunate pomoću HYSPLIT modela ($h=100, 500, 1000\text{ m}$) za datume sa potencijalnim doprinosom prekograničnog transporta pustinjskog peska



Slika H-1 Rezultati PMF modela nakon uključenja As i Cr u analizu; hemijski profili (levo) i njihovi doprinosi (desno). Faktori su prikazani sledećim redosledom: LS/NO₃, SB, RES, SAOB, SSULF

Prilog I

Tabela I-1 Srednje godišnje koncentracije (izloženosti stanovništva) i prekoračenja DGV za PM_{10} frakciju suspendovanih čestica u Republici Srbiji

Godina	Srednja godišnja koncentracija					Učestalost (%) $C > 50 \mu\text{g m}^{-3}$
	2011	2012	2013	2014	2015	
Beograd	55,8	46,1	39,5	33,9	45,3	28,1%
Bor	-	25,7	204,4	-	-	33.5%
Cacak	-	13,6	13,5	-	-	0.2%
Kikinda	-	11,6	10,1	-	-	0.1%
Kosjeric	63,2	18,7	11,7	35,1	-	17.1%
Kostolac	-	28,9	18,8	-	-	4.7%
Kraguj	-	21,5	10,0	42,5	51,5	20.3%
Kraljevo	-	35,1	-	-	-	17.4%
Krusevac	-	19,2	12,7	-	-	0.9%
Loznica	-	16,8	21,8	36,6	39,4	15.7%
N.Sad	44,5	19,0	9,8	21,4	40,5	19.3%
Nis	67,0	33,2	9,6	38,2	-	26.0%
Pancevo	-	36,7	11,3	-	-	9.8%
Paracin	-	7,5	10,9	-	-	0.0%
S.Mitr	-	27,9	12,1	-	-	1.5%
Sabac	-	25,6	-	-	-	2.5%
Smeder	77,0	16,8	24,1	-	-	24.7%
Uzice	-	50,7	47,0	67,4	75,7	45.4%
Valjevo	-	28,4	71,8	76,3	72,1	34.5%
Vranje	-	25,0	-	-	-	4.9%

Prilog I

Tabela I-2 Srednje godišnje koncentracije (izloženosti stanovništva) i prekoračenja DGV za O_3 u Republici Srbiji

Godina	Srednja godišnja koncentracija (max 8-h vrednosti)					Učestalost (%) $C > 100 \mu\text{g m}^{-3}$
	2011	2012	2013	2014	2015	
Beograd	60,5	61,8	57,8	47,6	27,2	7,8%
Bor	77,1	46,7	-	-	-	10,8%
Kikinda	-	29,3	-	65,5	70,6	13,4%
Kosjeric	74,6	82,8	-	-	-	32,1%
N.Sad	66,1	86,6	77,0	-	-	23,8%
Nis	54,1	-	64,0	45,1	-	6,4%
Pancevo	47,1	23,6	-	-	-	0,3%
Paracin	-	-	79,3	-	-	22,6%
Uzice	28,3	28,2	-	-	-	0,0%

Prilog I

Tabela I-3 Srednje godišnje koncentracije (izloženosti stanovništva) NO_2 u Republici Srbiji

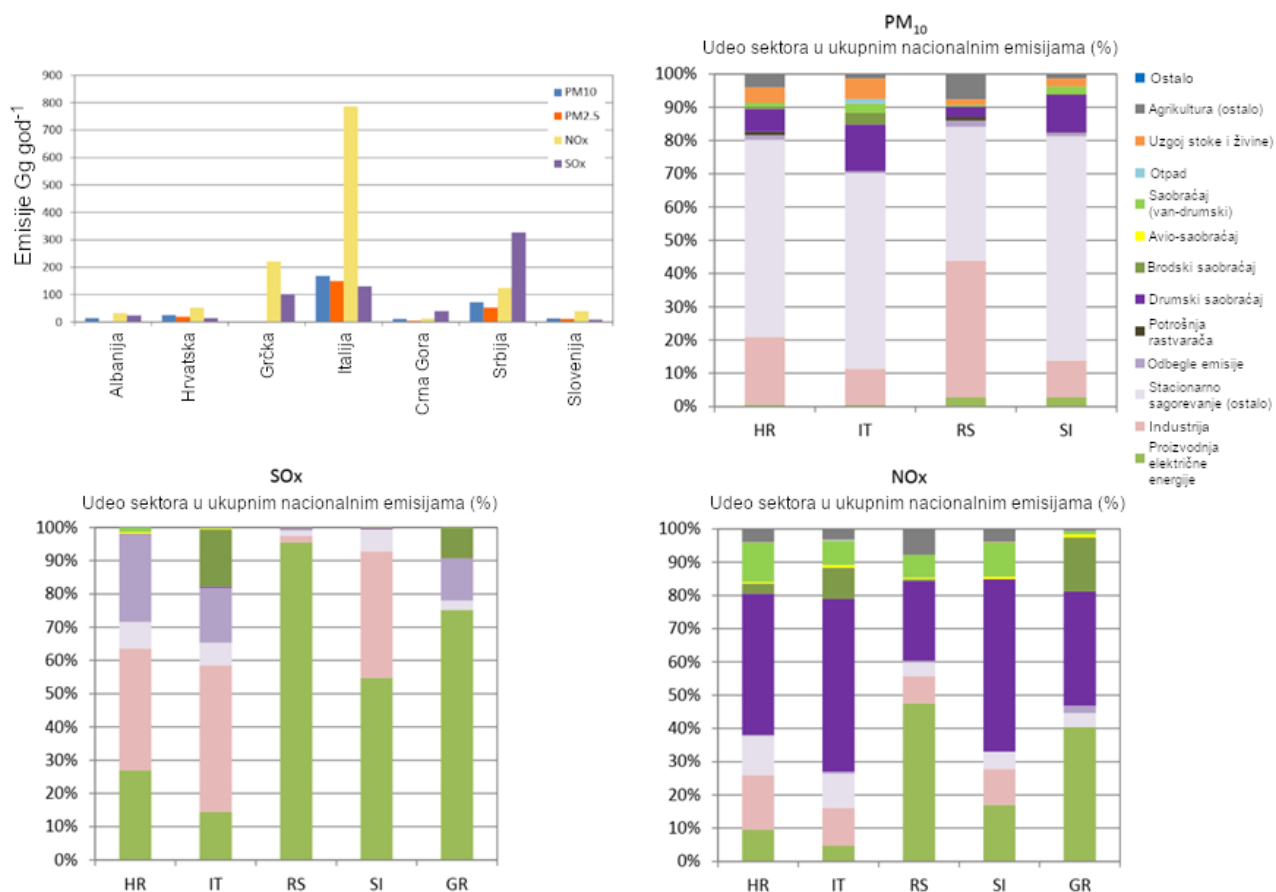
Godina	Srednja godišnja koncentracija				
	2011	2012	2013	2014	2015
Beograd	39,3	42,3	32,7	34,2	44,8
Bor	24,1	25,2	24,6	-	23,7
Cacak	14,4	13,6	15,8	8,8	9,6
Kikinda	12,7	11,5	11,9	8,4	7,9
Kosjeric	16,4	18,7	12,9	-	-
Kostolac	13,7	-	-	9,1	8,0
Kraguj	53,7	21,5	26,9	-	29,7
Kraljevo	21,4	35,1	44,2	-	-
Krusevac	-	19,2	15,1	-	-
Loznica	23,9	-	-	-	-
N.Sad	61,7	19,0	18,8	-	-
Nis	23,2	33,3	25,9	21,8	26,0
Pancevo	21,4	36,7	17,9	15,8	-
Paracin	26,7	7,4	7,5	-	-
S.Mitr	30,3	27,9	25,2	16,4	10,7
Sabac	26,6	25,6	22,1	19,6	20,0
Smeder	18,7	16,8	13,8	26,6	15,3
Uzice	-	50,7	48,7	32,2	38,4
Valjevo	-	28,4	34,2	21,7	20,7
Vranje	-	25,4	36,7	-	-
Zajecar	-	-	15,7	-	-

Prilog I

Tabela I-4 Srednje godišnje koncentracije (izloženosti stanovništva) i prekoračenja DGV za SO₂ u Republici Srbiji

Godina	Srednja godišnja koncentracija					Učestalost (%)
	2011	2012	2013	2014	2015	$C > 20 \mu\text{g m}^{-3}$
Beograd	28,9	22,3	21,0	18,1	24,2	46,0%
Bor	114,1	115,8	204,4	143,0	145,3	81,4%
Cacak	9,2	10,0	13,5	8,1	7,7	4,6%
Kikinda	8,7	9,8	10,1	6,6	5,2	4,2%
Kosjeric	12,2	10,2	11,5	-	-	8,4%
Kostolac	29,5	-	18,8	10,4	11,2	25,2%
Kraguj	10,9	14,1	-	-	6,1	8,7%
Kraljevo	15,9	-	-	5,7	5,2	8,8%
Krusevac	21,9	15,3	12,8	-	5,4	19,4%
Loznica	20,0	21,8	21,6	-	-	39,3%
N.Sad	13,9	-	9,7	11,8	8,7	8,1%
Nis	20,7	14,6	9,4	10,9	8,0	10,4%
Pancevo	36,9	18,8	11,3	-	-	48,7%
Paracin	11,7	10,8	10,9	15,3	-	12,3%
S.Mitr	-	15,2	12,0	-	-	14,6%
Sabac	24,2	30,1	-	-	-	41,7%
Smeder	27,7	20,9	24,1	10,2	-	36,4%
Uzice	19,0	13,0	-	6,6	4,4	10,9%
Valjevo	25,5	21,8	-	17,2	10,2	32,4%
Vranje	12,6	12,2	-	-	7,1	11,6%
Zajecar	38,5	27,7	-	-	-	51,4%

Prilog I



Slika I-1 Uporedni prikaz emisija PM_{10} , SO_x i NO_x u Republici Srbiji i zemljama u regionu: ukupna količina i udeo emitovanog materijala po sektorima ekonomije (adaptirano iz Belis et al. (2017))

Prilog I

Tabela I-5 25 najvećih stacionarnih izvora emisije PM_{10} , NO_2 i SO_2 , CO i $NMIOJ$

<i>PM₁₀</i>		
<i>Opština postrojenja</i>	<i>Pretežna delatnost</i>	<i>Emisija</i>
Beograd-Obrenovac	Proizvodnja elektricne energije	3637000
Svilajnac	Proizvodnja elektricne energije	1615000
Beograd-Lazarevac	Proizvodnja elektricne energije	1401715
Beograd-Obrenovac	Proizvodnja elektricne energije	921000
Smederevo-grad	Proizvodnja sirovog gvožđa, celika i ferolegura	569458,5
Kostolac	Proizvodnja elektricne energije	498773,8
Kostolac	Proizvodnja elektricne energije	355232,1
Bor	Proizvodnja bakra	313490
Kragujevac-grad	Snabdevanje parom i klimatizacija	143400
Despotovac	Proizvodnja gotove hrane za domace životinje	101762,5
Becej	Proizvodnja ulja i masti	98588,9
Kanjiža	Proizvodnja opeke, crepa i gradevinskih proizvoda od pecene gline	97592,2
Pancevo-grad	Proizvodnja veštackih dubriva i azotnih jedinjenja	93639,1
Beograd-Lazarevac	Eksploatacija lignita i mrkog uglja	90206,9
Mali Idoš	Gajenje žita (osim pirinca), leguminoza i uljarica	83200
Lajkovac	Prerada i konzervisanje živinskog mesa	79500
Žitište	Uzgoj živine	69425,5
Žitište	Uzgoj živine	68915,5
Žitište	Uzgoj živine	64291,9
Plandište	Prerada i konzervisanje živinskog mesa	59593
Mali Idoš	Uzgoj živine	57200
Backa Topola	Mešovita poljoprivredna proizvodnja	53882
Bor	Eksploatacija ruda ostalih crnih, obojenih, plemenitih i drugih metala	50495,1
Vrbas	Proizvodnja ulja i masti	41461
<i>SO₂</i>		
<i>Opština postrojenja</i>	<i>Pretežna delatnost</i>	<i>Emisija</i>
Beograd-Obrenovac	Proizvodnja elektricne energije	1,04E+08
Beograd-Obrenovac	Proizvodnja elektricne energije	1,01E+08
Kostolac	Proizvodnja elektricne energije	39941401
Kostolac	Proizvodnja elektricne energije	34504927
Bor	Proizvodnja bakra	13987600
Beograd-Lazarevac	Proizvodnja elektricne energije	11885499
Svilajnac	Proizvodnja elektricne energije	9177000
Bor	Proizvodnja bakra	4405000
Beograd-Lazarevac	Eksploatacija lignita i mrkog uglja	1687837
Pancevo-grad	Eksploatacija sirove nafte	1472507
Vrbas	Proizvodnja šecera	725403
Pecinci	Proizvodnja šecera	570280
Kragujevac-grad	Snabdevanje parom i klimatizacija	520700
Paracin	Proizvodnja šupljeg stakla	463986
Bor	Snabdevanje parom i klimatizacija	450000

Nastavak tabele na sledećoj strani

Kovacica	Proizvodnja šećera	395030
Beocin	Proizvodnja cementa	389350
Beograd-Sav.Venac	Proizvodnja piva	348300
Odžaci	Proizvodnja plasticnih masa u primarnim oblicima	324549
Vrbas	Proizvodnja ulja i masti	289130
Beograd-N.Beograd	Snabdevanje parom i klimatizacija	245903,8
Šabac-grad	Proizvodnja opeke, crepa i građevinskih proizvoda od pecene gline	220969,1
Smederevo-grad	Proizvodnja sirovog gvožđa, celika i ferolegura	219862,1
Kruševac-grad	Snabdevanje parom i klimatizacija	158318,6

NO₂

<i>Opština postrojenja</i>	<i>Pretežna delatnost</i>	<i>Emisija</i>
Beograd-Obrenovac	Proizvodnja elektricne energije	17951000
Beograd-Obrenovac	Proizvodnja elektricne energije	15448000
Kostolac	Proizvodnja elektricne energije	3390768
Kostolac	Proizvodnja elektricne energije	2333852
Pancevo-grad	Proizvodnja veštackih dubriva i azotnih jedinjenja	2275515
Beograd-Lazarevac	Proizvodnja elektricne energije	1360108
Svilajnac	Proizvodnja elektricne energije	1198000
Smederevo-grad	Proizvodnja sirovog gvožđa, celika i ferolegura	728804,2
Paracin	Proizvodnja šupljeg stakla	637859,5
Pancevo-grad	Eksploatacija sirove nafte	520541,3
Beocin	Proizvodnja cementa	515540
Paracin	Proizvodnja cementa	502981,9
Pancevo-grad	Proizvodnja plasticnih masa u primarnim oblicima	338342,1
Kosjeric	Proizvodnja cementa	329837,5
Kragujevac-grad	Snabdevanje parom i klimatizacija	304200
Beograd-Novi		
Beograd	Snabdevanje parom i klimatizacija	274482
Senta	Proizvodnja šećera	214620
Novi Sad	Proizvodnja elektricne energije	144968,3
Odžaci	Proizvodnja plasticnih masa u primarnim oblicima	133951
Vrbas	Proizvodnja šećera	125547
Beograd-Lazarevac	Eksploatacija lignita i mrkog uglja	117712,8
Bor	Snabdevanje parom i klimatizacija	105000
Beograd-Stari Grad	Snabdevanje parom i klimatizacija	104723
Beograd-Zvezdara	Snabdevanje parom i klimatizacija	87440,7

CO

<i>Opština postrojenja</i>	<i>Pretežna delatnost</i>	<i>Emisija</i>
Beograd-Obrenovac	Proizvodnja elektricne energije	5270000
Novi Sad	Proizvodnja piva	2838500
Beograd-Obrenovac	Proizvodnja elektricne energije	1371000
Beograd-Lazarevac	Eksploatacija lignita i mrkog uglja	632865,1
Paracin	Proizvodnja cementa	457685,9
Kostolac	Proizvodnja elektricne energije	350278,7
Požega	Secenje, oblikovanje i obrada kamena	306755
Novi Sad	Trgovina gasovitim gorivima preko gasovodne mreže	223636,7

Nastavak tabele na sledećoj strani

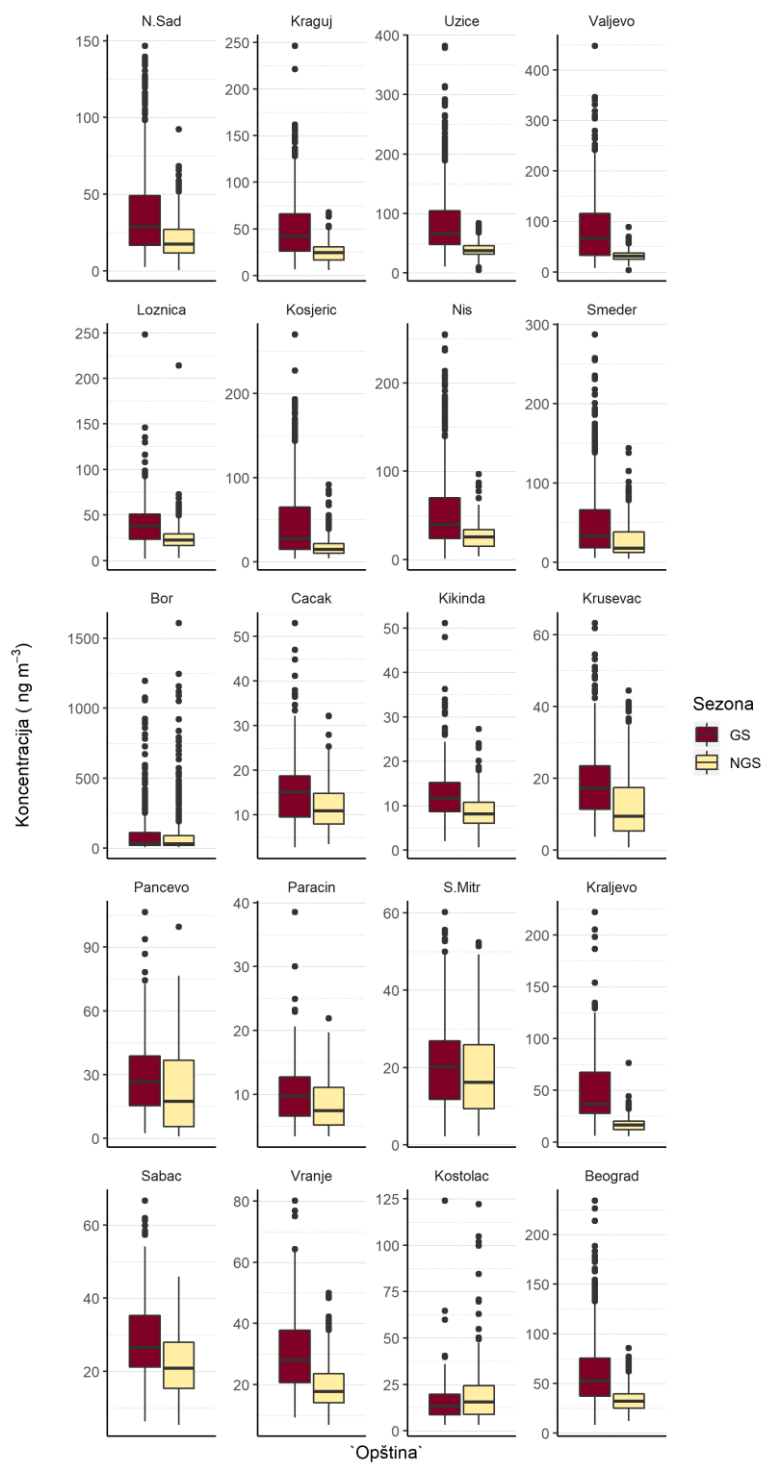
Prilog I

Nastavak tabele I-5

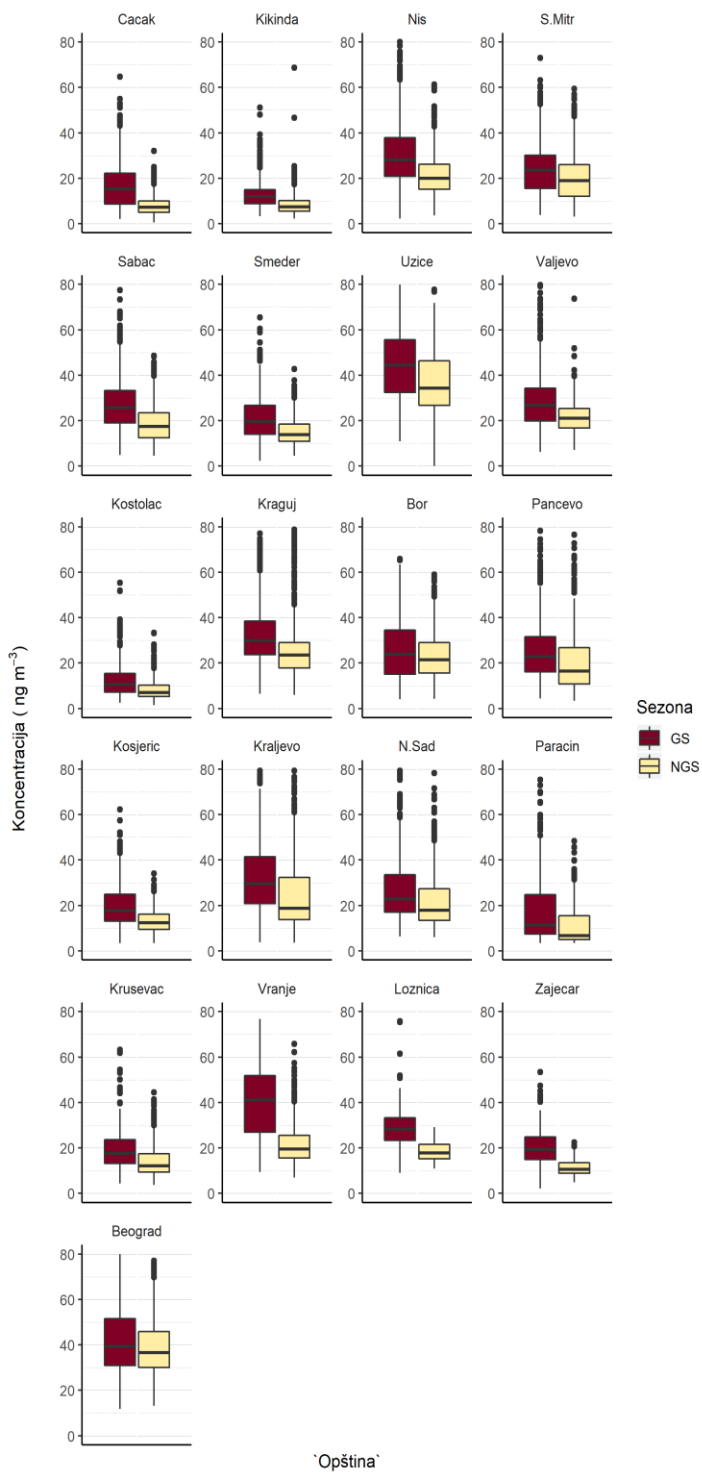
Vrbas	Proizvodnja ulja i masti	123268,7
Zajecar-grad	Eksploatacija lignita i mrkog uglja	121611,6
Kostolac	Proizvodnja elektricne energije	116657,7
Beograd-Lazarevac	Proizvodnja elektricne energije	106819,2
Kuršumlja	Proizvodnja furnira i ploca od drveta	91720,5
Ivanjica	Proizvodnja furnira i ploca od drveta	82244,4
Beograd-Lazarevac	Eksploatacija lignita i mrkog uglja	79969,3
Svilajnac	Proizvodnja elektricne energije	76180,6
Beograd-Sav. Venac	Proizvodnja piva	57834
Prokuplje	Proizvodnja dvopeka, kekisa, trajnog peciva i kolaca	51011
Kosjeric	Proizvodnja cementa	42125,9
Pancevo-grad	Proizvodnja plasticnih masa u primarnim oblicima	41261,4
Senta	Proizvodnja ostalih prehrambenih proizvoda	38156
Senta	Proizvodnja šecera	35138
Beograd-Lazarevac	Proizvodnja ostalih proizvoda od gume	31706
Becej	Proizvodnja ulja i masti	31373,1

NMIOJ

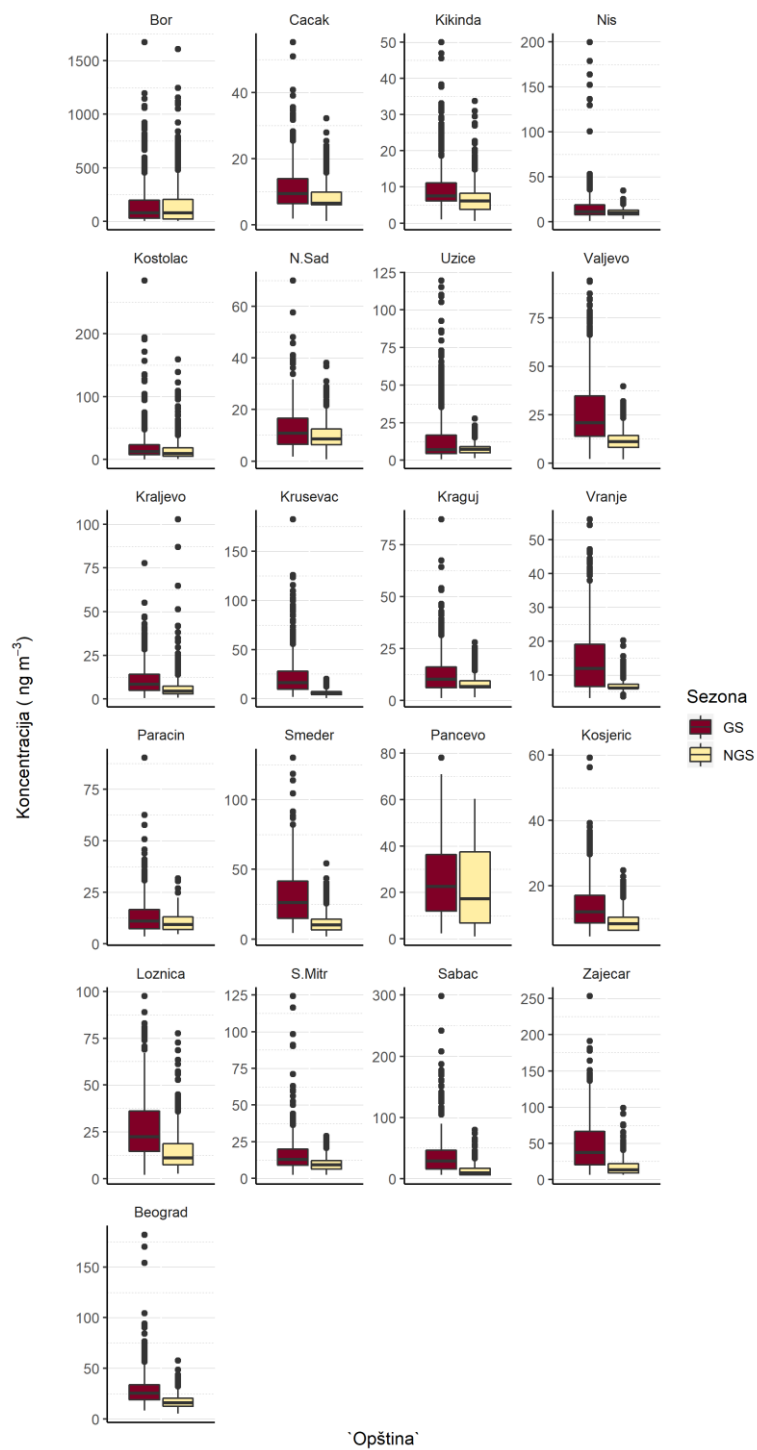
<i>Opština postrojenja</i>	<i>Pretežna delatnost</i>	<i>Emisija</i>
Despotovac	Proizvodnja gotove hrane za domace životinje	229235,5
Vrbas	Prerada i konzervisanje mesa	215118
Becej	Gajenje ostalih jednogodišnjih i dvogodišnjih biljaka	209974,1
Mali Idoš	Gajenje žita (osim pirinca), leguminoza i uljarica	160000
Novi Sad	Prerada i konzervisanje mesa	158416,4
Lajkovac	Prerada i konzervisanje živinskog mesa	152885,6
Vrbas	Prerada i konzervisanje mesa	140157,6
Žitište	Uzgoj živine	133510,6
Backa Topola	Mešovita poljoprivredna proizvodnja	133470
Backa Topola	Gajenje žita (osim pirinca), leguminoza i uljarica	133388
Kanjiža	Prerada i konzervisanje živinskog mesa	132985,5
Žitište	Uzgoj živine	132529,9
Žitište	Uzgoj živine	123638,2
Backa Topola	Gajenje žita (osim pirinca), leguminoza i uljarica	120915,6
Becej	Gajenje ostalih jednogodišnjih i dvogodišnjih biljaka	118365
Beograd-Obrenovac	Uzgoj svinja	118115
Plandište	Prerada i konzervisanje živinskog mesa	114603
Kikinda	Gajenje žita (osim pirinca), leguminoza i uljarica	113460
Pancevo-grad	Gajenje žita (osim pirinca), leguminoza i uljarica	111946,9
Mali Idoš	Uzgoj živine	110000
Žitorada	Uzgoj svinja	97950
Ada	Uzgoj svinja	95277,5
Veliko Gradište	Uzgoj svinja	80448
Plandište	Prerada i konzervisanje živinskog mesa	78658



Slika I-2 Sezonske razlike masenih koncentracija PM₁₀ u ispitivanim oblastima



Slika I-3 Sezonske razlike masenih koncentracija NO_2 u ispitivanim oblastima



Slika I-4 Sezonske razlike masenih koncentracija SO₂ u ispitivanim oblastima

Prilog I

Tabela I-6 Razlike u medijanama koncentracija NO_2 , PM_{10} i SO_2 tokom GS i NGS tokom perioda 2011-2015. godina i trend koncentracija sve četiri zagađujuće supstance tokom istog perioda. Statistički značajni trendovi ($p < 0.01$) formatirani su u „bold“

Opština	NO_2			PM_{10}			SO_2			O_3
	ΔC (GS-NGS)	$P_{\Delta C}$	Trend	ΔC (GS-NGS)	$P_{\Delta C}$	Trend	ΔC (GS-NGS)	$P_{\Delta C}$	Trend	Trend
Beograd	40,09	1,94 10 ⁻⁹	1,37	52,68	6,36 10 ⁻¹¹⁰	-1,6	25,46125	3,89 10 ⁻¹⁰⁸	-0,84	-8,95
Bor	23,88	1,67 10 ⁻⁴	0,09	33,56	6,37 10 ⁻¹	100,91	79,64	4,37 10 ⁻¹	9,68	-21,36
Cacak	15,26	3,43 10 ⁻⁹⁷	-1,37	15,18	4,63 10 ⁻¹¹	0,19	9,52	2,14 10 ⁻³⁵	-0,46	-
Kikinda	11,88	5,45 10 ⁻⁷⁵	-1,25	11,63	9,70 10 ⁻²⁴	-1,42	7,48	1,31 10 ⁻²⁵	-0,96	13,02
Kosjeric	17,79	1,44 10 ⁻³⁵	-1,14	27,3	1,51 10 ⁻⁴⁶	-5,84	11,98	3,33 10 ⁻³⁹	-0,59	5,73
Kostolac	10,67	4,30 10 ⁻²⁶	-1,56	13,19	9,57 10 ⁻¹	5,55	12,5	4,18 10 ⁻⁰⁸	-3,26	-
Kraguj	29,97	1,50 10 ⁻¹²	-0,88	41,9	9,54 10 ⁻⁵⁷	6,19	10,21	6,36 10 ⁻²¹	-0,76	-
Kraljevo	31,35	5,43 10 ⁻²⁷	10,11	36,53	8,82 10 ⁻³⁸	20,89	8,36	3,96 10 ⁻²⁴	-1,92	-
Krusevac	17,65	7,47 10 ⁻¹⁸	-2,09	17,12	1,25 10 ⁻²⁰	-5,89	16,26	5,63 10 ⁻¹³⁴	-1,66	-
Loznica	28,21	1,04 10 ⁻³⁵	-0,47	37,71	1,81 10 ⁻⁴¹	7,71	22,43	2,21 10 ⁻⁴⁴	-0,18	-
N.Sad	24,76	4,40 10 ⁻²¹	-8,22	28,82	2,50 10 ⁻⁴¹	-0,58	10,77	8,05 10 ⁻¹⁰	-0,95	5,08
Nis	28,16	9,30 10 ⁻⁵¹	-2,03	39,66	3,41 10 ⁻⁴⁰	-8,79	11,10	1,02 10 ⁻⁰⁹	-1,76	-3,05
Pancevo	22,79	1,22 10 ⁻¹⁹	-2,76	26,7	1,04 10 ⁻⁰⁷	-18,59	22,62	1,61 10 ⁻⁰⁵	-10,64	-15,05
Paracin	11,42	1,31 10 ⁻²²	-5,84	9,675	7,40 10 ⁻⁰⁸	2,49	11,09	3,34 10 ⁻⁰⁹	0,62	6,33
S.Mitr	23,54	5,83 10 ⁻¹⁵	-5,13	20,19	7,32 10 ⁻⁴	-10,67	12,86	2,02 10 ⁻²⁰	-1,37	-
Sabac	25,72	2,40 10 ⁻⁶⁶	-1,96	26,55	3,73 10 ⁻⁹	6,76	28,89	1,85 10 ⁻⁴⁷	0,35	-
Smeder	19,64	1,79 10 ⁻⁴²	0,21	33,05	2,36 10 ⁻²⁷	-18,31	26,12	4,39 10 ⁻¹⁰⁵	-3,41	-
Uzice	45,45	1,63 10 ⁻²³	-4,27	66,34	1,74 10 ⁻⁷³	3,54	7,06	2,23 10 ⁻²	-2,27	-0,13
Valjevo	27,11	3,52 10 ⁻³¹	-3,16	66,82	3,20 10 ⁻⁵⁷	6,66	20,88	8,48 10 ⁻⁶⁸	-2,41	-
Vranje	40,99	1,31 10 ⁻⁵³	6,91	28	1,35 10 ⁻¹⁷	16,64	11,925	8,98 10 ⁻⁵³	-0,83	-
Zajecar	19,32	1,96 10 ⁻³⁴	-4,25	-	-	-	37,27	4,62 10 ⁻⁴³	-5,6	-

Prilog I

Tabela I-7 Procenjene vrednosti AP (%), BC (10^{-5}) i NC u obliku centralne vrednosti sa 95 % IS za svaku modeliranu kombinaciju „zdravstveni-ishod-godina-oblast“ koje predstavljaju posledicu izloženosti stanovništva PM_{10} u vazduhu

Oblast	Godina	APkard	APresp	APtot	BCKard	BCresp	BCtot	NCkard	NCresp	NCtot
Beograd	2011	4,1 (2,3, 5,8)	5,8 (3,6, 8,9)	2,7 (1,8, 3,6)	27 (15, 39)	3 (2, 4)	32 (22, 43)	361 (202, 518)	36 (22, 55)	426 (285, 566)
	2012	3,2 (1,8, 4,6)	4,6 (2,9, 7,1)	2,1 (1,4, 2,9)	22 (12, 31)	3 (2, 4)	26 (17, 35)	289 (161, 415)	39 (24, 59)	344 (230, 458)
	2013	2,6 (1,5, 3,8)	3,8 (2,3, 5,8)	1,8 (1,2, 2,3)	17 (10, 25)	2 (1, 3)	21 (14, 28)	230 (128, 330)	29 (18, 44)	275 (184, 366)
	2014	2,1 (1,2, 3,1)	3,1 (1,9, 4,7)	1,4 (1,0, 1,9)	14 (8, 20)	2 (1, 2)	17 (12, 23)	184 (102, 265)	21 (13, 33)	228 (152, 303)
	2015	3,1 (1,8, 4,5)	4,5 (2,8, 6,9)	2,1 (1,4, 2,8)	19 (11, 28)	3 (2, 4)	26 (17, 34)	257 (143, 369)	35 (22, 53)	339 (227, 451)
Bor	2013	18,5 (10,0, 27,4)	27,4 (16,4, 43,6)	12,1 (8,0, 16,4)	135 (73, 199)	18 (11, 29)	170 (112, 230)	48 (26, 71)	6 (4, 10)	61 (40, 82)
Cacak	2012	0,5 (0,3, 0,8)	0,8 (0,5, 1,2)	0,4 (0,2, 0,5)	2 (1, 3)	0 (0, 1)	5 (3, 6)	2 (1, 3)	0 (0, 0)	4 (3, 5)
	2013	0,3 (0,2, 0,5)	0,5 (0,3, 0,7)	0,2 (0,2, 0,3)	1 (1, 2)	0 (0, 0)	3 (2, 4)	1 (1, 2)	0 (0, 0)	3 (2, 3)
Kikinda	2012	0,3 (0,1, 0,4)	0,4 (0,2, 0,6)	0,2 (0,1, 0,2)	2 (1, 3)	0 (0, 0)	3 (2, 3)	1 (0, 1)	0 (0, 0)	1 (1, 1)
	2013	0,2 (0,1, 0,2)	0,2 (0,1, 0,3)	0,1 (0,1, 0,1)	1 (1, 2)	0 (0, 0)	2 (1, 2)	0 (0, 1)	0 (0, 0)	1 (0, 1)
Kosjeric	2011	4,7 (2,6, 6,8)	6,8 (4,2, 10,4)	3,2 (2,1, 4,2)	56 (31, 81)	7 (5, 11)	54 (36, 72)	5 (3, 8)	1 (0, 1)	5 (3, 7)
	2012	3,7 (2,1, 5,3)	5,3 (3,3, 8,1)	2,5 (1,6, 3,3)	47 (26, 68)	4 (3, 7)	44 (29, 58)	4 (2, 6)	0 (0, 1)	4 (3, 5)
	2013	0,2 (0,1, 0,3)	0,3 (0,2, 0,4)	0,1 (0,1, 0,2)	2 (1, 3)	0 (0, 1)	2 (1, 3)	0 (0, 0)	0 (0, 0)	0 (0, 0)
	2014	2,1 (1,1, 3,0)	3,0 (1,8, 4,6)	1,4 (0,9, 1,8)	24 (13, 35)	2 (2, 4)	24 (16, 32)	2 (1, 3)	0 (0, 0)	2 (1, 3)
Kostolac	2013	0,9 (0,5, 1,3)	1,3 (0,8, 2,0)	0,6 (0,4, 0,8)	6 (3, 8)	0 (0, 1)	7 (5, 10)	1 (0, 1)	0 (0, 0)	1 (0, 1)
Kraguj	2012	1,0 (0,6, 1,5)	1,5 (0,9, 2,3)	0,7 (0,5, 0,9)	7 (4, 10)	2 (1, 4)	8 (6, 11)	9 (5, 13)	3 (2, 5)	11 (7, 15)
	2014	3,0 (1,7, 4,3)	4,3 (2,6, 6,5)	2,0 (1,3, 2,6)	17 (10, 25)	10 (6, 15)	24 (16, 32)	23 (13, 33)	13 (8, 20)	32 (21, 43)
	2015	3,6 (2,0, 5,1)	5,1 (3,2, 7,8)	2,4 (1,6, 3,2)	22 (12, 32)	9 (6, 14)	29 (19, 38)	29 (16, 42)	12 (7, 18)	38 (26, 51)
Kraljevo	2012	2,3 (1,3, 3,3)	3,3 (2,0, 5,1)	1,5 (1,0, 2,0)	17 (10, 25)	2 (1, 2)	20 (13, 27)	16 (9, 23)	1 (1, 2)	18 (12, 25)
Krusevac	2012	0,9 (0,5, 1,3)	1,3 (0,8, 1,9)	0,6 (0,4, 0,8)	6 (3, 9)	1 (1, 2)	8 (5, 11)	6 (3, 8)	1 (1, 2)	8 (5, 10)
	2013	0,4 (0,2, 0,6)	0,6 (0,4, 0,9)	0,3 (0,2, 0,4)	3 (2, 4)	0 (0, 1)	4 (3, 5)	3 (2, 4)	0 (0, 1)	4 (2, 5)

Nastavak tabele na sledećoj strani

Prilog I

Nastavak tabele I-7

<i>Oblast</i>	Godina	APkard	APresp	APtot	BCKard	BCresp	BCtot	NCKard	NCresp	NCtot
<i>Loznica</i>	2013	1,1 (0,6, 1,6)	1,6 (1,0, 2,4)	0,7 (0,5, 1,0)	7 (4, 10)	1 (0, 1)	9 (6, 12)	4 (2, 6)	0 (0, 1)	5 (4, 7)
	2014	2,3 (1,3, 3,4)	3,4 (2,1, 5,2)	1,6 (1,0, 2,1)	15 (8, 22)	2 (1, 2)	20 (13, 27)	9 (5, 12)	1 (1, 1)	12 (8, 15)
	2015	2,4 (1,3, 3,5)	3,5 (2,1, 5,3)	1,6 (1,1, 2,1)	16 (9, 23)	2 (1, 3)	21 (14, 29)	9 (5, 13)	1 (1, 2)	12 (8, 16)
<i>N.Sad</i>	2011	3,1 (1,7, 4,5)	4,5 (2,8, 6,9)	2,1 (1,4, 2,8)	17 (9, 24)	3 (2, 4)	22 (15, 29)	42 (23, 60)	7 (4, 10)	55 (37, 73)
	2012	2,4 (1,3, 3,4)	3,4 (2,1, 5,2)	1,6 (1,1, 2,1)	13 (7, 19)	2 (1, 3)	17 (11, 23)	33 (18, 48)	5 (3, 7)	43 (29, 57)
	2013	0,2 (0,1, 0,3)	0,3 (0,2, 0,4)	0,1 (0,1, 0,2)	1 (1, 1)	0 (0, 0)	1 (1, 2)	2 (1, 3)	0 (0, 1)	3 (2, 4)
	2014	1,1 (0,6, 1,5)	1,5 (0,9, 2,4)	0,7 (0,5, 0,9)	6 (4, 9)	1 (1, 1)	8 (5, 10)	16 (9, 23)	2 (1, 3)	20 (13, 26)
	2015	2,7 (1,5, 3,9)	3,9 (2,4, 6,0)	1,8 (1,2, 2,4)	15 (8, 21)	2 (1, 4)	19 (12, 25)	37 (21, 53)	6 (4, 9)	47 (31, 62)
<i>Nis</i>	2011	5,1 (2,8, 7,3)	7,3 (4,5, 11,1)	3,4 (2,3, 4,5)	27 (15, 39)	3 (2, 5)	42 (28, 56)	53 (30, 76)	6 (4, 10)	81 (54, 108)
	2012	2,6 (1,4, 3,7)	3,7 (2,3, 5,7)	1,7 (1,2, 2,3)	14 (8, 19)	2 (1, 3)	21 (14, 28)	26 (15, 38)	3 (2, 5)	41 (27, 55)
	2013	0,1 (0,1, 0,2)	0,2 (0,1, 0,3)	0,1 (0,1, 0,1)	1 (0, 1)	0 (0, 0)	1 (1, 2)	1 (1, 2)	0 (0, 0)	2 (2, 3)
	2014	2,9 (1,6, 4,2)	4,2 (2,6, 6,4)	1,9 (1,3, 2,6)	15 (8, 21)	2 (1, 3)	24 (16, 32)	29 (16, 42)	3 (2, 5)	47 (31, 63)
<i>Pancevo</i>	2012	2,4 (1,3, 3,4)	3,4 (2,1, 5,2)	1,6 (1,1, 2,1)	17 (9, 24)	2 (1, 3)	20 (13, 26)	15 (8, 22)	2 (1, 2)	18 (12, 24)
	2013	0,5 (0,3, 0,7)	0,7 (0,4, 1,1)	0,3 (0,2, 0,4)	3 (2, 4)	0 (0, 1)	4 (3, 5)	3 (2, 4)	0 (0, 1)	4 (2, 5)
<i>Paracin</i>	2012	3,0 (1,7, 4,4)	4,4 (2,7, 6,6)	2,0 (1,4, 2,7)	26 (15, 38)	3 (2, 5)	33 (22, 44)	11 (6, 15)	1 (1, 2)	13 (9, 18)
	2013	0,2 (0,1, 0,3)	0,3 (0,2, 0,4)	0,1 (0,1, 0,2)	2 (1, 3)	0 (0, 0)	2 (1, 3)	1 (0, 1)	0 (0, 0)	1 (1, 1)
<i>S.Mitr</i>	2012	1,6 (0,9, 2,4)	2,4 (1,5, 3,6)	1,1 (0,7, 1,5)	14 (8, 20)	1 (1, 2)	15 (10, 21)	8 (5, 12)	1 (0, 1)	9 (6, 12)
	2013	0,3 (0,2, 0,4)	0,4 (0,3, 0,7)	0,2 (0,1, 0,3)	2 (1, 4)	0 (0, 0)	3 (2, 4)	1 (1, 2)	0 (0, 0)	2 (1, 2)
<i>Sabac</i>	2012	1,4 (0,8, 2,0)	2,0 (1,3, 3,1)	0,9 (0,6, 1,3)	11 (6, 15)	2 (1, 2)	13 (9, 18)	9 (5, 13)	1 (1, 2)	11 (8, 15)
<i>Smeder</i>	2011	5,9 (3,3, 8,5)	8,5 (5,3, 12,8)	4,0 (2,7, 5,3)	45 (25, 64)	6 (4, 10)	53 (35, 70)	35 (19, 50)	5 (3, 8)	41 (27, 54)
	2012	3,2 (1,8, 4,7)	4,7 (2,9, 7,1)	2,2 (1,5, 2,9)	23 (13, 33)	2 (1, 3)	27 (18, 36)	18 (10, 26)	2 (1, 2)	21 (14, 28)
	2013	1,3 (0,7, 1,9)	1,9 (1,2, 2,9)	0,9 (0,6, 1,2)	9 (5, 12)	1 (0, 1)	10 (7, 14)	7 (4, 10)	1 (0, 1)	8 (5, 11)

Nastavak tabele na sledećoj strani

Prilog I

Nastavak tabele I-7

<i>Oblast</i>	Godina	APkard	APresp	APtot	BCKard	BCresp	BCtot	NCKard	NCresp	NCtot
<i>Uzice</i>	2012	3,6 (2,0, 5,2)	5,2 (3,2, 7,9)	2,4 (1,6, 3,2)	26 (14, 37)	2 (1, 3)	30 (20, 39)	15 (8, 21)	1 (1, 2)	17 (11, 23)
	2014	5,5 (3,0, 7,9)	7,9 (4,8, 12,0)	3,6 (2,4, 4,8)	38 (21, 54)	3 (2, 4)	42 (28, 56)	22 (12, 31)	2 (1, 3)	24 (16, 33)
	2015	5,4 (3,0, 7,7)	7,7 (4,8, 11,7)	3,6 (2,4, 4,8)	37 (21, 53)	5 (3, 7)	41 (28, 55)	21 (12, 31)	3 (2, 4)	24 (16, 32)
<i>Valjevo</i>	2012	4,7 (2,6, 6,8)	6,8 (4,2, 10,5)	3,2 (2,1, 4,2)	36 (20, 52)	5 (3, 8)	43 (29, 58)	25 (14, 35)	3 (2, 5)	29 (20, 39)
	2014	5,6 (3,1, 8,0)	8,0 (5,0, 12,3)	3,7 (2,5, 5,0)	46 (26, 67)	6 (4, 9)	51 (34, 68)	32 (18, 46)	4 (3, 6)	35 (23, 47)
	2015	5,6 (3,1, 8,1)	8,1 (5,0, 12,4)	3,8 (2,5, 5,0)	50 (28, 72)	7 (4, 10)	54 (36, 72)	34 (19, 49)	5 (3, 7)	37 (25, 49)
<i>Vranje</i>	2012	1,4 (0,8, 2,0)	2,0 (1,2, 3,0)	0,9 (0,6, 1,2)	8 (4, 12)	1 (1, 2)	10 (7, 13)	4 (2, 6)	1 (0, 1)	5 (3, 7)

Prilog I

Tabela I-8 Procenjene vrednosti AP (%), BC (10^{-5}) i NC u obliku centralne vrednosti sa 95 % IS za svaku modeliranu kombinaciju „zdravstveni-ishod-godina-oblast“ koje predstavljaju posledicu izloženosti stanovništva O_3 u vazduhu

Oblast	Godina	APkard	APresp	APtot	BCKard	BCresp	BCtot	NCkard	NCresp	NCtot
Beograd	2011	2,5 (0,7, 4,2)	1,5 (0,0, 3,5)	1,5 (0,7, 2,2)	17 (4, 28)	1 (0, 2)	17 (8, 26)	217 (58, 374)	9 (0, 21)	227 (110, 336)
	2012	2,5 (0,7, 4,3)	1,5 (0,0, 3,6)	1,5 (0,7, 2,2)	17 (5, 30)	1 (0, 2)	18 (9, 27)	226 (60, 389)	13 (0, 30)	239 (116, 353)
	2013	2,3 (0,6, 4,0)	1,4 (0,0, 3,3)	1,4 (0,7, 2,0)	15 (4, 26)	1 (0, 2)	16 (8, 24)	202 (54, 348)	11 (0, 25)	216 (104, 319)
	2014	1,8 (0,5, 3,1)	1,1 (0,0, 2,6)	1,1 (0,5, 1,6)	12 (3, 21)	1 (0, 1)	13 (6, 19)	157 (42, 271)	8 (0, 18)	173 (84, 256)
	2015	0,9 (0,2, 1,5)	0,5 (0,0, 1,3)	0,5 (0,3, 0,8)	5 (1, 9)	0 (0, 1)	6 (3, 9)	72 (19, 124)	4 (0, 10)	84 (40, 124)
Bor	2011	3,2 (0,9, 5,5)	1,9 (0,0, 4,6)	1,9 (0,9, 2,8)	26 (7, 44)	1 (0, 2)	27 (13, 39)	9 (2, 16)	0 (0, 1)	10 (5, 14)
	2012	1,7 (0,5, 3,0)	1,0 (0,0, 2,4)	1,0 (0,5, 1,5)	12 (3, 21)	1 (0, 2)	12 (6, 18)	4 (1, 8)	0 (0, 1)	4 (2, 6)
Kikinda	2012	0,9 (0,3, 1,6)	0,6 (0,0, 1,4)	0,6 (0,3, 0,8)	7 (2, 12)	0 (0, 1)	8 (4, 12)	3 (1, 5)	0 (0, 0)	4 (2, 5)
	2014	2,7 (0,7, 4,7)	1,6 (0,0, 3,8)	1,6 (0,8, 2,4)	20 (5, 35)	1 (0, 3)	23 (11, 34)	9 (2, 15)	0 (0, 1)	10 (5, 15)
	2015	2,9 (0,8, 5,0)	1,7 (0,0, 4,1)	1,7 (0,8, 2,5)	21 (6, 37)	2 (0, 4)	27 (13, 40)	9 (3, 16)	1 (0, 2)	12 (6, 18)
Kosjeric	2011	3,1 (0,8, 5,4)	1,9 (0,0, 4,5)	1,9 (0,9, 2,8)	37 (10, 64)	2 (0, 5)	32 (15, 47)	3 (1, 6)	0 (0, 0)	3 (1, 4)
	2012	3,5 (0,9, 6,0)	2,1 (0,0, 5,0)	2,1 (1,0, 3,1)	45 (12, 78)	2 (0, 4)	37 (18, 55)	4 (1, 7)	0 (0, 0)	3 (2, 5)
N.Sad	2011	2,7 (0,7, 4,7)	1,6 (0,0, 3,9)	1,6 (0,8, 2,4)	15 (4, 25)	1 (0, 2)	17 (8, 25)	37 (10, 63)	2 (0, 6)	43 (21, 63)
	2012	3,2 (0,9, 5,5)	1,9 (0,0, 4,6)	1,9 (0,9, 2,8)	18 (5, 31)	1 (0, 3)	21 (10, 31)	45 (12, 77)	3 (0, 6)	52 (25, 76)
	2013	3,1 (0,8, 5,3)	1,8 (0,0, 4,4)	1,8 (0,9, 2,7)	17 (4, 29)	1 (0, 2)	19 (9, 28)	42 (11, 71)	2 (0, 6)	47 (23, 70)
Nis	2011	2,0 (0,5, 3,5)	1,2 (0,0, 2,9)	1,2 (0,6, 1,8)	11 (3, 19)	1 (0, 1)	15 (7, 22)	21 (6, 37)	1 (0, 3)	29 (14, 43)
	2013	2,5 (0,7, 4,3)	1,5 (0,0, 3,6)	1,5 (0,7, 2,2)	13 (3, 22)	1 (0, 2)	18 (9, 27)	25 (7, 42)	1 (0, 3)	35 (17, 51)
	2014	1,5 (0,4, 2,7)	0,9 (0,0, 2,2)	0,9 (0,4, 1,4)	8 (2, 14)	0 (0, 1)	12 (6, 17)	15 (4, 26)	1 (0, 2)	22 (11, 33)
Pancevo	2011	1,7 (0,5, 3,0)	1,0 (0,0, 2,5)	1,0 (0,5, 1,5)	13 (3, 22)	1 (0, 1)	13 (6, 20)	12 (3, 20)	1 (0, 1)	12 (6, 18)
	2012	0,7 (0,2, 1,1)	0,4 (0,0, 0,9)	0,4 (0,2, 0,6)	5 (1, 8)	0 (0, 0)	5 (2, 7)	4 (1, 7)	0 (0, 0)	4 (2, 7)
Paracin	2013	3,3 (0,9, 5,7)	2,0 (0,0, 4,7)	2,0 (1,0, 2,9)	30 (8, 52)	2 (0, 4)	30 (14, 44)	12 (3, 21)	1 (0, 2)	12 (6, 18)
Uzice	2011	1,0 (0,3, 1,7)	0,6 (0,0, 1,4)	0,6 (0,3, 0,9)	7 (2, 12)	0 (0, 0)	7 (3, 11)	4 (1, 7)	0 (0, 0)	4 (2, 6)
	2012	1,0 (0,3, 1,7)	0,6 (0,0, 1,4)	0,6 (0,3, 0,8)	7 (2, 12)	0 (0, 0)	7 (3, 10)	4 (1, 7)	0 (0, 0)	4 (2, 6)

Prilog I

Tabela I-9 Procenjene vrednosti AP (%), BC (10^{-5}) i NC u obliku centralne vrednosti sa 95 % IS za svaku modeliranu kombinaciju „zdravstveni-ishod-godina-oblast“ koje predstavljaju posledicu izloženosti stanovništva NO_2 u vazduhu

Oblast	Godina	APkard	APtot	BCKard	BCtot	NCKard	NCtot
Beograd	2011	1,2 (0,9, 1,5)	0,9 (0,6, 1,2)	8 (6, 10)	10 (7, 14)	103 (78, 129)	137 (91, 182)
	2012	1,3 (1,0, 1,6)	1,0 (0,6, 1,3)	9 (7, 11)	12 (8, 16)	115 (87, 144)	154 (103, 205)
	2013	0,9 (0,7, 1,1)	0,7 (0,5, 0,9)	6 (4, 7)	8 (5, 11)	79 (59, 98)	106 (71, 141)
	2014	1,0 (0,7, 1,2)	0,7 (0,5, 1,0)	6 (5, 8)	9 (6, 12)	83 (62, 103)	115 (77, 154)
	2015	1,4 (1,0, 1,7)	1,0 (0,7, 1,4)	9 (6, 11)	13 (8, 17)	113 (85, 141)	168 (112, 223)
Bor	2011	0,6 (0,4, 0,7)	0,4 (0,3, 0,6)	5 (3, 6)	6 (4, 8)	2 (2, 3)	3 (2, 4)
	2012	0,6 (0,5, 0,8)	0,5 (0,3, 0,6)	5 (3, 6)	6 (4, 7)	2 (2, 3)	3 (2, 4)
	2013	0,6 (0,4, 0,7)	0,4 (0,3, 0,6)	4 (3, 5)	6 (4, 8)	2 (2, 3)	3 (2, 4)
	2015	0,6 (0,4, 0,7)	0,4 (0,3, 0,6)	3 (2, 4)	6 (4, 8)	2 (1, 2)	3 (2, 4)
Cacak	2011	0,2 (0,2, 0,3)	0,2 (0,1, 0,2)	1 (1, 1)	2 (2, 3)	1 (1, 1)	3 (2, 4)
	2012	0,2 (0,2, 0,3)	0,2 (0,1, 0,2)	1 (1, 1)	2 (2, 3)	1 (1, 1)	3 (2, 4)
	2013	0,2 (0,2, 0,3)	0,2 (0,1, 0,2)	1 (1, 1)	2 (2, 3)	1 (1, 1)	3 (2, 4)
	2014	0,1 (0,1, 0,1)	0,1 (0,0, 0,1)	0 (0, 0)	1 (1, 1)	0 (0, 0)	1 (1, 1)
	2015	0,1 (0,1, 0,1)	0,1 (0,0, 0,1)	0 (0, 0)	1 (1, 1)	0 (0, 0)	1 (1, 1)
Kikinda	2011	0,2 (0,1, 0,2)	0,1 (0,1, 0,2)	1 (1, 1)	2 (1, 2)	1 (1, 1)	1 (1, 1)
	2012	0,1 (0,1, 0,1)	0,1 (0,1, 0,1)	1 (1, 1)	1 (1, 2)	1 (0, 1)	1 (1, 1)
	2013	0,1 (0,1, 0,2)	0,1 (0,1, 0,1)	1 (1, 1)	1 (1, 2)	1 (0, 1)	1 (1, 1)
	2014	0,0 (0,0, 0,0)	0,0 (0,0, 0,0)	0 (0, 0)	0 (0, 1)	0 (0, 0)	0 (0, 0)
	2015	0,1 (0,0, 0,1)	0,0 (0,0, 0,1)	0 (0, 0)	1 (0, 1)	0 (0, 0)	0 (0, 0)
Kosjeric	2011	0,3 (0,2, 0,3)	0,2 (0,1, 0,3)	3 (2, 4)	4 (2, 5)	0 (0, 0)	0 (0, 1)
	2012	0,4 (0,3, 0,4)	0,3 (0,2, 0,4)	5 (3, 6)	5 (3, 6)	1 (0, 1)	1 (0, 1)
	2013	0,2 (0,1, 0,2)	0,1 (0,1, 0,2)	2 (1, 2)	2 (1, 3)	0 (0, 0)	0 (0, 0)

Nastavak tabele na sledećoj strani

Prilog I

Nastavak tabele I-9

<i>Oblast</i>	<i>Godina</i>	<i>APkard</i>	<i>APtot</i>	<i>BCKard</i>	<i>BCtot</i>	<i>NCKard</i>	<i>NCtot</i>
<i>Kostolac</i>	2011	0,2 (0,2, 0,3)	0,2 (0,1, 0,2)	1 (1, 2)	2 (1, 2)	0 (0, 0)	0 (0, 0)
	2014	0,1 (0,0, 0,1)	0,0 (0,0, 0,1)	0 (0, 0)	1 (0, 1)	0 (0, 0)	0 (0, 0)
	2015	0,0 (0,0, 0,1)	0,0 (0,0, 0,0)	0 (0, 0)	0 (0, 1)	0 (0, 0)	0 (0, 0)
<i>Kraguj</i>	2011	1,7 (1,3, 2,1)	1,3 (0,9, 1,7)	11 (8, 14)	16 (10, 21)	20 (15, 25)	28 (19, 37)
	2012	0,5 (0,4, 0,6)	0,4 (0,2, 0,5)	3 (2, 4)	4 (3, 6)	5 (4, 7)	8 (5, 10)
	2013	0,7 (0,5, 0,8)	0,5 (0,3, 0,7)	4 (3, 5)	6 (4, 8)	7 (5, 9)	11 (7, 14)
	2015	0,8 (0,6, 0,9)	0,6 (0,4, 0,8)	5 (4, 6)	7 (5, 9)	8 (6, 11)	12 (8, 16)
<i>Kraljevo</i>	2011	0,5 (0,3, 0,6)	0,3 (0,2, 0,5)	4 (3, 4)	5 (3, 6)	4 (3, 6)	6 (4, 8)
	2012	1,0 (0,8, 1,3)	0,8 (0,5, 1,0)	8 (6, 10)	10 (7, 13)	10 (7, 12)	13 (8, 17)
	2013	1,3 (1,0, 1,6)	1,0 (0,6, 1,3)	10 (8, 13)	13 (8, 17)	13 (10, 16)	16 (11, 21)
<i>Krusevac</i>	2012	0,4 (0,3, 0,5)	0,3 (0,2, 0,4)	3 (2, 3)	4 (3, 5)	3 (3, 4)	5 (3, 7)
	2013	0,2 (0,2, 0,3)	0,2 (0,1, 0,2)	2 (1, 2)	2 (2, 3)	2 (2, 3)	3 (2, 4)
<i>Loznica</i>	2011	0,6 (0,4, 0,7)	0,4 (0,3, 0,6)	4 (3, 5)	6 (4, 7)	3 (2, 4)	4 (3, 6)
<i>N.Sad</i>	2011	2,1 (1,6, 2,6)	1,6 (1,0, 2,1)	11 (8, 14)	16 (11, 22)	38 (29, 48)	56 (37, 75)
	2012	0,4 (0,3, 0,5)	0,3 (0,2, 0,4)	2 (2, 3)	3 (2, 4)	7 (5, 9)	10 (7, 14)
	2013	0,4 (0,3, 0,4)	0,3 (0,2, 0,4)	2 (1, 2)	3 (2, 4)	7 (5, 8)	10 (6, 13)
<i>Nis</i>	2011	0,5 (0,4, 0,7)	0,4 (0,3, 0,5)	3 (2, 4)	5 (3, 7)	8 (6, 9)	13 (9, 17)
	2012	0,9 (0,7, 1,2)	0,7 (0,5, 0,9)	5 (4, 6)	9 (6, 11)	13 (10, 16)	22 (15, 30)
	2013	0,6 (0,5, 0,8)	0,5 (0,3, 0,6)	3 (2, 4)	6 (4, 8)	8 (6, 10)	15 (10, 20)
	2014	0,5 (0,3, 0,6)	0,3 (0,2, 0,5)	2 (2, 3)	4 (3, 6)	6 (5, 8)	11 (8, 15)
	2015	0,6 (0,4, 0,7)	0,4 (0,3, 0,6)	3 (2, 4)	5 (4, 7)	7 (6, 9)	14 (9, 18)
<i>Pancevo</i>	2011	0,5 (0,3, 0,6)	0,3 (0,2, 0,5)	3 (2, 4)	4 (3, 6)	4 (3, 5)	5 (4, 7)
	2012	1,1 (0,8, 1,3)	0,8 (0,5, 1,1)	7 (6, 9)	10 (7, 13)	9 (7, 11)	12 (8, 16)
	2013	0,3 (0,2, 0,4)	0,2 (0,2, 0,3)	2 (2, 3)	3 (2, 4)	2 (2, 3)	4 (2, 5)
	2014	0,2 (0,2, 0,3)	0,2 (0,1, 0,2)	2 (1, 2)	2 (2, 3)	2 (2, 3)	3 (2, 4)

Prilog I

Nastavak tabele I-9

<i>Oblast</i>	<i>Godina</i>	<i>APkard</i>	<i>APtot</i>	<i>BCKard</i>	<i>BCtot</i>	<i>NCKard</i>	<i>NCtot</i>
<i>Paracin</i>	2011	0,7 (0,5, 0,8)	0,5 (0,3, 0,7)	7 (5, 8)	9 (6, 11)	4 (3, 5)	5 (3, 6)
	2012	0,0 (0,0, 0,0)	0,0 (0,0, 0,0)	0 (0, 0)	0 (0, 0)	0 (0, 0)	0 (0, 0)
	2013	0,0 (0,0, 0,0)	0,0 (0,0, 0,0)	0 (0, 0)	0 (0, 0)	0 (0, 0)	0 (0, 0)
<i>S.Mitr</i>	2011	0,8 (0,6, 1,0)	0,6 (0,4, 0,8)	6 (5, 8)	8 (6, 11)	5 (4, 6)	7 (4, 9)
	2012	0,7 (0,5, 0,9)	0,5 (0,3, 0,7)	6 (4, 7)	7 (5, 10)	5 (3, 6)	6 (4, 8)
	2013	0,6 (0,5, 0,8)	0,5 (0,3, 0,6)	5 (4, 6)	6 (4, 8)	4 (3, 5)	5 (3, 7)
	2014	0,3 (0,2, 0,3)	0,2 (0,1, 0,3)	2 (1, 2)	2 (2, 3)	1 (1, 2)	2 (1, 3)
	2015	0,1 (0,1, 0,1)	0,1 (0,0, 0,1)	1 (0, 1)	1 (1, 1)	0 (0, 1)	1 (0, 1)
<i>Sabac</i>	2011	0,7 (0,5, 0,8)	0,5 (0,3, 0,7)	5 (4, 6)	7 (5, 9)	6 (4, 7)	8 (5, 11)
	2012	0,6 (0,5, 0,8)	0,5 (0,3, 0,6)	5 (4, 6)	7 (4, 9)	6 (4, 7)	8 (5, 10)
	2013	0,5 (0,4, 0,6)	0,4 (0,2, 0,5)	3 (2, 4)	5 (3, 7)	4 (3, 5)	6 (4, 8)
	2014	0,4 (0,3, 0,5)	0,3 (0,2, 0,4)	3 (2, 4)	4 (3, 6)	3 (2, 4)	5 (3, 6)
	2015	0,4 (0,3, 0,6)	0,3 (0,2, 0,4)	3 (2, 4)	5 (3, 6)	4 (3, 5)	6 (4, 8)
<i>Smeder</i>	2011	0,4 (0,3, 0,4)	0,3 (0,2, 0,4)	3 (2, 3)	4 (2, 5)	3 (2, 4)	4 (3, 5)
	2012	0,3 (0,2, 0,3)	0,2 (0,1, 0,3)	2 (1, 2)	3 (2, 4)	2 (2, 3)	3 (2, 4)
	2013	0,2 (0,1, 0,2)	0,1 (0,1, 0,2)	1 (1, 2)	2 (1, 2)	1 (1, 2)	2 (1, 2)
	2014	0,6 (0,5, 0,8)	0,5 (0,3, 0,6)	4 (3, 5)	6 (4, 7)	5 (3, 6)	6 (4, 8)
	2015	0,2 (0,2, 0,3)	0,2 (0,1, 0,2)	2 (1, 2)	2 (1, 3)	2 (1, 2)	2 (2, 3)
<i>Uzice</i>	2012	1,6 (1,2, 2,0)	1,2 (0,8, 1,6)	11 (9, 14)	15 (10, 20)	9 (7, 11)	12 (8, 15)
	2013	1,5 (1,2, 1,9)	1,2 (0,8, 1,5)	10 (8, 13)	14 (9, 19)	8 (6, 10)	11 (7, 14)
	2014	1,0 (0,7, 1,2)	0,7 (0,5, 1,0)	7 (5, 8)	8 (6, 11)	5 (4, 6)	6 (4, 9)
	2015	1,1 (0,8, 1,4)	0,8 (0,6, 1,1)	8 (6, 10)	10 (7, 13)	6 (5, 8)	8 (5, 10)

Nastavak tabele na sledećoj strani

Prilog I

Nastavak tabele I-9

<i>Oblast</i>	Godina	APkard	APtot	BCkard	BCtot	NCKard	NCtot
<i>Valjevo</i>	2012	0,7 (0,5, 0,9)	0,5 (0,4, 0,7)	6 (4, 7)	8 (5, 10)	5 (4, 6)	7 (5, 9)
	2013	1,1 (0,9, 1,4)	0,9 (0,6, 1,1)	9 (7, 11)	11 (8, 15)	8 (6, 10)	10 (7, 14)
<i>Zajecar</i>	2014	0,4 (0,3, 0,5)	0,3 (0,2, 0,4)	4 (3, 5)	5 (3, 6)	3 (2, 4)	4 (3, 5)
	2015	0,4 (0,3, 0,5)	0,3 (0,2, 0,4)	4 (3, 5)	5 (3, 6)	3 (3, 4)	4 (3, 6)

Prilog I

Tabela I-10 Procenjene vrednosti AP (%), BC (10^{-5}) i NC u obliku centralne vrednosti sa 95 % IS za svaku modeliranu kombinaciju „zdravstveni-ishod-godina-oblast“ koje predstavljaju posledicu izloženosti stanovništva SO_2 u vazduhu

Oblast	Godina	APresp	APtot	BCresp	BCtot	NCresp	NCtot
Beograd	2011	1,9 (1,1, 2,7)	0,8 (0,6, 0,9)	1 (1, 1)	9 (7, 11)	12 (7, 16)	119 (89, 142)
	2012	1,2 (0,7, 1,7)	0,5 (0,4, 0,6)	1 (0, 1)	6 (4, 7)	10 (6, 14)	79 (59, 95)
	2013	1,1 (0,7, 1,5)	0,4 (0,3, 0,5)	1 (0, 1)	5 (4, 6)	8 (5, 12)	69 (52, 83)
	2014	0,8 (0,5, 1,2)	0,3 (0,2, 0,4)	0 (0, 1)	4 (3, 5)	6 (3, 8)	53 (40, 63)
	2015	1,4 (0,8, 2,0)	0,6 (0,4, 0,7)	1 (1, 1)	7 (5, 8)	11 (7, 15)	91 (69, 110)
Bor	2011	10,5 (6,3, 14,8)	4,2 (3,1, 5,0)	4 (3, 6)	58 (43, 69)	2 (1, 2)	21 (15, 25)
	2012	11,2 (6,5, 16,2)	4,3 (3,2, 5,2)	7 (4, 10)	51 (38, 62)	2 (1, 4)	18 (14, 22)
	2013	20,7 (12,1, 29,7)	8,0 (5,9, 9,6)	14 (8, 20)	112 (83, 135)	5 (3, 7)	40 (30, 48)
	2014	13,5 (7,9, 19,2)	5,2 (3,9, 6,3)	6 (4, 9)	75 (56, 91)	2 (1, 3)	27 (20, 33)
	2015	13,7 (8,2, 19,2)	5,4 (4,1, 6,5)	12 (7, 17)	72 (54, 87)	4 (3, 6)	26 (19, 31)
Cacak	2011	0,2 (0,1, 0,2)	0,1 (0,0, 0,1)	0 (0, 0)	1 (1, 1)	0 (0, 0)	1 (1, 1)
	2012	0,2 (0,1, 0,3)	0,1 (0,1, 0,1)	0 (0, 0)	1 (1, 1)	0 (0, 0)	1 (1, 1)
	2013	0,4 (0,2, 0,5)	0,2 (0,1, 0,2)	0 (0, 0)	2 (2, 2)	0 (0, 0)	2 (1, 2)
	2014	0,1 (0,1, 0,1)	0,0 (0,0, 0,0)	0 (0, 0)	1 (0, 1)	0 (0, 0)	0 (0, 1)
	2015	0,1 (0,1, 0,1)	0,0 (0,0, 0,0)	0 (0, 0)	1 (0, 1)	0 (0, 0)	0 (0, 1)
Kikinda	2011	0,1 (0,1, 0,2)	0,1 (0,0, 0,1)	0 (0, 0)	1 (1, 1)	0 (0, 0)	0 (0, 0)
	2012	0,2 (0,1, 0,3)	0,1 (0,1, 0,1)	0 (0, 0)	1 (1, 2)	0 (0, 0)	1 (0, 1)
	2013	0,2 (0,1, 0,2)	0,1 (0,1, 0,1)	0 (0, 0)	1 (1, 1)	0 (0, 0)	0 (0, 1)
	2014	0,1 (0,0, 0,1)	0,0 (0,0, 0,0)	0 (0, 0)	0 (0, 1)	0 (0, 0)	0 (0, 0)
	2015	0,0 (0,0, 0,0)	0,0 (0,0, 0,0)	0 (0, 0)	0 (0, 0)	0 (0, 0)	0 (0, 0)
Kosjeric	2011	0,3 (0,2, 0,5)	0,1 (0,1, 0,2)	0 (0, 1)	2 (2, 3)	0 (0, 0)	0 (0, 0)
	2012	0,2 (0,1, 0,3)	0,1 (0,1, 0,1)	0 (0, 0)	2 (1, 2)	0 (0, 0)	0 (0, 0)
	2013	0,2 (0,1, 0,3)	0,1 (0,1, 0,1)	0 (0, 0)	1 (1, 2)	0 (0, 0)	0 (0, 0)

Nastavak tabele na sledećoj strani

Prilog I

Nastavak tabele I-10

<i>Oblast</i>	<i>Godina</i>	<i>APresp</i>	<i>APtot</i>	<i>BCresp</i>	<i>BCtot</i>	<i>NCresp</i>	<i>NCtot</i>
<i>Kostolac</i>	2011	2,0 (1,2, 2,8)	0,8 (0,6, 1,0)	1 (1, 2)	9 (7, 11)	0 (0, 0)	1 (1, 1)
	2013	1,0 (0,6, 1,4)	0,4 (0,3, 0,5)	0 (0, 1)	5 (4, 6)	0 (0, 0)	0 (0, 1)
	2014	0,3 (0,2, 0,5)	0,1 (0,1, 0,2)	0 (0, 0)	2 (1, 2)	0 (0, 0)	0 (0, 0)
	2015	0,4 (0,2, 0,6)	0,2 (0,1, 0,2)	1 (0, 1)	2 (1, 2)	0 (0, 0)	0 (0, 0)
<i>Kraguj</i>	2011	0,3 (0,2, 0,4)	0,1 (0,1, 0,1)	0 (0, 1)	1 (1, 2)	1 (0, 1)	2 (1, 2)
	2012	0,5 (0,3, 0,7)	0,2 (0,1, 0,2)	1 (0, 1)	2 (2, 3)	1 (1, 1)	3 (2, 4)
	2015	0,1 (0,1, 0,1)	0,0 (0,0, 0,0)	0 (0, 0)	0 (0, 0)	0 (0, 0)	1 (0, 1)
<i>Kraljevo</i>	2011	0,7 (0,4, 0,9)	0,3 (0,2, 0,3)	0 (0, 1)	3 (3, 4)	0 (0, 0)	3 (2, 4)
	2014	0,1 (0,0, 0,1)	0,0 (0,0, 0,0)	0 (0, 0)	0 (0, 0)	0 (0, 0)	0 (0, 0)
	2015	0,0 (0,0, 0,0)	0,0 (0,0, 0,0)	0 (0, 0)	0 (0, 0)	0 (0, 0)	0 (0, 0)
<i>Krusevac</i>	2011	1,3 (0,8, 1,9)	0,5 (0,4, 0,6)	1 (1, 2)	7 (5, 9)	1 (1, 1)	7 (5, 8)
	2012	0,8 (0,5, 1,2)	0,3 (0,2, 0,4)	1 (0, 1)	4 (3, 5)	1 (0, 1)	4 (3, 5)
	2013	0,5 (0,3, 0,6)	0,2 (0,1, 0,2)	0 (0, 0)	3 (2, 3)	0 (0, 0)	2 (2, 3)
	2015	0,1 (0,0, 0,1)	0,0 (0,0, 0,0)	0 (0, 0)	0 (0, 1)	0 (0, 0)	0 (0, 1)
<i>Loznica</i>	2011	1,1 (0,7, 1,5)	0,4 (0,3, 0,5)	1 (0, 1)	6 (4, 7)	0 (0, 1)	3 (3, 4)
	2012	1,3 (0,8, 1,8)	0,5 (0,4, 0,6)	1 (0, 1)	7 (5, 8)	0 (0, 0)	4 (3, 5)
	2013	1,2 (0,7, 1,7)	0,5 (0,4, 0,6)	1 (0, 1)	6 (5, 7)	0 (0, 0)	4 (3, 4)
<i>N.Sad</i>	2011	0,5 (0,3, 0,7)	0,2 (0,1, 0,2)	0 (0, 0)	2 (2, 2)	1 (0, 1)	5 (4, 6)
	2013	0,2 (0,1, 0,3)	0,1 (0,1, 0,1)	0 (0, 0)	1 (1, 1)	0 (0, 0)	2 (2, 2)
	2014	0,3 (0,2, 0,4)	0,1 (0,1, 0,1)	0 (0, 0)	1 (1, 2)	0 (0, 1)	3 (3, 4)
	2015	0,2 (0,1, 0,2)	0,1 (0,1, 0,1)	0 (0, 0)	1 (1, 1)	0 (0, 0)	2 (1, 2)

Nastavak tabele na sledećoj strani

Prilog I

Nastavak tabele I-10

<i>Oblast</i>	<i>Godina</i>	<i>APresp</i>	<i>APtot</i>	<i>BCresp</i>	<i>BCtot</i>	<i>NCresp</i>	<i>NCtot</i>
<i>Nis</i>	2011	1,1 (0,6, 1,5)	0,4 (0,3, 0,5)	0 (0, 1)	5 (4, 6)	1 (1, 1)	10 (8, 12)
	2012	0,5 (0,3, 0,7)	0,2 (0,2, 0,2)	0 (0, 0)	3 (2, 3)	0 (0, 1)	5 (4, 6)
	2013	0,2 (0,1, 0,2)	0,1 (0,0, 0,1)	0 (0, 0)	1 (1, 1)	0 (0, 0)	2 (1, 2)
	2014	0,2 (0,1, 0,3)	0,1 (0,1, 0,1)	0 (0, 0)	1 (1, 1)	0 (0, 0)	2 (1, 2)
	2015	0,1 (0,0, 0,1)	0,0 (0,0, 0,0)	0 (0, 0)	0 (0, 0)	0 (0, 0)	1 (0, 1)
<i>Pancevo</i>	2011	2,7 (1,6, 3,7)	1,1 (0,8, 1,3)	2 (1, 2)	14 (10, 16)	1 (1, 2)	13 (9, 15)
	2012	1,0 (0,6, 1,4)	0,4 (0,3, 0,5)	1 (0, 1)	5 (4, 6)	0 (0, 1)	5 (3, 5)
	2013	0,5 (0,3, 0,7)	0,2 (0,1, 0,2)	0 (0, 0)	2 (2, 3)	0 (0, 0)	2 (2, 2)
<i>Paracin</i>	2011	0,3 (0,2, 0,5)	0,1 (0,1, 0,2)	0 (0, 0)	2 (2, 3)	0 (0, 0)	1 (1, 1)
	2012	0,2 (0,1, 0,3)	0,1 (0,1, 0,1)	0 (0, 0)	2 (1, 2)	0 (0, 0)	1 (0, 1)
	2013	0,2 (0,1, 0,3)	0,1 (0,1, 0,1)	0 (0, 0)	1 (1, 2)	0 (0, 0)	1 (0, 1)
	2014	0,6 (0,4, 0,8)	0,2 (0,2, 0,3)	1 (0, 1)	4 (3, 4)	0 (0, 0)	1 (1, 2)
<i>S.Mitr</i>	2012	0,7 (0,4, 1,1)	0,3 (0,2, 0,4)	0 (0, 0)	4 (3, 5)	0 (0, 0)	2 (2, 3)
	2013	0,3 (0,2, 0,5)	0,1 (0,1, 0,2)	0 (0, 0)	2 (1, 2)	0 (0, 0)	1 (1, 1)
<i>Sabac</i>	2011	1,5 (0,9, 2,1)	0,6 (0,5, 0,7)	1 (1, 1)	8 (6, 10)	1 (0, 1)	7 (5, 9)
	2012	2,1 (1,2, 2,9)	0,8 (0,6, 1,0)	2 (1, 2)	12 (9, 14)	1 (1, 2)	10 (7, 12)
<i>Smeder</i>	2011	1,8 (1,1, 2,5)	0,7 (0,5, 0,9)	1 (1, 2)	10 (7, 11)	1 (1, 1)	7 (6, 9)
	2012	1,2 (0,7, 1,6)	0,5 (0,4, 0,6)	1 (0, 1)	6 (4, 7)	0 (0, 1)	5 (3, 6)
	2013	1,4 (0,9, 2,0)	0,6 (0,4, 0,7)	1 (0, 1)	7 (5, 8)	0 (0, 1)	5 (4, 6)
	2014	0,3 (0,2, 0,4)	0,1 (0,1, 0,1)	0 (0, 0)	1 (1, 2)	0 (0, 0)	1 (1, 1)
<i>Uzice</i>	2011	1,1 (0,6, 1,5)	0,4 (0,3, 0,5)	0 (0, 0)	5 (4, 6)	0 (0, 0)	3 (2, 4)
	2012	0,5 (0,3, 0,6)	0,2 (0,1, 0,2)	0 (0, 0)	2 (2, 3)	0 (0, 0)	1 (1, 2)
	2014	0,1 (0,0, 0,1)	0,0 (0,0, 0,0)	0 (0, 0)	0 (0, 0)	0 (0, 0)	0 (0, 0)
	2015	0,0 (0,0, 0,0)	0,0 (0,0, 0,0)	0 (0, 0)	0 (0, 0)	0 (0, 0)	0 (0, 0)

Nastavak tabele na sledećoj strani

Prilog I

Nastavak tabele I-10

<i>Oblast</i>	<i>Godina</i>	<i>APresp</i>	<i>APtot</i>	<i>BCresp</i>	<i>BCtot</i>	<i>NCresp</i>	<i>NCtot</i>
<i>Valjevo</i>	2011	1,5 (0,9, 2,1)	0,6 (0,5, 0,7)	1 (1, 2)	8 (6, 10)	1 (0, 1)	6 (4, 7)
	2012	1,2 (0,7, 1,7)	0,5 (0,4, 0,6)	1 (1, 1)	7 (5, 8)	1 (0, 1)	5 (3, 5)
	2014	0,6 (0,4, 0,9)	0,2 (0,2, 0,3)	0 (0, 1)	3 (3, 4)	0 (0, 0)	2 (2, 3)
	2015	0,3 (0,2, 0,4)	0,1 (0,1, 0,1)	0 (0, 0)	2 (1, 2)	0 (0, 0)	1 (1, 1)
<i>Vranje</i>	2011	0,5 (0,3, 0,7)	0,2 (0,1, 0,2)	0 (0, 0)	2 (2, 3)	0 (0, 0)	1 (1, 1)
	2012	0,5 (0,3, 0,7)	0,2 (0,1, 0,2)	0 (0, 0)	2 (2, 2)	0 (0, 0)	1 (1, 1)
	2015	0,0 (0,0, 0,1)	0,0 (0,0, 0,0)	0 (0, 0)	0 (0, 0)	0 (0, 0)	0 (0, 0)
<i>Zajecar</i>	2011	2,9 (1,7, 4,1)	1,2 (0,9, 1,4)	2 (1, 3)	20 (15, 24)	1 (1, 1)	9 (7, 11)
	2012	1,8 (1,1, 2,6)	0,7 (0,6, 0,9)	1 (1, 2)	13 (9, 15)	1 (0, 1)	6 (4, 7)

Biografija autora

Marija (Nikola) Todorović, dipl. fizikohemičar, rođena je 23.10.1985. godine u Čačku. Na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu diplomirala je 2012. godine sa prosečnom ocenom 9,00 i ocenom 10 na završnom radu. Iste godine upisala je doktorske studije na matičnom fakultetu.

Od 01.02.2012. godine do 22.09.2015. godine bila je zaposlena kao istraživač pripravnik u Institutu za Fiziku u Beogradu u Laboratoriji za fiziku životne sredine, a od 22.09.2015. do 31.07.2018. godine kao istraživač saradnik u istoj laboratoriji.

Od 01.02.2012. do 31.07.2018. godine radila je na projektu "Istraživanje klimatskih promena i njihovog uticaja na životnu sredinu - praćenje uticaja, adaptacija i ublažavanje" koji finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja (program Integralna interdisciplinarna istraživanja).

Od 17.10.2016. godine učestvuje u aktivnostima projekta RER1015 „*Apportioning Air Pollution Sources on a Regional Scale*“ koji finansira Međunarodna agencija za atomsku energiju (*International Atomic Energy Agency, IAEA*).

Bibliografija

Poglavlja u knjizi (M13)

1. M. Tomasevic, Z. Mijic, M. Anicic, A. Stojic, M. Perisic, M. Kuzmanoski, M. Todorovic and S. Rajsic (2013) Air Quality Study in Belgrade: Particulate Matter and Volatile Organic Compounds as Threats to Human Health, In: Air Pollution: Sources, Prevention and Health Effects, Editors: Rajat Sethi (Texas A&M Health Science Center (TAMHSC), Bryan, Texas, USA), ISBN: 978-1-62417-735-4
2. A. Stojic, S. Stanisic Stojic, Z. Mijic, L. Ilic., M. Tomasevic, M. Todorovic and M. Perisic (2015). Comprehensive Analysis of VOC Emission Sources in Belgrade Urban Area, In: Urban and Built Environments: Sustainable Development, Health Implications and Challenges, Editor: Alexis Cohen, Nova Science Publishers, NY, USA, ISBN: 978-1-62417-735-4, pp. 55-88

Radovi u istaknutom međunarodnom časopisu (M22)

1. M.N. Todorović, M.B. Radenković, S.F. Rajšić, Lj.M. Ignjatović, Evaluation of mortality attributed to air pollution in the three most populated cities in Serbia. *Int J Environ Sci Te.* (2019) <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02384-6>
2. M.N. Todorović, M.B. Radenković, A.E. Onjia, Lj.M. Ignjatović, Characterization of PM_{2.5} sources in a Belgrade suburban area: a multi-scale receptor-oriented approach. *Environ Sci Pollut Res.* (2020) <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10129-z>

Radovi u međunarodnom časopisu (M23)

1. M.M. Kuzmanoski, M.N. Todorović, M.P. Aničić-Urošević, S.F. Rajšić, Heavy metal content of soil in urban parks of Belgrade. *Hem. Ind.* 68 (2014) 643-651.
2. M.N. Todorovic, M.D. Perisic, M.M. Kuzmanoski, A.M. Stojic, A.I. Sostaric, Z.R. Mijic, S.F. Rajsic, Assessment of PM₁₀ pollution level and required source emission reduction in Belgrade area. *J. Environ. Sci. Health A* 50 (2015) 1351–1359

Saopštenja sa međunarodnog skupa štampana u celini (M33)

1. M. Kuzmanoski, M. Todorović, M. Aničić Urošević, S. Rajšić, M. Tasić: XRF analysis of heavy metal content in soil samples using MINIPAL 4 spectrometer, The 11th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Proceedings, 660-6627 (2012).
2. M. Perišić, A. Stojić, Z. Mijić, M. Todorović, S. Rajšić, Source apportionment of ambient VOCs in Belgrade semi-urban area, Book of Contributions, 6th International Conference on Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry and Its Application Innsbruck, Austria, Proceedings 204-208 (2013).
3. M. Todorović, M. Perišić, M. Kuzmanoski, A. Šoštarić, Health risk assessment of trace metals associated with PM₁₀ in Belgrade district, 4th WeBIOPATR, Belgrade, Proceedings, 205-208 (2013).
4. M. Todorović, M. Kuzmanoski, T. Ljubenović, Horizontal distribution of heavy metal concentrations in urban park soil, 12th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Proceedings, 921-924 (2014).
5. M. Perišić, M. Todorović, S. Rajšić, Assessing pm₁₀ source emission reduction for air quality compliance in Obrenovac, 12th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Proceedings, 933-936 (2014).
6. M. Todorović, M. Perišić, S. Rajšić, Source apportionment study in Belgrade urban area, 12th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Proceedings, 929-932 (2014).
7. M. Radenković, M. Todorović, J. Marković, A. Onjia, Characterization of the fine air particulate matter fraction by proton induced X-ray emission technique (PIXE), 14th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Proceedings, 833-836 (2018)

Saopštenja sa međunarodnog skupa štampana u izvodu (M34)

1. A. Stojić, M. Perišić, M. Todorović, T. Nikitović, A. Jotić, N. Lalić, Z.Lj. Petrović, Application of PTR-MS measurements of volatile organic compounds (VOC) in medical science, Fifteenth annual conference of YUCOMAT, Herceg Novi, Montenegro, Book of abstracts, 68 (2013).
2. M. Kuzmanoski, L. Ilic, M. Todorovic, Z. Mijic, A study of a dust intrusion event over Belgrade, Serbia, 6th WeBIOPATR, Belgrade, Serbia, Book of abstracts, 36 (2017)

3. M. Radenkovic, M. Todorovic, M. Rajacic, S. Stankovic, Correlation between airborne radionuclides and selected trace elements in suburban environment, Serbia, 8th RAD - International conference on radiation in various fields of research, Book of abstracts, 39 (2020).

Saopštenja sa skupa nacionalnog značaja štampana u celini (M63)

1. M. Perisic, A. Stojic, M. Todorovic, Z. Mijic, S. Rajšić, Analiza dinamike i transporta CO, NO_x i SO₂ u urbanoj sredini Beograda, XII Kongres fizicara Srbije, Vrnjacka Banja, Zbornik radova, 444-448 (2013).
2. A. Stojic, M. Perisic, Z. Mijic, M. Todorovic, S. Rajšić, Odredjivanje izvora emisije isparljivih organskih jedinjenja u Beogradu, XII Kongres fizicara Srbije, Vrnjacka Banja, Zbornik radova, 453-457 (2013).

Saopštenja sa skupa nacionalnog značaja štampana u izvodu (M64)

1. M. Todorović, M. Perišić, A. Stojić, S. Rajšić, Concentrations trend of NO, NO₂ and O₃ during the 2011 in Belgrade urban area, The 6th Symposium Chemistry and Environmental Protection, Vršac, Book of abstracts, 320-321 (2013).
2. M. Perišić, M. Todorović, A. Stojić, M. Kuzmanoski, S. Rajšić, Health risk assessment of VOCs in Belgrade semi-urban area, The 6th Symposium Chemistry and Environmental Protection, Vršac, Book of abstracts, 378-379 (2013).
3. M. Todorović, M. Kuzmanoski, M. A. Urošević, T. Ljubenović, S. Rajšić, M. Tasić, Heavy metal content in Belgrade urban parks, The 6th Symposium Chemistry and Environmental Protection, Vršac, Book of abstracts, 322-323 (2013).
4. M. Perišić, M. Todorović, A. Šoštaric, S. Rajšić, Health risk assessment of urban suspended particulate matter, The 7th Symposium Chemistry and Environmental Protection, Palić, Book of abstracts, 350-351 (2015).
5. A. Stojic, S. Stanišić Stojic, A. Šoštaric, Z. Mijic, M. Todorovic, Contribution of transported pollution to traffic-related VOC concentrations in Belgrade urban area, The 7th Symposium Chemistry and Environmental Protection, Palić, Book of abstracts, 167-168 (2015).
6. M. Todorovic, M. Perišić, A. Šoštaric, S. Rajšić, Spatio-temporal distribution of particulate matter pollution in Ovca, The 7th Symposium Chemistry and Environmental Protection, Palić, Book of abstracts, 165-166 (2015).
7. M. Todorovic, J. Knezevic, M. Radenkovic, Study on mortality due to exposure to PM₁₀, NO₂, and SO₂ in Belgrade urban area, Tenth Croatian scientific and professional conference with international participation Air protection, Primosten, Croatia, Proceedings, 162-163 (2017).

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Марија Тодоровић

број индекса 2011/328

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Одређивање порекла $PM_{2.5}$ фракције аеросола у граничној зони урбаног подручја Београда применом комплементарних статистичких метода

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 31.08.2020



Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске
верзије докторског рада**

Име и презиме аутора Марија Тодоровић

Број индекса 2011/328

Студијски програм Докторске студије на Факултету за физичку хемију

Наслов рада Одређивање порекла $PM_{2.5}$ фракције аеросола у граничној зони
урбаног подручја Београда применом комплементарних статистичких метода

Ментор Др Љубиша Игњатовић

Др Славица Рајшић

Потписани/а Марија Тодоровић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 31.08.2020



Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Одређивање порекла PM_{2.5} фракције аеросола у граничној зони урбаног подручја Београда применом комплементарних статистичких метода

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 31.08.2020.



1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.