

Univerzitet u Beogradu

Fizički fakultet

Andreja M. Stojić

Analiza raspodela i dinamike isparljivih
organskih jedinjenja i aerosola u troposferi:
Lidar i masena spektrometrija

Doktorska disertacija

Beograd, 2015. godina

University of Belgrade

Faculty of Physics

Andreja M. Stojić

Spatio-temporal Distribution of Aerosols and
Volatile Organic Compounds in Troposphere:
Lidar and Mass Spectrometry

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2015

Članovi komisije:

Dr Zoran Mijić, naučni saradnik
Institut za fiziku, Univerzitet u Beogradu, mentor

Dr Dragoljub Belić, redovni profesor
Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu

Dr Mirjana Tasić, naučni savetnik
Institut za fiziku, Univerzitet u Beogradu

Dr Lazar Lazić, redovni profesor
Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu

Doktorska disertacija rađena je u Laboratoriji za fiziku okoline Instituta za fiziku Univerziteta u Beogradu pod rukovodstvom dr Zorana Mijića.

Ovom prilikom želeo bih da se zahvalim mentoru dr Zoranu Mijiću na rukovođenju izradom ove disertacije, strpljenju i više nego korektnom odnosu, kao i na uspešnom vođenju projekta na kom učestvujem.

Svim članovima laboratorije, sadašnjim i bivšim: dr Mirjani Tasić, dr Slavici Rajšić, dr Milici Tomašević, dr Miri Aničić Urošević, dr Veliboru Novakoviću, dr Maji Kuzmanoski, Veri Kovačević, Gordani Vuković, Luki Iliću, Dragoljubu Dimitrijeviću, Mirjani Perišić i Mariji Todorović želeo bih da se zahvalim na pomoći, podršci i razumevanju.

Posebnu zahvalnost dugujem profesoru dr Dragoljubu Beliću sa Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu za uspešno vođenje doktorskih studija.

Zahvalnost dugujem i dr Neveni Puač za uspešno vođenje projekta na kom učestvujem.

Želeo bih da se zahvalim Zoranu Velikiću i Andreju Šoštariću na nesebičnoj pomoći u raznim aspektima koji su doveli do finalizacije ove disertacije.

Neizmernu zahvalnost dugujem Ivu, Ivovom bratu i Svetlani, Stojićima, Mitrovićima, Filipovićima, Vlajićima i Stanišićima.

Beograd, 2015. godine

Andreja Stojić

Analiza raspodela i dinamike isparljivih organskih jedinjenja i aerosola u troposferi: Lidar i masena spektrometrija

Rezime

U disertaciji je prikazano istraživanje sprovedeno u cilju određivanja porekla, prostorne raspodele i dinamike isparljivih organskih jedinjenja i aerosola u urbanoj sredini Beograda. Baza podataka korišćena za analizu aerosola obuhvata višegodišnje masene koncentracije suspendovanih čestica PM₁₀, podatke o njihovom hemijskom sastavu (sadržaj čađi, As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb, Cl⁻, Na⁺, K⁺, Mg, Ca, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺ i benzo(a)pirena), meteorološke parametre i visinu planetarnog graničnog sloja. Podatke korišćene za analizu isparljivih organskih jedinjenja čine koncentracije 36 molekulskih masa izmerene masenim spektrometrom sa transferom protona (PTR-MS), koncentracije neorganskih gasnih oksida (NO_x, NO₂, NO, SO₂ i CO), visina planetarnog graničnog sloja dobijena na osnovu Lidar merenja i meteorološki parametri.

Detaljna analiza zagađujućih materija izvršena je primenom brojnih metoda, kao što su: polarna klaster analiza i CBPF za određivanje položaja i uticaja izvora u blizini mernog mesta; receptorski modeli PMF i Unmix za identifikaciju izvora i određivanje njihovog doprinosa izmerenim koncentracijama; TSA, TCA, PSCF i CWT modeli za utvrđivanje doprinosa transporta zagađujućih materija i geografskih oblasti iz kojih potiču; multivarijativne metode za prognozu emisije; i HYSPLIT model za određivanje disperzije prognoziranih epizoda velikog zagađenja. U disertaciji je predložen i nov pristup analizi transporta zagađujućih materija koji podrazumeva specifičnu selekciju i klasterizaciju reprezentativnih trajektorija i uklanjanje doprinosa lokalnih izvora.

Rezultati istraživanja pokazuju da su koncentracije suspendovanih čestica u urbanoj sredini Beograda značajno više u odnosu na druge evropske gradove. Njihove varijacije tokom prethodnih dvanaest godina nastaju kao posledica različitih faktora, među kojima su najznačajniji prelazak na daljinski sistem grejanja i remont termoelektrana u okruženju, varijacije intenziteta saobraćaja, ali i promene meteoroloških uslova. Rezultati polarne klaster, CBPF i TSA analize pokazuju da su dominantni izvori suspendovanih čestica lokalnog karaktera. Doprinosi regionalnih izvora emisije menjali su se u zavisnosti od meteoroloških uslova i sezona, ali nisu prelazili 19% godišnjih srednjih vrednosti koncentracija. Primenom receptorskog modela Unmix identifikovana su četiri izvora suspendovanih čestica: sagorevanje fosilnih goriva i biomase koji u ukupnim

koncentracijama učestvuje sa oko 35%, emisije iz saobraćaja i resuspenzija čestica (33%), emisije iz industrijskih procesa (16%) i produkcija sekundarnih aerosola (16%).

Rezultati merenja isparljivih organskih jedinjenja pokazuju da su koncentracije jedinjenja BTEX grupe, C₉-aromatika, etanola, oksidovanih jedinjenja (aceton, acetaldehid, sirćetna kiselina i njeni fragmenti na m/z 43) i jedinjenja detektovanih na masama m/z 83 i 85 umereno do značajno više od očekivanih u urbanoj sredini. Primenom receptorskih modela PMF i Unmix identifikovano je šest izvora isparljivih organskih jedinjenja, u koje spadaju emisije iz saobraćaja, petrohemijska industrija, isparavanje goriva i naftna rafinerija, sagorevanje biomase za potrebe grejanja, lokalna laboratorija i oksidovane vrste. Doprinos transportovanog zagađenja nije viši od 30% izmerenih koncentracija, vezan je dominantno za industrijske procese i registrovan je iz susednih balkanskih zemalja, Ruske federacije, zemalja Centralne Evrope, Italije, Francuske i Španije. Dodatna istraživanja dinamike doprinosa izvora, periodičnosti na dnevnom i nedeljnom nivou, vikend efekta, uticaja visine planetarnog graničnog sloja i meteoroloških parametara upotpunila su zaključke o poreklu, prostornoj raspodeli i dinamici isparljivih organskih jedinjenja.

Primenom deset multivarijativnih metoda korišćenih za klasifikaciju i regresiju, izvršena je prognoza doprinosa izvora emisije iz saobraćaja i petrohemijske industrije. Kao ulazne veličine korišćeni su meteorološki parametri ili meteorološki parametri i koncentracije neorganskih gasnih oksida, a mala razlika između doprinosa izvora i modeliranih vrednosti (minimalna do 6%) ukazuje na to da se ove metode mogu efikasno koristiti za prognozu nivoa zagađenja.

Na osnovu svega razmatranog u ovoj disertaciji može se zaključiti da primena velikog broja naprednih multivarijativnih metoda i hibridnih modela, uz statističku analizu i analizu uticaja varijacija visine planetarnog graničnog sloja i meteoroloških parametara, omogućava određivanje porekla i razumevanje evolucije zagađujućih materija u vremenu i prostoru, kao i efikasnu prognozu zagađenja vazduha.

Ključne reči: PM₁₀, isparljiva organska jedinjenja, Lidar, PTR-MS, receptorski modeli, MVA, transport

Naučna oblast: fizika

Uža naučna oblast: fizika okoline, primenjena fizika, fizika atoma i molekula

UDK broj: 53.072:083(043.3)

Spatio-temporal Distribution of Aerosols and Volatile Organic Compounds in Troposphere: Lidar and Mass Spectrometry

Abstract

This dissertation presents the research conducted for the purpose of determining the origin, spatial distribution and dynamics of volatile organic compounds (VOC) and aerosols in an urban area of Belgrade. The dataset used for the aerosol analysis include a multi-year database of PM₁₀ mass concentrations, data on the chemical composition of the suspended particles (black carbon content, As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb, Cl⁻, Na⁺, K⁺, Mg, Ca, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺ and benzo(a)pyrene), meteorological parameters and planetary boundary layer height (PBL). The database used for the VOC analysis includes concentrations of 36 molecular masses measured by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS), concentrations of inorganic gaseous pollutants (NO_x, NO₂, NO, SO₂ and CO), PBL height obtained by means of Lidar measurements and meteorological parameters.

A detailed analysis of pollutants was performed by means of various methods such as: cluster analysis and CBPF for determining the location and influence of sources in the vicinity of the measurement site; PMF and Unmix receptor models for source apportionment and estimation of their contributions to measured concentrations; TSA, TCA, PSCF and CWT models for the assessment of the share of pollutant transport, as well as their geographical area of origin; multivariate methods for the purpose of emission forecast; and HYSPLIT model to determine the dispersion of forecasted high pollution episodes. Furthermore, the thesis proposes a new approach to the analysis of pollution transport, which implies the specific selection and clustering of representative trajectories and removal of local source contributions.

Research results indicate that the concentrations of total suspended particles in an urban area of Belgrade are significantly higher than in other European cities. Over the past 12 years, their variations have been driven by numerous factors, predominantly by the transition to district heating system and overhaul of the neighbouring thermal power plants, variations in traffic intensity and changes in meteorological conditions. The results of bivariate cluster, CBPF and TSA analysis show that the dominant sources of PM₁₀ are distributed in the vicinity of the measurement site. The contributions of potential regional emission sources varied depending on the meteorological

conditions and the season, but did not exceed 19% of the annual mean concentration. By means of receptor model Unmix model, four sources of PM₁₀ were identified, as follows: combustion of fossil fuels and biomass accounting for about 35% of total concentrations, traffic emissions and particle re-suspension (33%), industrial processes emissions (16%) and secondary aerosol formation (16%).

The results of VOC measurements show that the concentrations of compounds from the BTEX group, C₉-aromatics, ethanol, oxidized compounds (acetone, acetaldehyde, acetic acid and its fragments at m/z 43) and the compounds detected at m/z 83 and 85, are moderately to significantly greater than expected in urban areas. By applying PMF and Unmix receptor models, six VOC sources were identified, including traffic emissions, petrochemical industry, fuel evaporations and oil refineries, combustion of biomass for heating purposes, local laboratory and aged plumes. The contribution of transported pollution does not exceed 30% of the measured concentrations. It is mostly related to industrial processes and is registered in the neighboring Balkan countries, the Russian Federation, the countries of Central Europe, Italy, France and Spain. Additional studies on the dynamics of source contributions, periodicity on a daily and weekly basis, weekend effect, the influence of the PBL height and meteorological parameters, have significantly contributed to forming conclusions on the origin, spatial distribution and temporal dynamics of VOC.

By implementing ten multivariate methods used for classification and regression, forecasts were made regarding the emission source contributions from the traffic and petrochemical industry. Meteorological parameters or meteorological parameters and concentrations of inorganic gaseous pollutants were used as input parameters, with obtained a slight difference between source contributions and evaluated values (minimum up to 6%), thus indicating that multivariate methods can be efficiently used to forecast pollution levels.

Taking into consideration all issues discussed in this dissertation, it can be concluded that the application of numerous advanced multivariate methods and hybrid models, along with the statistical analysis and analysis of the effects of variations in the PBL height and meteorological parameters, enables determining the origin and gaining a better understanding of the evolution of pollutants in time and space, as well as the effective atmospheric pollution forecasting.

Keywords: PM₁₀, VOC, Lidar, PTR-MS, receptor models, MVA, transport

Major field: Physics

Specific fields: Environmental Physics, Applied Physics, Atomic and Molecular Physics

UDC number: 53.072:083(043.3)

Sadržaj

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Uvod..... | 1 |
| 2 | Atmosfera..... | 5 |
| 2.1 | Uticaj sunčevog zračenja na sistem Zemlja-atmosfera..... | 6 |
| 2.2 | Planetarni granični sloj | 8 |
| 3 | Zagađujuće materije..... | 13 |
| 3.1 | Atmosferski aerosoli..... | 18 |
| 3.2 | Isparljiva organska jedinjenja..... | 20 |
| 4 | Metode uzorkovanja i merenja..... | 24 |
| 4.1 | Određivanje masenih koncentracija, elementnog i jonskog sastava PM ₁₀ | 24 |
| 4.2 | Određivanje koncentracija neorganskih gasnih oksida, ksilena, etilbenzena i meteoroloških parametara..... | 25 |
| 4.3 | Lidar..... | 25 |
| 4.3.1 | Prostiranje zračenja kroz atmosferu | 26 |
| 4.3.2 | Lidar jednačina | 27 |
| 4.3.3 | Ramanovo rasejanje | 29 |
| 4.3.4 | Određivanje visine planetarnog graničnog sloja | 31 |
| 4.3.5 | Lidar merenja | 31 |
| 4.4 | Maseni spektrometar sa transferom protona (PTR-MS)..... | 34 |
| 4.4.1 | Izvor primarnih jona..... | 39 |
| 4.4.2 | Drift cev..... | 42 |
| 4.4.3 | Kvantifikacija | 50 |
| 4.4.4 | Detekcioni sistem | 52 |
| 4.4.5 | Kalibracija uređaja PTR-MS | 55 |
| 5 | Metode korišćene za analizu rezultata | 60 |

| | | |
|-------|---|----|
| 5.1 | Receptorski modeli | 60 |
| 5.1.1 | Unmix..... | 61 |
| 5.1.2 | Pozitivna faktorizacija matrice..... | 62 |
| 5.1.3 | Procena grešaka..... | 63 |
| 5.2 | Paketi statističkog softvera <i>R</i> | 63 |
| 5.2.1 | <i>Openair</i> | 63 |
| 5.2.2 | Ispitivanje periodičnosti | 67 |
| 5.3 | HYSPLIT model..... | 68 |
| 5.3.1 | Računanje trajektorija vazdušnih masa | 68 |
| 5.3.2 | Disperzioni model | 69 |
| 5.4 | Klaster analiza trajektorija..... | 70 |
| 5.5 | Sektorska analiza trajektorija..... | 71 |
| 5.6 | Hibridni receptorski modeli..... | 73 |
| 5.6.1 | Funkcija potencijalnih doprinosa izvora (PSCF) | 74 |
| 5.6.2 | Trajektorije otežinjene koncentracijama (CWT)..... | 74 |
| 5.7 | Multivarijativne metode | 75 |
| 5.7.1 | <i>Rectangular Cut Optimisation</i> | 76 |
| 5.7.2 | <i>Projective Likelihood (PDE)</i> | 76 |
| 5.7.3 | <i>Multidimensional Probability Density Estimator Range-Search (PDERS)</i> | 76 |
| 5.7.4 | <i>Multidimensional k-Nearest Neighbour (k-NN) method</i> | 76 |
| 5.7.5 | <i>Fisher-ova i Mahalanobis-ova diskriminanta</i> | 77 |
| 5.7.6 | <i>H-Matrix (χ^2) Estimator</i> | 77 |
| 5.7.7 | <i>Function Discriminant Analysis (FDA)</i> | 77 |
| 5.7.8 | Veštačke neuronske mreže – <i>Artificial Neural Networks (Non-Linear Discriminant Analysis) (ANN)</i> | 78 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 5.7.9 | <i>Boosted Decision Trees (BDT)</i> | 78 |
| 5.7.10 | <i>Predictive Learning via Rule Ensembles (RuleFit)</i> | 79 |
| 5.7.11 | <i>Support Vector Machine (SVM)</i> | 80 |
| 5.7.12 | Evaluacija performansi klasifikacionih multivarijativnih metoda | 80 |
| 5.7.13 | Evaluacija performansi regresionih multivarijativnih metoda | 81 |
| 5.8 | Određivanje visine planetarnog graničnog sloja | 82 |
| 5.8.1 | Vertikalni profili – Ričardsonov broj | 82 |
| 5.8.2 | <i>Global Data Assimilation System – GDAS1</i> | 83 |
| 6 | Rezultati analize atmosferskih aerosola | 84 |
| 6.1 | Identifikacija mogućih izvora emisije | 93 |
| 6.1.1 | Sagorevanje fosilnih goriva i biomase (SFGB) | 97 |
| 6.1.2 | Industrijski izvori (II) | 99 |
| 6.1.3 | Sekundarni aerosoli i oksidovane vrste (SA/OV) | 99 |
| 6.1.4 | Saobraćaj i resuspenzija čestica (S/RČ) | 100 |
| 6.2 | Analiza transporta | 101 |
| 7 | Rezultati analize isparljivih organskih jedinjenja | 107 |
| 7.1 | Analiza isparljivih organskih jedinjenja | 109 |
| 7.2 | Identifikacija mogućih izvora emisije | 125 |
| 7.2.1 | Lokalna laboratorija (LL) | 132 |
| 7.2.2 | Sagorevanje fosilnih goriva (SFG) | 135 |
| 7.2.3 | Isparenja naftnih derivata/rafinerija nafte (IND/RN) | 138 |
| 7.2.4 | Saobraćaj (S) | 143 |
| 7.2.5 | Petrohemijska industrija/biogena emisija (PI/BE) | 145 |
| 7.2.6 | Oksidovane vrste (OV) | 147 |
| 7.3 | Prognoza doprinosa izvora primenom multivarijativnih metoda | 147 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 7.3.1 | Klasifikacione multivarijativne metode | 148 |
| 7.3.2 | Regresione multivarijativne metode..... | 151 |
| 7.3.3 | Disperzija zagađujućih materija | 153 |
| 8 | Zaključak..... | 158 |
| | Literatura | 163 |
| | Biografija..... | 181 |
| | Izjava o autorstvu | 184 |
| | Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada | 185 |
| | Izjava o korišćenju | 186 |

Lista skraćenica i pojmova

ADO – srednja orijentacija dipola (*average dipole orientation*)

amu – atomska jedinica mase (*atomic mass unit*)

ANN – *Artificial Neural Network*

AP – afinitet prema protonu

BDT, BDTG – *Boosted Decision Trees*

COE – koeficijent efikasnosti (*Coefficient of Efficiency*)

cps – odbroj u sekundi (*counts per second*)

CWT –trajektorije otežinjene koncentracijama (*Concentration Weighted Trajectory*)

FAC2 – udeo predikcija u opsegu faktora dva (*Fraction of Predictions Within a Factor or Two*)

FDA – *Likelihood, Function Discriminant Analysis*

GAM – *Generalized Additive Model*

HYSPLIT – *HYbrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model*

I, Z, S, J – istok, zapad, sever, jug

IOA – indeks slaganja (*Index of Agreement*)

IOJ – isparljiva organska jedinjenja

JP – jonizacioni potencijal

LD, Fisher – *Linear Discriminant*

Lidar – *LIght Detection And Ranging*

MLP, MLPBNN – *Multilayer Perceptron*

MVA – multivarijativne metode

NGO – neorganski gasni oksidi

NMB – normalizovana srednja sistemska greška (*Normalized Mean Bias*)

PDERS – *Multidimensional Probability Density Estimator Range-Search*

PGS – planetarni granični sloj

PM₁₀ – suspendovane čestice aerodinamičnog dijametra manjeg od 10 μm

PMF – pozitivna faktorizacija matrice (*Positive Matrix Factorisation*)

ppm, ppb, ppt, ppq – 10⁻⁶, 10⁻⁹, 10⁻¹², 10⁻¹⁵ (*parts per million, bilion, trillion, quadrilion*)

Protonizovana masa (m/z) – molekulska masa jedinjenja + 1 amu

PSCF – funkcije potencijalnih doprinosa (*Potential Source Contribution Function*)

PTR-MS – masena spektrometrija sa transferom protona (*Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry*)

r – Pirsonov koeficijent korelacije

RMSE – srednja kvadratna greška (*Root Mean Squared Error*)

SVM – *Support Vector Machine*

TCA – klaster analiza trajektorija (*Trajectory Cluster Analysis*)

TSA – sektorska analiza trajektorija (*Trajectory Sector Analysis*)

TSV – totalna prostorna varijansa (*Total Spatial Variance*)

1 Uvod

Zagađenju prirodne sredine danas se poklanja mnogo pažnje, kako zbog stalnog rasta broja stanovnika na Zemlji, tako i zbog intenzivne eksploatacije prirodnih resursa koja prati globalni razvoj. U naprednim zemljama registruje se povećan obim proizvodnje koji prati sistemski organizovana kontrola emisije zagađujućih materija. S druge strane, pored znatno lošijeg kvaliteta zakonskih regulativa ili njihove selektivne primene, zastarele tehnologije u zemljama u razvoju predstavljaju posebno opterećenje za životnu sredinu. Dok je zagađenje zemljišta i vode uglavnom od lokalnog značaja, u zavisnosti od meteoroloških uslova koji omogućavaju transport zagađujućih materija, zagađenje vazduha ima uticaj i na veoma udaljena područja.

Iako najveći deo zagađujućih materija u vazduhu potiče iz prirodnih izvora i predstavlja sastavni deo kruženja materije u prirodi, dominantni izvori antropogenih emisija koji su koncentrisani u industrijskim, gradskim i prigradskim sredinama imaju veći uticaj na stanovništvo. Štetan uticaj atmosferskog zagađenja na životnu sredinu i zdravlje ljudi u prenaseljenim industrijskim područjima ne ostvaruje se isključivo direktno, već i indirektno, putem specifičnih pojava koje se javljaju kao posledica prisustva zagađujućih materija u vazduhu, kao što su fotohemijski smog, klimatske promene, globalno otopljanje zbog povećane emisije gasova staklene bašte, kao i eutrofikacija slatkovodnih sistema. Takođe, transformacije reaktivnih vrsta u raznovrsnim fizičkim i hemijskim reakcijama dovode do stvaranja novih, potencijalno veoma opasnih materija, koje ne moraju biti prisutne u izvorima emisije.

Identifikacija izvora zagađujućih materija, njihove dinamike, prostorne raspodele, doprinosa i mehanizama transformacije su od značaja za suštinsko razumevanje atmosferskih procesa i

otpornosti ekosistema, ali i od ključne važnosti za formiranje strategija koje su usmerene ka poboljšanju kvaliteta vazduha i unapređenju zdravlja ljudi.

Isparljiva organska jedinjenja (IOJ), po osobinama veoma raznolika, predstavljaju grupu reaktivnih, a zajedno sa aerosolima, potencijalno opasnih zagađujućih materija po životnu sredinu i zdravlje ljudi. Zbog svog učešća u kompleksnim fizičkim i hemijskim reakcijama u atmosferi, kao i zbog tesne povezanosti sa meteorološkim uslovima, njihovo proučavanje zahteva kompleksan pristup koji podrazumeva korišćenje velikog broja različitih mernih i analitičkih metoda. Kada su u pitanju merne metode, simultano određivanje koncentracija ovih jedinjenja i relevantnih parametara u realnom vremenu imaju ključnu ulogu, naročito u brzo promenljivim uslovima u atmosferi urbane sredine. U poslednje dve decenije među metodama za merenje koncentracija IOJ izdvaja se veoma osetljiva masena spektrometrija u realnom vremenu sa niskim pragom detekcije bazirana na reakciji transfera protona (*Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry* – PTR-MS), koja u potpunosti odgovara potrebama istraživanja. S druge strane, primena Lidar sistema (*Light Detection And Ranging*) za određivanje optičkih karakteristika atmosfere i naročito visine planetarnog graničnog sloja (PGS), prizemnog dela troposfere u kom se odvija najveći broj fizičkih i hemijskih procesa u atmosferi, predstavlja preduslov za interpretaciju dinamike i prostorne raspodele zagađujućih materija. U svetu postoji veoma malo simultanih merenja uređajima Lidar i PTR-MS sprovedenih na istom području, a rezultati iz kampanje u Beogradu, izvedene prvi put u zemljama Zapadnog Balkana, interpretirani su u ovoj disertaciji.

Osnovni cilj disertacije rađene u Laboratoriji za fiziku okoline Instituta za fiziku Univerziteta u Beogradu predstavlja određivanje porekla aerosola i IOJ u urbanoj sredini, njihove dinamike i strukture prostorne raspodele, kao i fenomena i međusobnih sprega koje ih definišu. U narednih nekoliko pasusa u kratkim crtama biće predstavljena materija koja je obrađena u okviru svakog poglavlja.

U drugom poglavlju prikazane su opšte osobine atmosfere i predstavljeni osnovni tokovi energije koja dolazi sa Sunca. Prikazane su karakteristike, stratifikacija i dinamika PGS, kao i osnovni mehanizmi koji dovode do disperzije zagađujućih materija.

Osnovne karakteristike i izvori aerosola, IOJ i drugih zagađujućih materija opisani su u trećem poglavlju, pri čemu je posebno naglašen uticaj atmosferskog zagađenja na životnu sredinu, zdravlje ljudi i klimatske promene.

U četvrtom poglavlju predstavljene su merne metode za određivanje masenih koncentracija frakcije PM₁₀ (suspendovane čestice aerodinamičnog dijametra manjeg od 10 μm – PM₁₀), njihovog elementnog i jonskog sastava, metoda za daljinsku detekciju aerosola (Lidar), određivanje koncentracija IOJ (PTR-MS) i neorganskih gasnih oksida (NGO), kao i meteoroloških parametara.

U poglavlju pet prikazane su najvažnije analitičke metode korišćene u disertaciji, od modela pomoću kojih se vrši identifikacija izvora, preko onih koji daju uvid u transport zagađujućih materija, do metoda pomoću kojih je moguće dobiti pouzdanu prognozu emisije i njenu disperziju. Za identifikaciju izvora korišćeni su receptorski modeli Unmix i pozitivna faktorizacija matrica (*Positive Matrix Factorisation* – PMF). Udeo i uticaj transporta, kao i prostorna raspodela potencijalnih izvora i njihovih doprinosa, određeni su korišćenjem prilagođene sektorske analize trajektorija vazdušnih masa (*Trajectory Sector Analysis* – TSA), klaster analize trajektorija (*Trajectory Cluster Analysis* – TCA) i hibridnih receptorskih modela – funkcije potencijalnih doprinosa (*Potential Source Contribution Function* – PSCF) i trajektorija otežinjenih koncentracijama (*Concentration Weighted Trajectory* – CWT). Za prognozu doprinosa izvora korišćene su klasifikacione i regresione multivarijativne metode (MVA). Procena oblasti i intenziteta izloženosti prognoziranih epizoda velikog zagađenja izvršena je pomoću disperzionog modela HYSPLIT (*HYbrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model*).

U šestom poglavlju prikazani su rezultati analize dnevnih (izmerenih u periodu od 2003. do 2014. godine) i jednočasovnih (2011. – 2014. godina) masenih koncentracija PM₁₀ u urbanoj sredini Beograda. Ispitana je njihova dinamika i periodičnost na dnevnom, nedeljnom, mesečnom, sezonskom, godišnjem i višegodišnjem nivou, kao i zavisnost od meteoroloških parametara, naročito visine PGS, koje ukazuju na nekoliko važnih izvora emisije. Analizirana je prostorna raspodela lokalnih i regionalnih izvora, njihov uticaj na zagađenje u urbanoj sredini i sezonske varijacije, kao i udeo transporta u izmerenim koncentracijama. Prikazani su rezultati analize elementnog i jonskog sastava na osnovu kojih su identifikovani najznačajniji izvori PM₁₀.

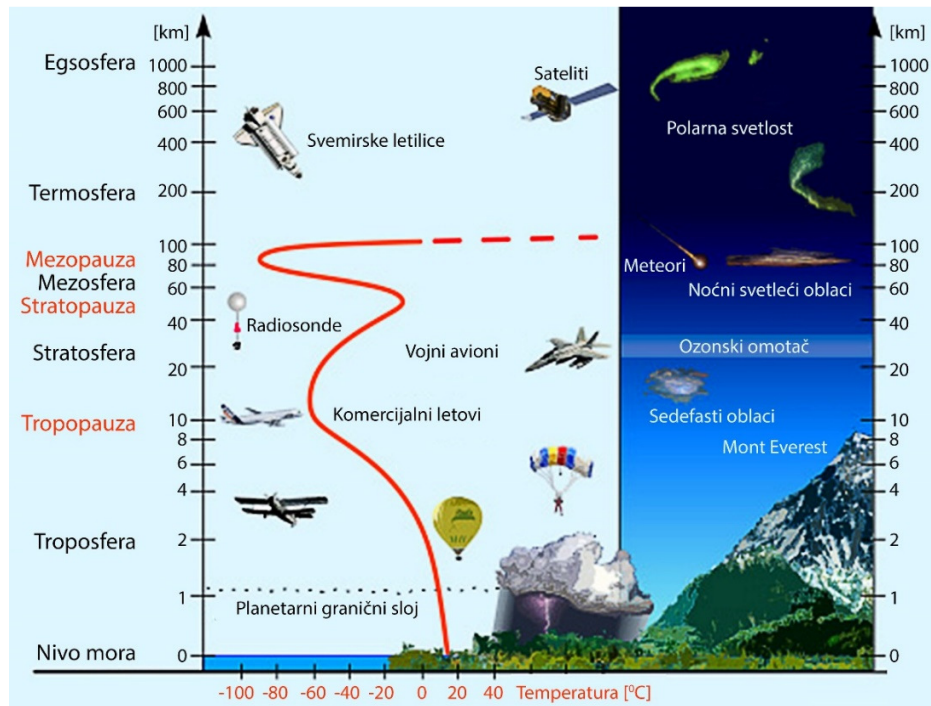
U poglavlju sedam predstavljeni su rezultati analize koncentracija IOJ izmerenih tokom epizodnog merenja u periodu od januara do marta 2014. godine. Poreklo jedinjenja i njihovi dominantni lokalni izvori emisije identifikovani su i opisani na osnovu rezultata receptorskih modela, kao i dinamike doprinosa na dnevnom, nedeljnom i mesečnom nivou, i njihove zavisnosti od meteoroloških parametara. Ispitan je doprinos izmerenim koncentracijama koji potiče od

transporta, lokalnih izvora i pozadinskog nivoa, a identifikovani su i regionalni potencijalni izvori emisije. Pored analiza dinamike i prostorne raspodele jedinjenja i njihovih izvora na lokalnom i regionalnom nivou, izvršeno je detaljno poređenje rezultata receptorskih modela PMF i Unmix. Prikazana je i veoma precizna metoda prognoze dinamike doprinosa koji potiču iz dva najdominantnija izvora zagađujućih materija – saobraćaja i industrije, dobijena na osnovu MVA metoda i široko dostupnih i lako merljivih meteoroloških parametara. Kao prirodan sled, predstavljeni su i rezultati analize disperzije prognoziranih visokih doprinosa koji otkrivaju puteve difuzije zagađujućih materija iz lokalnih izvora i potencijalno ugrožene oblasti.

2 Atmosfera

Zemljina atmosfera predstavlja slojevit, gasovit omotač planete, dominantno sastavljen od azota (78,08%), kiseonika (20,95%) i argona (0,93%). Svi ostali gasovi, uključujući CO₂ (0,038%), metan, ozon i isparljiva organska jedinjenja, zastupljeni su u tragovima. Pošto gustina vazduha opada 10 puta na svakih 16 km, 99% ukupne mase nalazi se u prvih 30 km od površine (Wayne, 2000). Pojedini procesi koji se dešavaju u atmosferi od presudne su važnosti za opstanak života, jer štite površinu od prekomernog zagrevanja danju, hlađenja noću, ali i od uticaja opasnog kratkotalasnog zračenja sa Sunca i kosmičkih zraka. U zavisnosti od vertikalnog profila temperature, izdvaja se nekoliko slojeva (slika 2.1).

Troposfera predstavlja najniži sloj atmosfere koji se prostire od površine Zemlje do visine između 10 i 17 km, u kome pad temperature sa porastom visine uzrokuje nestabilnosti i kretanje vazduha, što u najvećoj meri određuje vremenske prilike (Rohli i Vega, 2008). Prizemni deo troposfere debljine od 100 m do nekoliko kilometara, planetarni granični sloj, predstavlja prostor u kome se odvija najveći broj vitalnih fizičkih i hemijskih procesa (Seinfeld i Pandis 2012). Iznad njega nalazi se zona slobodne troposfere, koju od stratosfere sa gornje strane ograničava tropopauza, sloj konstantne temperature. Stratosferu odlikuju dinamička stabilnost, temperaturna inverzija koja nastaje zbog uticaja sunčevog zračenja, i manja gustina, dok se iznad nje prostiru stratopauza, mezosfera, mezopauza, termosfera i egzosfera.



Slika 2.1. Šematski prikaz vertikalne strukture Zemljine atmosfere.

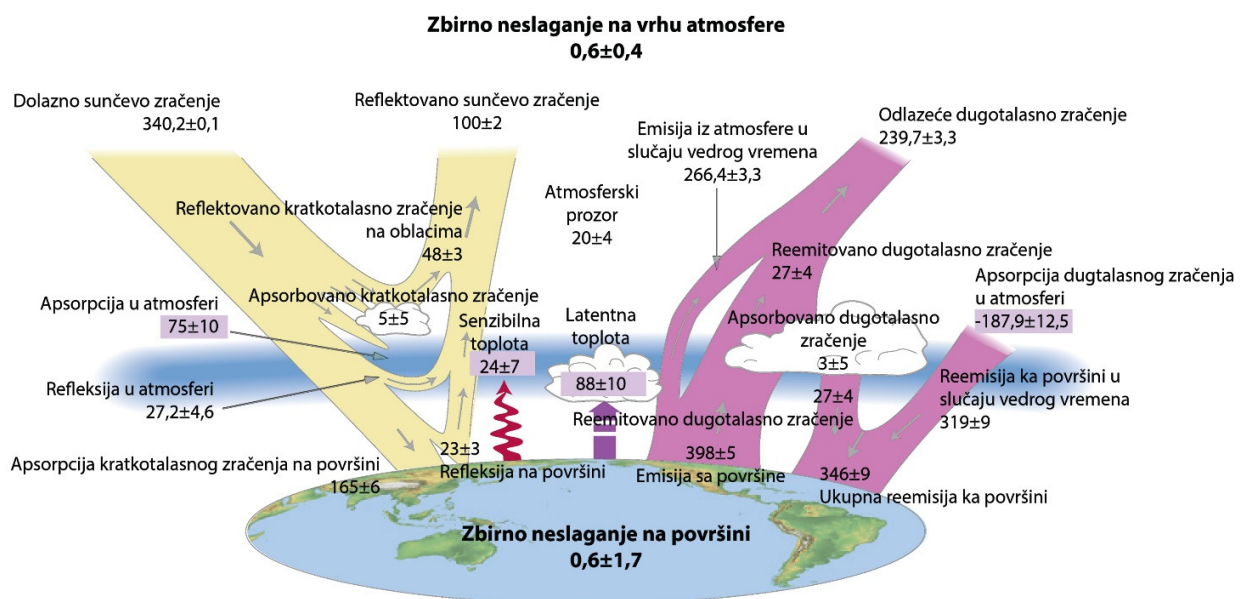
Crvena linija predstavlja gradijent temperature (ATM, 2015).

2.1 Uticaj sunčevog zračenja na sistem Zemlja-atmosfera

Pošto geotermalni fluks predstavlja svega 0,027% ukupnog doprinosa (Davies i Davies, 2010), skoro sva energija koja dovodi do kompleksnih interakcija između površine Zemlje i atmosfere dobija se direktno od Sunca. Tokovi energije na lokalnom i globalnom nivou zavise od mnogo faktora, kao što su hemijski sastav atmosfere (koncentracije aerosola i gasova staklene bašte), albedo, oblačnost, prisustvo vegetacije, veličina i raspored urbanih oblasti, itd. Najzastupljeniji gasovi u atmosferi, azot i kiseonik, transparentni su kako za dolazeće sunčevo, tako i za toplotno zračenje koje napušta atmosferu. S druge strane, vodena para, ugljen-dioksid, metan i drugi gasovi apsorbuju energiju iz infracrvenog dela spektra koju emituje zagrejana površina Zemlje što dovodi do povećanja prosečnih temperatura i efekta staklene bašte. U srednjem, od 340 W m^{-2} sunčevog zračenja, oblaci i atmosfera reflektuju nazad u svemir oko 77 W m^{-2} , površina Zemlje 23 W m^{-2} , dok se 240 W m^{-2} zračenja apsorbuje (slika 2.1.1) (Stephens et al., 2012).

Mnogi podaci ukazuju na promene klime, uključujući promenu sastava atmosfere, povećanje prosečne temperature vazduha na globalnom nivou, temperature okeana, smanjenje površina pod

ledom, podizanje nivoa mora, povećanje učestalosti i intenziteta uragana, smanjenje broja hladnih dana i noći ili dana sa mrazom, itd. Balans apsorbirane i emitovane toplotne energije menja se zbog prirodnih fenomena kao što su promene u intenzitetu sunčevog zračenja, male varijacije oblika orbite i ose rotacije Zemlje (Milankovićeve ciklusi) i intenzivne erupcije vulkana, a u poslednje vreme vrlo ubrzano, zbog posledica rastućih aktivnosti ljudi. Arenijus je 1896. godine objavio svoj proračun globalnog zagrevanja koje je bilo povezano sa tadašnjom emisijom ugljen dioksida i, uzimajući u obzir tadašnja zagađenja koja su poticala od sagorevanja uglja i drveta, pretpostavio da bi antropogena emisija imala značajan uticaj na klimu tek za dve ili tri hiljade godina, jer, naravno, nije mogao da predvidi dramatičan razvoj industrije koji je usledio. Antropogeni uticaji naročito se ogledaju u povećanim koncentracijama aerosola koji apsorbuju i reflektuju dolazno zračenje, kao i CO₂ i ostalih gasova staklene bašte koji smanjuju intenzitet zračenja emitovanog u svemir. Koncentracije CO₂ i metana 2005. godine (379, odnosno 1,77 ppm) bile su veće u odnosu na prethodni period od 650 hiljada godina (180-300, odnosno 0,32-0,79 ppm), dok su koncentracije N₂O (0,32 ppm) više nego u eri pre industrijske revolucije (0,27 ppm) (IPCC, 2014).



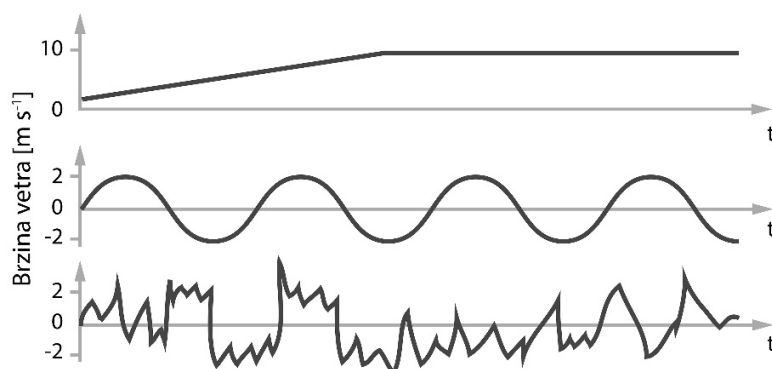
Slika 2.1.1 Globalni bilans razmene energije – fluksevi [$W m^{-2}$] koji odgovaraju sunčevom zračenju označeni su žutom, a infracrveni ljubičastom. Uokvireni fluksevi predstavljaju osnovne komponente energetske ravnoteže u atmosferi (Stephens et al., 2012).

Mera uticaja određenog faktora na odnos između dolazne i odlazne energije u sistemu površina Zemlje-atmosfera određena je radijativnim opterećenjem koje predstavlja važan pokazatelj potencijalnih mehanizama koji leže u osnovi klimatskih promena. U slučaju da dolazi do povećanja energije u sistemu Zemljina površina-atmosfera i ukupnog zagrevanja, vrednost radijativnog opterećenja je pozitivna, i obrnuto, u slučaju da dolazi do smanjenja energije i hlađenja, vrednost radijativnog opterećenja je negativna. Procenjuje se da ukupna antropogena aktivnost doprinosi sa $1,6 \text{ W m}^{-2}$ ukupnom bilansu.

2.2 Planetarni granični sloj

Apsorbovana sunčeva energija dovodi do procesa u atmosferi kao što su isparavanje, konvekcija, padavine i vetar. Na kretanje vazdušnih masa u blizini tla direktno utiču transfer toplote, površinsko trenje, isparavanje i transpiracija, emisije zagađujućih materija, morfologija terena, itd., uslovljavajući varijacije planetarnog graničnog sloja u intervalima i manjim od jednog časa (Stull 1988). Na primer, izrazite dnevne varijacije temperature na nivou tla nisu evidentne na većim visinama, što znači da ne nastaju kao posledica direktnog uticaja Sunca, već kao posledica emisije infracrvenog zračenja sa površine Zemlje.

Kretanje vazdušnih masa, ili vetar, grubo se može podeliti u tri kategorije: srednji vetar, turbulencija i talasi, gde svaka od njih može postojati nezavisno. Za transport vlage, toplote, impulsa ili zagađujućih materija u horizontalnoj ravni (advekcija) odgovoran je srednji vetar, a u vertikalnoj (konvekcija) turbulencija (slika 2.2.1).



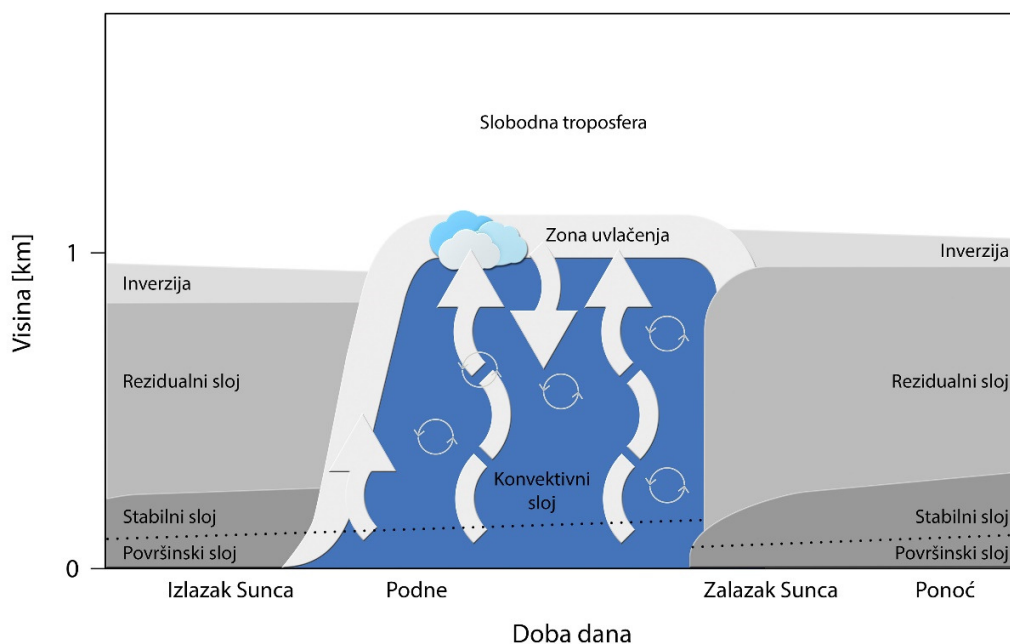
Slika 2.2.1. Komponente vetra: srednji vetar (gore), talas (sredina) i turbulencija (dole)
(na osnovu Stull 1988)

2. Atmosfera

Horizontalna komponenta brzine srednjeg vetra najčešće se nalazi u opsegu od 2 do 10 m s⁻¹, dok vertikalna iznosi svega nekoliko centimetara u sekundi. Talasi, koji se najčešće uočavaju u noćnom PGS, transportuju malo toplote, vlage i zagađujućih materija, ali su veoma efikasni kada je u pitanju transport impulsa i energije. Oni nastaju kao posledica ukrštanja tokova srednjeg vetra ili postojanja prepreka na terenu. S druge strane, turbulencija predstavlja zbir velikog broja nepravilnih vrtloga različite snage, a njihova relativno česta pojava u blizini tla jedna je od osnovnih razlika koje PGS izdvajaju od drugih delova atmosfere, u kojima do ove pojave u značajnoj meri dolazi još jedino u konvektivnim oblacima.

Strukturu PGS čine površinski, rezidualni i stabilni granični sloj, sloj mešanja i, eventualno, sloj oblaka. Površinski sloj nalazi se u blizini tla i karakteriše ga turbulencija koja dostiže do 10% svog opsega. U njegovom najnižem delu, mikro-sloju, visine svega nekoliko centimetara, dominira molekularni transport.

Na slici 2.2.2 prikazana je evolucija PGS iznad kopna u toku jednog dana pri uslovima visokog pritiska.

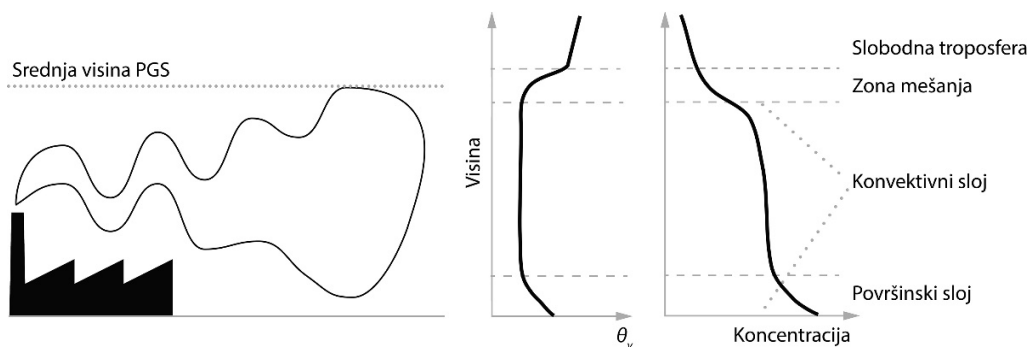


Slika 2.2.2. Evolucija planetarnog graničnog sloja u toku dana iznad kopna u polju visokog pritiska (na osnovu Stull 1988)

Njegova visina manja je u regionima sa visokim vazдушnim pritiskom i dobro definisana, pa razlike na horizontalnoj skali potiču od sinoptičke slike. Vazduh iz ovog sloja kreće se prema oblastima niskog pritiska u kojima se podiže uvis.

U slučaju vedrog vremena, nakon izlaska Sunca počinje zagrevanje tla i sloja vazduha uz njegovu površinu, što dovodi do pojave nestabilnosti i nastanka termika toplijeg vazduha koji u uskim i brzim strujama transportuju toplotu, vlagu i zagađujuće materije uvis. Sloj mešanja u kome stvaranje turbulencije usled potiska dominira naziva se konvektivni sloj. Sa njegove gornje strane vazduh iz slobodne troposfere prodire nadole u sporijim i širim strujama, menjajući vazduh koji se podiže. Deo troposfere između najvišeg vrha termika i najdubljeg dela vazduha iz slobodne troposfere koji ponire, pokriven inverzijom, naziva se zona uvlačenja. Brzine vetra su ispod geostrofske, a njeni pravci prelaze izobare pod malim uglom prema polju niskog pritiska, tako da se srednji deo sloja mešanja najčešće kreće konstantnom brzinom u jednom pravcu. Postojanje oblačnosti dovodi do smanjenja intenziteta rasta PGS, u kome čak ne mora biti turbulencije.

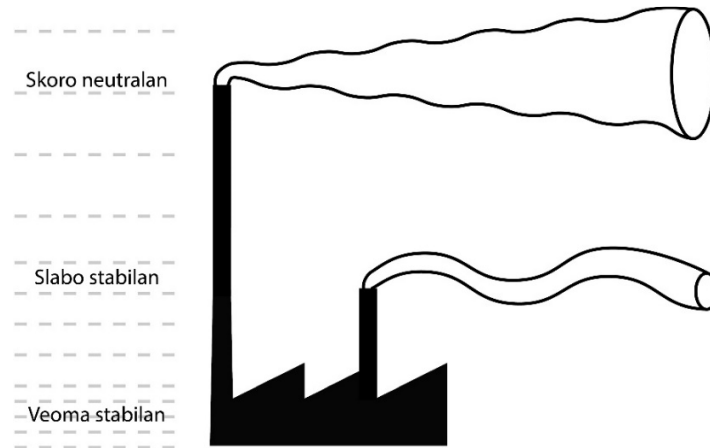
Najveći broj izvora emisije zagađujućih materija koji mogu dovesti do pojave visokih koncentracija u sloju mešanja nalazi se na Zemljinoj površini. Istovremeno, u slobodnoj troposferi koncentracije mogu ostati niske. Zagađujuće materije prenose se termicima, ali samo do stabilnog sloja inverzije koji ne mogu da prođu, pa njihove koncentracije mogu dostići veoma visoke vrednosti. Horizontalna, uzlazna i silazna kretanja koja dovode do karakteristične disperzije zagađenja prikazana su na slici 2.2.3.



Slika 2.2.3. Disperzija zagađujućih materija (levo) i profili potencijalne temperature i koncentracije (desno) (na osnovu Stull 1988)

Oko pola sata pre zalaska Sunca kada je površinski fluks toplote veoma smanjen, primarni izvor turbulentne kinetičke energije nestaje, pa dolazi do formiranja rezidualnog sloja koji predstavlja

ostatak dnevnog konvektivnog sloja. Turbulencije su približno istog intenziteta u svim pravcima, pa disperzija zagađujućih materija poprima oblik kupe (slika 2.2.4).

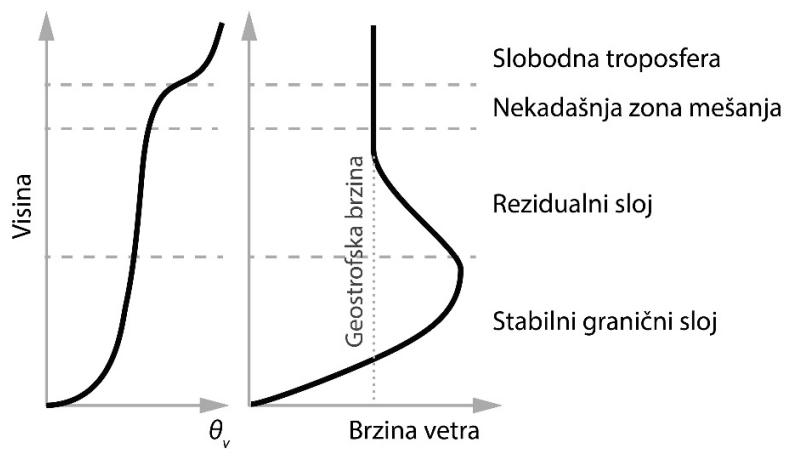


Slika 2.2.4 Disperzija zagađujućih materija u rezidualnom sloju. Isprekidane linije – ekvipotencijalne površi virtuelne potencijalne temperature. (na osnovu Stull 1988)

U međusobnim reakcijama jedinjenja tokom noći formiraju se vrste koje ne moraju da potiču iz izvora emisije, a kako ovaj sloj opstaje još neko vreme nakon izlaska Sunca, fotohemijske reakcije još više obogaćuju sastav troposfere. Kada narednog dana sloj mešanja dođe do rezidualnog, dolazi do brzog rasta PGS.

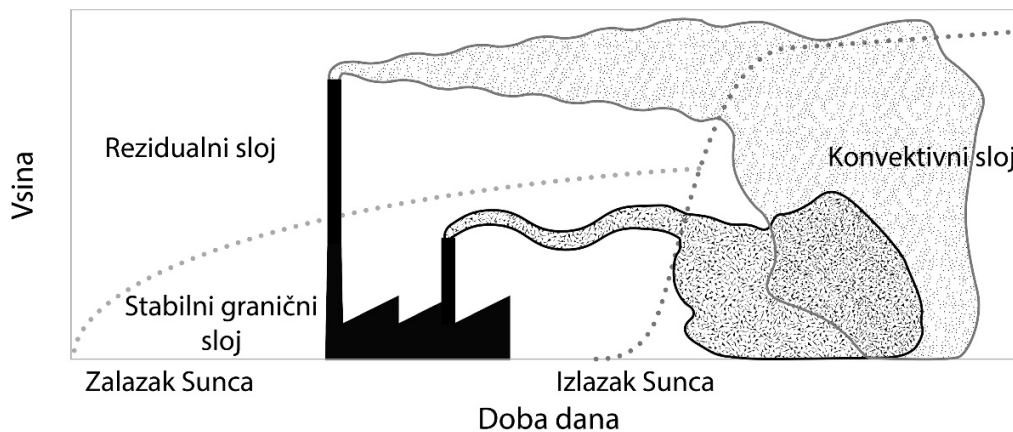
Usled kontakta vazduha sa hladnim tlom tokom noći, radijativno hlađenje i površinsko trenje stabilizuju najniži deo rezidualnog sloja koji se transformiše u stabilni noćni granični sloj. Karakteriše ga statistički slabija, sporadična turbulencija, a njegov vrh nije dobro definisan i postepeno prelazi u rezidualni sloj. Disperzija zagađujućih materija u vertikalnoj ravni veoma je mala, dok u horizontalnoj može biti značajna. Neposredno iznad površine tla intenzitet vetra je mali, dok na visinama od oko 200 m njegova brzina može dostići i 30 m s^{-1} , a za još nekoliko stotina metara njegova brzina opada i postaje približna geostrofskoj (slika 2.2.5).

Zagađenje emitovano pri vrhu noćnog ili unutar rezidualnog graničnog sloja veoma retko se spušta prema zemlji zbog nedovoljne turbulencije, pa može biti transportovano i stotinama kilometara od izvora. Izrazita statička stabilnost i redukcija turbulencije smanjuje mešanje nadole u noćni granični sloj. Ovaj sloj može se formirati i tokom dana u slučaju da je površina tla hladnija od vazduha, što se obično dešava prilikom advekcije toplog vazduha preko hladne površine.



Slika 2.2.5. Profili srednje virtuelne potencijalne temperature i brzine vetra u stabilnom graničnom sloju u regionu visokog pritiska (na osnovu Stull 1988)

Sa izlaskom Sunca novi sloj mešanja počinje da raste, eventualno dostižući visinu perjanice oblaka zagađenja iz prethodne noći, kada dolazi do mešanja zagađujućih materija u procesima uvlačenja i turbulencije (slika 2.2.6).



Slika 2.2.6. Dinamika prostiranja oblaka zagađujućih materija na različitim visinama (na osnovu Stull 1988)

3 Zagađujuće materije

Zagađenje vazduha podrazumeva prisustvo različitih zagađujućih materija poreklom iz antropogenih izvora, koji mogu biti stacionarni ili mobilni, ili prirodnih izvora, kao što su pustinjske oluje, vulkani i nekontrolisani požari. Imajući u vidu činjenicu da je većina ovih hemijskih vrsta prisutna i u čistom vazduhu, neophodno je naglasiti da se zagađujućim materijama smatraju one koje su prisutne u visokim koncentracijama ili u dužem vremenskom periodu nego što bi se očekivalo u uobičajenim prirodnim uslovima. Druge definicije atmosferskog zagađenja naglašavaju štetan uticaj zagađujućih materija na komfor i zdravlje ljudi, prirodnu sredinu, građevinske materijale, biljni i životinjski svet, itd.

Najznačajniji antropogeni izvori obuhvataju transportni i teretni saobraćaj, rafinerije nafte, energetske objekte, hemijsku industriju, tešku i obojenu metalurgiju, industriju metala i građevinskog materijala, industriju celuloze i papira, kao i izvesne procese u poljoprivredi i šumarstvu. Zahvaljujući činjenici da prirodna sredina poseduje izvestan potencijal za samoprečišćavanje, najveće koncentracije zagađujućih materija antropogenog porekla registruju se lokalno u naseljenim i industrijskim područjima, i uvećavaju se sa porastom broja stanovnika.

Prostorna udaljenost od izvora emisije smanjuje štetan uticaj zagađenja, ali ga ne eliminiše u potpunosti. Zbog procesa transporta i difuzije, zagađujuće materije 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,

3. Zagađujuće materije

topografske karakteristike terena, kao i atmosferski procesi fizičke i hemijske transformacije od kojih zavisi životni vek zagađujućih materija.

Prema Agenciji za zaštitu okoline Sjedinjenih američkih država (*U.S. Environmental Protection Agency – EPA*, 2014), blizu 200 zagađujućih materija označeno je kao visoko rizično (*hazardous air pollutants*), uključujući pojedinačna hemijska jedinjenja (azbest, benzen i formaldehid) ili čitave klase (jedinjenja arsena, nikla i radionuklidi).

Najveće posledice atmosferskog zagađenja vezane su za povećanje morbiditeta i mortaliteta. Prema podacima Svetske zdravstvene organizacije (*World Health Organization – WHO*), izloženost zagađujućim materijama iz vazduha značajno povećava mogućnost nastanka velikog broja oboljenja, naročito respiratornih i kardiovaskularnih (WHOa, 2005). U izveštaju Međunarodne agencije za istraživanje raka (*International Agency for Research on Cancer, IARC*, 2013) navodi se da je atmosfersko zagađenje nedavno označeno kao vodeći faktor rizika za nastanak malignih oboljenja, u grupi faktora koji potiču iz životne sredine. Međutim, maligna oboljenja nisu jedina posledica zagađenja vazduha. Na osnovu brojnih studija objavljenih u prethodnom periodu, Svetska zdravstvena organizacija procenjuje da je najveći broj smrtnih ishoda u vezi sa atmosferskim zagađenjem registrovan kao posledica ishemijskih kardiovaskularnih oboljenja (40%), srčanih i moždanih udara (40%) i hroničnog obstruktivnog oboljenja pluća (11%), dok je značajno manji broj posledica raka pluća (6%) i akutnog zapaljenja donjih respiratornih puteva kod dece (3%) (WHOb, 2014). U izdanju *Air Pollution and Cancer*, iznet je podatak da je 2010. godine oko 223 hiljada ljudi širom sveta umrlo od raka pluća koji je direktno uzrokovan zagađujućim materijama iz vazduha, dok se ukupan mortalitet, koji je posledica drugih patoloških stanja u gradskim i ruralnim sredinama, procenjuje na čak 3,7 miliona (IARCb, 2010).

Učestalost oboljenja uzrokovanih zagađenjem vazduha naročito je visoka u industrijskim regionima, zemljama u razvoju, kao i među pripadnicima nižih socio-ekonomskih slojeva i osetljivih fizioloških kategorija stanovništva u koje spadaju stari, deca i trudnice. Ovo potvrđuje i noviji izveštaj Svetske zdravstvene organizacije iz 2014. godine prema kome je čak 88% prevremenih smrtnih slučajeva registrovano u zemljama koje imaju nisku ili srednju vrednost bruto domaćeg proizvoda, pretežno u oblasti zapadnog Pacifika i jugoistočne Azije. Studija sprovedena u Kini pokazuje da se u većini domaćinstava, a naročito u onim sa niskim prihodima i onim koja se nalaze u ruralnim područjima, za grejanje i pripremu hrane koriste isključivo ugalj i biomasa.

3. Zagađujuće materije

U takvim uslovima, stanovnici su izloženi koncentracijama suspendovanih čestica koje su 10 do 50 puta više od standarda Svetske zdravstvene organizacije (Chen et al., 2005). Suprotno tome, u razvijenim zemljama poklanja se mnogo više pažnje životnoj sredini, što je posledica razvoja svesti o značaju i globalnim posledicama atmosferskog zagađenja. U izdanju *Fundamentals of air pollution*, Vallero (2014) iznosi da prosečne koncentracije ugljen monoksida, azot dioksida, sumpor dioksida, ozona, olova i suspendovanih čestica pokazuju postepen pad tokom poslednjih godina u SAD, iako to ne znači da je vazduh na prostoru čitavog severnoameričkog kontinenta čistiji, jer i dalje postoje oblasti u kojima nivoi zagađenja značajno prekoračuju preporučene vrednosti.

U razvijenim zemljama metode prevencije atmosferskog zagađenja uključuju brojne mere, prvenstveno uvođenje savremenih tehnologija u sve privredne sektore. Na osnovu istraživanja sprovedenih u okviru programa *Clean Air for Europe*, isplanirana je i usvojena strategija Evropske unije (*Thematic Strategy on Air Pollution*) koja jasno definiše ciljeve za smanjenje koncentracija zagađujućih materija u vazduhu, predlaže mere za njihovo ostvarenje do 2020. godine i naglašava značaj zakonodavne regulative u oblasti životne sredine (EULS, 2014). Dugoročni ciljevi strategije orijentisani su na produženje životnog veka stanovništva, smanjenje mortaliteta koji je posledica oštećenja vitalnih organa izazvanih ozonom (za 10%), smanjenje kiselih kiša, naročito u oblasti šuma i površinskih slatkovodnih sistema (za 74 i 39%) i prevenciju eutrofikacije (za 43%). Da bi se ostvarili predviđeni ciljevi, neophodno je smanjenje emisije SO₂, NO_x, IOJ i sitnih suspendovanih čestica (PM_{2,5}) u opsegu od 51 do 82%, što se može postići primenom brojnih mera, pre svega korišćenjem obnovljivih izvora energije, uvođenjem strožijih procedura za registraciju vozila, ali i smanjenjem korišćenja veštačkog đubriva.

U zavisnosti od porekla, zagađujuće materije mogu se podeliti na primarne i sekundarne.

U primarne spadaju:

- sumporni oksidi, naročito SO₂, koji potiču od sagorevanja uglja, nafte, topljenja legura metala i vulkanskih aktivnosti. Kratkoročna izloženost (10 minuta) visokim koncentracijama iznad preporučene granične vrednosti (500 µg m⁻³), kao i izloženost koncentracijama od 20 µg m⁻³ na dnevnom nivou, uzrokuje akutno zapaljenje respiratornih puteva i iritaciju kože, sluznica i oka (EPAb, 2014).

- azotni oksidi, NO_x , koji potiču od visokotemperaturnog sagorevanja. Epidemiološke studije pokazuju da dolazi do značajnog pogoršanja simptoma bronhijalne astme kod dece koja su tokom dužeg vremenskog perioda izložena povišenim koncentracijama ovog jedinjenja. Prema preporukama Svetske zdravstvene organizacije, srednja godišnja koncentracija NO_2 ne bi trebalo da prelazi $40 \mu\text{g m}^{-3}$, a maksimalna jednočasovna koncentracija tokom godine trebalo bi da bude niža od $200 \mu\text{g m}^{-3}$.
- ugljen monoksid, koji nastaje nepotpunim sagorevanjem ugljovodonika i druge organske materije. Ovo jedinjenje u najvećoj meri potiče iz saobraćaja (60%) i u atmosferi se zadržava oko mesec dana, nakon čega u reakciji sa kiseonikom daje ugljen dioksid. Ukoliko dospe u pluća, ugljen monoksid se ireverzibilno vezuje za hemoglobin stvarajući karboksihemoglobin, stabilan kompleks koji smanjuje sposobnost krvi da dopremi kiseonik do perifernih tkiva. Neke studije naročito ističu štetan uticaj ugljen monoksida tokom intrauterinog razvoja, i navode da izloženost ugljen monoksidu tokom trudnoće ima za posledicu smanjenu telesnu masu na rođenju i usporen razvoj i rast deteta (Gurjar et al., 2010). Prema smernicama Svetske zdravstvene organizacije, izloženost ugljen monoksidu ne sme da prelazi 87, 52, 26 i 9 ppm tokom 15, 30, 60 i 480 minuta, kako nivo karboksihemoglobina ne bi prekoračio 2,5% (WHO, 2014).
- ugljen dioksid, koji nastaje sagorevanjem fosilnih goriva, jedan je od najvažnijih gasova staklene bašte. Pritom, sagorevanje uglja oslobađa oko 87% i 34% više ugljen dioksida nego upotreba prirodnog gasa i nafte, što je posledica hemijskog sastava energenata (Halmann i Steinberg, 1998).
- isparljiva organska jedinjenja, koja potiču iz saobraćaja, industrijskih procesa i procesa sagorevanja, a o kojima će posebno biti reč u nastavku teksta.
- suspendovane čestice (aerosoli) koje potiču iz procesa sagorevanja i industrije, o kojima će takođe biti reči u nastavku teksta.
- teški metali, kao što su olovo i živa, koji potiču od obrade metala, industrijskog otpada i sagorevanja goriva. Nakon odluke da se u upotrebu uvede bezolovni benzin u Sjedinjenim američkim državama, koncentracija olova u vazduhu smanjena je za 95% tokom naredne dve decenije (od 1980. do 1999. godine).
- hlorofluorokarbonati (CFC), koji su se ranije koristili u proizvodnji rashladnih uređaja i aerosol sprej pakovanja. Danas je upotreba ovih jedinjenja zabranjena zakonskim aktima

3. Zagađujuće materije

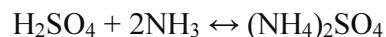
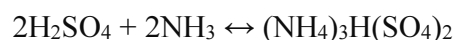
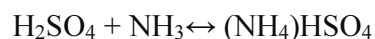
(*Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer*), pošto je utvrđeno da deluju razarajuće na ozonski omotač u stratosferi.

- amonijak, koji uglavnom potiče od organskog otpada i upotrebe veštačkih đubriva.

Sekundarne zagađujuće materije nastaju u atmosferskim reakcijama od primarnih i obuhvataju:

- azot dioksid. Osim što predstavlja proizvod procesa sagorevanja, azot dioksid nastaje u reakciji između azot monoksida i ozona: $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$
- suspendovane čestice, koje nastaju u reakcijama NO_x , SO_2 i IOJ.
- troposferski ozon, koji nastaje u reakcijama IOJ i azotnih oksida u prisustvu sunčeve svetlosti. Najviše koncentracije ovog jedinjenja registruju se u tokom leta kada su fotohemijske reakcije najintenzivnije. Istraživanja u evropskim zemljama (EPAC, 2014) ukazuju na to da je povećanje koncentracije ozona za svega $10 \mu\text{g m}^{-3}$ praćeno povećanjem mortaliteta (0,3%) i pojavom kardiovaskularnih oboljenja (0,4%), zbog čega je preporučena osmočasovna granična vrednost koncentracije $100 \mu\text{g m}^{-3}$. Studije takođe ukazuju na štetan uticaj ovog jedinjenja na osetljive biljne vrste i poljoprivredne useve.
- peroksiacetil nitrat (PAN) koji nastaje u reakcijama IOJ i azotnih oksida.

Osim što uticaj antropogenih izvora zagađujućih materija na životnu sredinu nije lako kontrolisati, često ga je teško u potpunosti i odrediti. Na primer, SO_2 iz antropogenih i prirodnih izvora rastvara se u atmosferskoj vodi formirajući sumpornu kiselinu, koja stupa u reakcije neutralizacije sa NH_3 , koji takođe potiče iz antropogenih i prirodnih izvora:



Spisak zakonskih propisa Evropske Unije u oblasti zagađenja vazduha obuhvata preko 100 direktiva, odluka, uredbi, međunarodnih ugovora, rezolucija i preporuka, a jedan od važnijih i novijih akata koji reguliše pitanje kvaliteta vazduha je Direktiva 2008/50/EC, u okviru koje je integrisana većina do tada postojećih zakonskih propisa (Evropski pokret u Srbiji, 2012). Ipak, važno je naglasiti da iako su granične dozvoljene koncentracije određenih zagađujućih materija u EU predviđene zakonski (npr. *Directive 2001/81/EC of the European Parliament and of the*

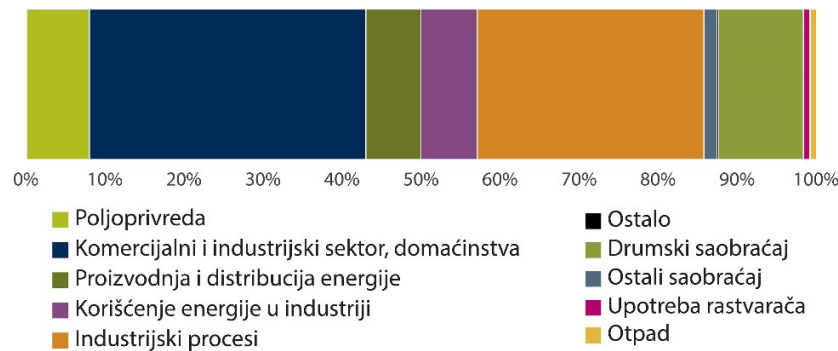
Council) (EC, 2001), za veliki broj njih nije moguće utvrditi stepen izloženosti koji nije praćen rizikom po zdravlje. Iz tih, ali i drugih razloga, kriterijumi na kojima se baziraju standardi vezani za zagađenje vazduha US EPA preispituju se u regularnim vremenskim razmacima od oko 5 godina.

3.1 Atmosferski aerosoli

Zagađujuće materije za koje se smatra da naročito doprinose porastu respiratornih i kardiovaskularnih oboljenja u urbanim sredinama jesu ozon i aerosoli, koloidno raspršene (suspendovane) tečnosti ili čvrste čestice u vazduhu. Suspendovane čestice čine kompleksnu smešu čvrste i tečne materije, organskog i neorganskog porekla, uglavnom vezanog za sagorevanje fosilnih goriva (Pope i Dockery, 2006). U zavisnosti od veličine, dele se na sitnu frakciju ili $PM_{2,5}$ (sa aerodinamičkim dijametrom do $2,5 \mu m$) i krupnu frakciju ili PM_{10} , od kojih su sitnije čestice naročito opasne po zdravlje, jer dospevaju do perifernih respiratornih struktura i ometaju normalnu razmenu gasova. Osim toga, brojna druga patološka stanja posledica su uticaja povećanih koncentracija ovih čestica, među kojima su najvažnija: skraćen životni vek kod osetljivih kategorija stanovništva, nepravilan i ubrzan srčani ritam, egzacerbacija bronhijalne astme i smanjen vitalni kapacitet pluća. Osim uticaja na zdravlje ljudi, suspendovane čestice imaju i druge neželjene efekte na životnu sredinu. Uzrokuju smanjenu vidljivost i naslage prašine koje štete spomenicima i drugim resursima kulture, a učestvuju i u nastanku kiselih kiša, koje menjaju kiselost slatkovodnih sistema, smanjuju plodnost zemljišta, oštećuju biljne vrste i poljoprivredne useve, ugrožavaju biodiverzitet i oštećuju svetsko kulturno nasleđe.

U sastav suspendovanih čestica ulaze neorganski joni i molekuli (sulfati, nitrati, amonijak i natrijum hlorid), ugljenični materijal (organski i elementni ugljenik) i elementi u tragovima (gvožđe, aluminijum, nikl, bakar, cink, olovo, itd.) (Phalen, 2002). Prema statističkim podacima US EPA, u najvažnije izvore suspendovanih čestica spadaju požari, prašina, poljoprivredni procesi, sagorevanje goriva u mobilnim i stacionarnim izvorima emisije, industrijski procesi i upotreba rastvarača (EPAd, 2014). Udeo pojedinih izvora u zemljama Evrope nešto je drugačiji, pa u najznačajnije izvore spadaju komercijalni i industrijski sektor, domaćinstva, industrijski procesi i drumski saobraćaj (slika 3.2.1) (EEA, 2012).

3. Zagađujuće materije



Slika 3.2.1. Najvažniji izvori aerosola (EEA, 2012)

Životni vek suspendovanih čestica zavisi od njihovog dijametra. Tako se na primer, čestice sa dijametrom većim od 20 μm emitovane na visini od 1 m iznad tla istalože nakon svega 20 minuta, osim u slučaju kada meteorološki uslovi (suvo vreme i umeren vetar) i topografske specifičnosti produžavaju njihovo zadržavanje u atmosferi. S druge strane, čestice $\text{PM}_{2,5}$ talože se brzinom od svega nekoliko centimetara na sat i imaju prosečan životni vek između 5 i 10 dana (Davidson et al., 2005).

Agencije za zaštitu životne sredine iz različitih zemalja imaju i različite kriterijume za ocenu graničnih vrednosti zagađenja. Tako je na primer, prema smernicama *National Ambient Air Quality Standards* (SAD), srednja dnevna koncentracija čestica PM_{10} iznad $150 \mu\text{g m}^{-3}$ prihvatljiva samo jednom u toku godine, a ista vrednost za sitnu frakciju suspendovanih čestica iznosi $35 \mu\text{g m}^{-3}$, uz uslov da srednje godišnje koncentracije čestica $\text{PM}_{2,5}$ iz primarnih i sekundarnih izvora redom ne prelaze vrednosti od 12 i $15 \mu\text{g m}^{-3}$ (EPAe, 2014). Za razliku od navedenog, prema preporukama Svetske zdravstvene organizacije granična srednja dnevna koncentracija čestica PM_{10} iznosi $50 \mu\text{g m}^{-3}$ (*Air Quality Guidelines*, WHO, 2005 i RS, 2013), iako postoje dokazi da je koncentracija koja ima minimalan štetan uticaj na zdravlje u dugom vremenskom periodu dosta niža i iznosi svega $20 \mu\text{g m}^{-3}$. Rezultati merenja iz 1600 gradova i 91 države u periodu od 2008. do 2013. godine pokazuju da koncentracije krupne frakcije suspendovanih čestica pokazuju veliki opseg varijacija, između 26 i $208 \mu\text{g m}^{-3}$, sa najvišim koncentracijama zabeleženim na području istočnog Sredozemlja i jugoistočne Azije (WHO, 2014). Rešavanje problema zagađenja nije moguće na lokalnom nivou, već zahteva angažovanost najmanje nekoliko zemalja u regionu zbog toga što najsitnije suspendovane čestice mogu preći razdaljine i od nekoliko hiljada kilometara pre nego što nestanu iz atmosfere. Tako je na primer, region zapadne i istočne Evrope povremeno pod

uticajem suspendovanih čestica koje potiču iz pustinjskih oluja na području severne Afrike i oko Kaspijskog jezera (Dimitriou i Kassomenos, 2013). Takođe, zagađenje iz mediteranskih zemalja i centralne Evrope zajedno sa suspendovanim česticama iz pustinje Sahare stiže do područja Male Azije (Karaca et al., 2009).

3.2 Isparljiva organska jedinjenja

Isparljiva organska jedinjenja predstavljaju širok spektar raznorodnih organskih jedinjenja, sačinjenih od 15 ili manje atoma ugljenika, koja na temperaturi od 25 °C imaju pritisak pare viši od 10 Pa. U Evropskoj uniji prihvaćena je i definicija koja IOJ opisuje kao jedinjenja koja imaju tačku ključanja nižu od 260 °C na atmosferskom pritisku od 101,3 kPa (Williams i Koppmann 2007). U grupu IOJ spadaju alkani, alkeni, aromatični ugljovodonici, oksidovana jedinjenja, jedinjenja sa halogenim elementima, sumporom i azotom, koja su prisutna u atmosferi u opsegu koncentracija od 10 ppb do reda ppt (Zardin, 2012).

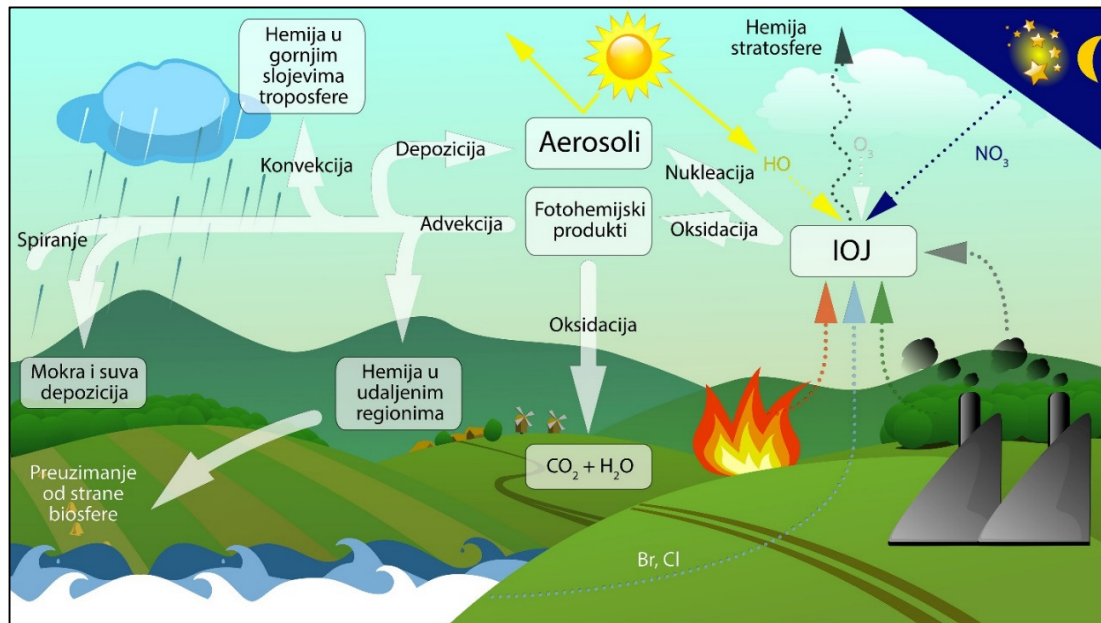
Uprkos relativno niskim koncentracijama na globalnom nivou, uticaj IOJ na prirodnu sredinu je značajan i povezuje se sa klimatskim promenama, jer ova jedinjenja učestvuju u fotohemijским reakcijama u kojima nastaju slobodni radikali, gasovi staklene bašte (ozon) i sekundarni aerosoli (slika 3.2.2) (Jordan et al., 2009). Biogene emisije IOJ koje se uglavnom sastoje od alkena (izoprena, monoterpena, seskviterpena) i oksidovanih proizvoda ili fragmenata (2-metil 3-butenol, aceton, metanol, kamfor) (Kansal, 2009) preovladavaju na globalnom nivou, iako je značaj antropogenih izvora u prenaseljenim oblastima veći (Bon et al., 2011 i Chan et al., 2006).

Najrasprostranjenije biogene emisije potiču od vegetacije, bilo da su uobičajeno prisutne ili posledica reakcije na nadražaj iz spoljašnje sredine, one imaju ulogu signala u interakcijama sa biljnim ili životinjskim svetom. Takođe, mogu da služe kao zaštita od biljojeda, visoke temperature, sunčevog zračenja i oksidativnog stresa (Hare, 2011, Rodriguez-Saona et al., 2013, Seco et al., 2011).

Životni vek IOJ u troposferi varira od nekoliko minuta do nekoliko hiljada godina, zavisno od vrste jedinjenja, ali i od zastupljenosti drugih potencijalnih reaktanata (tabela 3.2.1). Atmosferske reakcije sa hidroksil radikalima (OH^{*}) od značaja su za benzen, etilbenzen i alifatične ketone, i dešavaju se u najvećoj meri tokom dana, dok se reakcije sa azotnim radikalima (NO₃^{*}) dešavaju tokom večeri i noći. U primorskim oblastima reakcije sa hlorom tokom dana su od značaja za razgradnju IOJ iz atmosfere, dok su u urbanim oblastima reakcije sa ozonom naročito učestale.

3. Zagađujuće materije

Takođe, pojedine vrste, kao na primer formaldehid i aceton, podležu i reakcijama fotolize. Uz fotohemijske procese, i fizički procesi suve i vlažne depozicije imaju značajan uticaj na atmosferske koncentracije IOJ.



Slika 3.2.2. Šematski prikaz porekla i transformacije isparljivih organskih jedinjenja u atmosferi (na osnovu Koppmann, 2008)

Broj izvora antropogenog porekla veoma je veliki i uključuje između ostalog: boje i lakove, sredstva za čišćenje, pesticide, građevinski materijal, kopir aparate i štampače, kozmetičke proizvode, dezinficijense, odmašćivače, lepkove i adhezive, osveživače vazduha, rastvorenje fotografija, duvanski dim i dr. Propisi Evropske unije koji se posebno odnose na emisiju IOJ su Direktiva 94/63/EC (EEA, 2015) o kontroli emisija IOJ iz postrojenja za čuvanje i transport goriva, kao i Direktiva 99/13/EC i 2004/42/EC o ograničavanju emisija IOJ koje potiču od upotrebe organskih rastvarača, boja i lakova.

Zbog toga što su ova jedinjenja prisutna u proizvodima koji su namenjeni za kućnu upotrebu, procenjuje se da su koncentracije IOJ u kućnim uslovima čak 2 do 5 puta više nego u spoljašnjoj sredini. U vezi s tim, studije iz prethodnog perioda povezivale su IOJ sa pojavom *sick building* sindroma (Burge, 2004), čija etiologija još nije u potpunosti razjašnjena, a manifestacije su vezane za pojavu ekcema, rinitisa, konjuktivitisa, glavobolja i letargičnog stanja. Pošto je utvrđeno da su u ovim slučajevima temperatura i vlažnost vazduha, kao i nivo osvetljenosti prostorija bili u

3. Zagađujuće materije

granicama normale, neadekvatna ventilacija i kontaminacija prostorija IOJ identifikovane su kao mogući uzrok sindroma.

Tabela 3.2.1. Prosečna vremena života nekih isparljivih organskih jedinjenja u troposferi
(Atkinson i Arey, 2003)

| IOJ | OH [*] | NO ₃ [*] | O ₃ |
|-----------------------|-----------------|------------------------------|----------------|
| propan | 11 d | > 1,8 g | > 4 500 g |
| 2,2,4- trimetilpentan | 3,5 d | 1,4 g | > 4 500 g |
| <i>n</i> -oktan | 1,4 d | 240 d | > 4 500 g |
| eten | 1,4 d | 225 d | 10 d |
| propen | 5,3 s | 4,9 d | 1,6 d |
| izopren | 1,4 s | 48 m | 1,3 d |
| benzen | 9,5 d | > 4 g | > 4,5 g |
| toluen | 2,1 d | 1,8 g | > 4,5 g |
| 1,2,4-trimetilbenzen | 4,3 s | 26 d | > 4,5 g |
| <i>o</i> -krezol | 3,4 s | 2,4 m | 55 d |
| formaldehid | 1,2 d | 83 d | > 4,5 g |
| aceton | 68 d | > 4 g | - |
| etanol | 3,6 d | > 23 d | - |
| metil tert-butil etar | 3,9 d | 64 d | - |

s – sat, m – mesec, d – dan, g – godina

Postoji veliki broj IOJ koja nemaju nikakav uticaj na ljudski organizam, dok je štetan uticaj na zdravlje pojedinih opsežno opisan u literaturi. Tako su na primer, stiren i benzen identifikovani kao toksična i mutagena jedinjenja, dok epidemiološka istraživanja ukazuju na to da periodična izloženost visokim koncentracijama opasnih IOJ dovodi do iritacije sluznice oka, oštećenja sluznice nosa praćenog krvarenjem, kontaktnog alergijskog dermatitisa, migrenoznih stanja, povraćanja, gubitka koordinacije, oštećenja vitalnih organa i organskih sistema (Musselman i Korfmacher, 2014 i Seco et al., 2013). Pritom, efekti ne zavise uvek direktno od dužine izloženosti, već i od velikog broja faktora koje je teško kvantifikovati. Među najrasprostranjenija isparljiva organska jedinjenja spadaju benzen, toluen, etilbenzen i ksileni, koji se zajedno označavaju skraćenicom BTEX. Njihova veza sa antropogenim izvorima atmosferskog zagađenja je toliko značajna, da se redovno mere i koriste kao indikatori antropogenih emisija u urbanim sredinama.

3. Zagađujuće materije

Benzen, sa molekulskom masom od $78,11 \text{ g mol}^{-1}$, je bezbojna tečnost, veoma isparljiva i zapaljiva. Ima slatkast miris koji se oseća pri koncentracijama od 1,5 ppm (EPAf, 2014). Kruženje benzena u prirodi je u velikoj meri uslovljeno visokom rastvorljivošću u vodi: sa padavinama benzen iz vazduha dospeva u zemljište i površinske vode, odakle ponovo isparava u atmosferu ili ga razgrađuju bakterije. Nafta je prirodni izvor ovog jedinjenja, a njena prerada, proizvodnja motornog goriva, ulja za loženje, avio-goriva i bitumena, predstavljaju značajne antropogene izvore. S obzirom na to da je izlaganje i najnižoj koncentraciji benzena štetno po zdravlje, Svetska zdravstvena organizacija nije izdala posebne smernice. Studije su pokazale da je štetan uticaj ovog jedinjenja najviše vezan za smanjenu produkciju eritrocita i leukocita, ćelijskih komponenti imuniteta, pojavu hromozomskih aberacija, a *Agency for Research on Cancer* je objavila da sa porastom koncentracije sa 0,17; 1,7 i $17 \mu\text{g m}^{-3}$ raste i verovatnoća za nastanak leukemije na 10^{-6} , 10^{-5} i 10^{-4} , respektivno.

Toluen, sa molekulskom masom od $92,15 \text{ g mol}^{-1}$, je bezbojna tečnost, veoma zapaljiva i umereno rastvorljiva u vodi. Ima slatkast miris koji se oseća pri koncentracijama od 2,9 ppm (EPAg, 2014). Najvažniji izvor toluena je industrijska upotreba rastvarača, kao i isparavanje i sagorevanje motornog goriva kome se dodaje zbog povećanja oktanskog broja. Za ovo jedinjenje dokazano je da ima toksičan uticaj na centralni nervni sistem koji se manifestuje kroz pojavu slabosti, glavobolje, mučnine, neuroloških disfunkcija i poremećaja pažnje. Prema preporukama US EPA, koncentracije veće od 5 mg m^{-3} udružene su sa povećanim rizikom za pojavu neuroloških poremećaja i drugih patoloških stanja. Takođe, uticaj visokih koncentracija toluena tokom intrauterinog perioda može da dovede do poremećaja u razvoju centralnog nervnog sistema, kraniofacijalnih deformacija i do abnormalnosti udova ploda.

Kao što se može zaključiti, atmosfersko zagađenje predstavlja jedan od najvažnijih faktora rizika koji direktno utiče na oštećenje zdravlja i skraćenje životnog veka ljudi, ali i na brojne druge prirodne fenomene koji su direktno ili indirektno povezani sa kvalitetom života. Pojedine fiziološke kategorije stanovništva posebno su osetljive na uticaj zagađenja, a siromašno stanovništvo zemalja u razvoju, među koje spada i Srbija, izloženo je višim koncentracijama zagađujućih materija. Iz tih razloga, poznavanje lokalnih izvora zagađenja i razumevanje vremenske i prostorne raspodele zagađujućih materija predstavlja osnovni preduslov za planiranje i implementaciju strategija koje imaju za cilj unapređenje kvaliteta vazduha.

4 Metode uzorkovanja i merenja

Za merenje koncentracija zagađujućih materija i meteoroloških parametara obrađenih u ovoj disertaciji korišćeno je više referentnih metoda, pa detalji o načinu rada, merenju i računanju koncentracija i grešaka nisu prikazani, jer bi to prevazišlo očekivani obim disertacije. Merenja su vršena u saradnji sa akreditovanom laboratorijom Gradskog zavoda za javno zdravlje, Beograd, u skladu sa važećim standardima objavljenih uz dozvolu Evropskog komiteta za standardizaciju CEN (CEN, 2014). Za merenje koncentracija IOJ i određivanje visine PGS korišćeni su maseni spektrometar sa transferom protona (PTR-MS) i Raman Lidar sistem, uređaji na koje je stavljen poseban akcenat, pošto se za ove svrhe prvi put koriste na ovim prostorima.

4.1 Određivanje masenih koncentracija, elementnog i jonskog sastava PM₁₀

Određivanje masenih koncentracija frakcije PM₁₀ suspendovanih čestica vršeno je referentnom metodom na osnovu atenuacije beta zračenja uređajem *Thermo FH 62-IR*. Ova metoda je identična evropskom standardu *EN 12341:1998*.

Standardna metoda za određivanje As, Cd, Cr, Ni i Pb u frakciji PM₁₀ suspendovanih čestica uzorkovanih referentnim uređajem (*Sven Leckel*) podrazumeva kiselu mikrotalasnu digestiju uzoraka i analizu metodom induktivno kuplovane plazme sa masenom spektrometrijom (ICP-MS) uređajem *Agilent 7500*. Ova metoda je identična evropskom standardu *EN 14902:2005*. Koncentracije Mn, Mg i Ca merene su istim uređajem.

Za određivanje jonskog sastava frakcije PM₁₀ (Cl⁻, Na⁺, K⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻ i NH₄⁺) korišćen je jonski hromatograf *Metrohm 761 Compact IC*.

Određivanje koncentracija benzo(a)pirena u vazduhu je vršeno referentnom metodom prihvaćenom bez ikakvih modifikacija na engleskom jeziku kao srpski standard *SRPS EN 15549* gasnim hromatografom sa masenim spektrometrom – *Agilent GC 6890 MSD 5975*.

Koncentracije čađi merene su reflektometrom *Pro Ekos* na osnovu standarda *ISO 9835:1993 (E)*.

4.2 Određivanje koncentracija neorganskih gasnih oksida, ksilena, etilbenzena i meteoroloških parametara

Koncentracije azotovih oksida merene su standardnom metodom na osnovu hemiluminiscencije uređajem *Horiba APNA 360*. Ova metoda je identična evropskom standardu *EN 14211:2005*.

Koncentracije sumpor dioksida merene su standardnom metodom na osnovu ultraljubičaste fluorescencije uređajem *Horiba APSA 360*. Ova metoda je identična evropskom standardu *EN 14212:2005*.

Koncentracije ugljen monoksida merene su standardnom metodom na osnovu nedisperzivne infracrvene spektroskopije uređajem *Horiba APMA 360*. Ova metoda je identična evropskom standardu *EN 14626:2005*.

Koncentracije ksilena i etilbenzena merene su standardnom metodom na osnovu automatskog uzorkovanja pumpom, sa gasnom hromatografijom na licu mesta sa FID detektorom uređajem *Chromatotec BTEX*. Ova metoda je identična evropskom standardu *EN 14662-3*.

Meteorološki parametri (pravac i brzina vetra, temperatura, pritisak i relativna vlažnost) dobijeni su pomoću meteorološke stanice *Lufft WS500-UMB Smart Weather Sensor*.

4.3 Lidar

Light Detection And Ranging (Lidar) predstavlja spektroskopsku metodu daljinske detekcije baziranu na emisiji impulsnog laserskog zračenja i analizi povratnog rasejanog zračenja koje nastaje kao posledica interakcije svetlosti sa medijumom kroz koji prolazi (Measures, 1992). Raznovrsnost procesa interakcije omogućava određivanje osnovnih parametara stanja atmosfere (temperatura, relativna vlažnost i brzina vetra), koncentracija određenih gasova i aerosola, kao i karakteristika oblaka (Weitkamp, 2005). U zavisnosti od potrebe analize određene vrste zagađujućih materija ili atmosferskih parametara, ali i vrsta interakcija, primenjuju se odgovarajuće talasne dužine laserskog zračenja kako za emisiju, tako i za prijem signala. Ova raznolikost dovela

je do razvoja nekoliko vrsta Lidar sistema (Mijić, 2011). Za detekciju i određivanje koncentracija gasova (O_3 , NO_2 , NO , SO_2 , CH_4 , vodena para, itd.) koristi se tehnika sa diferencijalnom apsorpcijom (*Differential Absorption Lidar* – DIAL) zasnovana na emisiji i detekciji laserskog zračenja na dve talasne dužine, pri čemu je apsorpcija značajno izraženija na rezonantnoj talasnoj dužini. Za detekciju vertikalnih profila temperature i visokih koncentracija gasova (vodena para) koristi se tehnika Raman Lidar spektrometrije zasnovana na neelastičnim procesima rasejanja koji uključuju promene u karakterističnim rotacionim i vibracionim energetskim nivoima molekula (Ramanovo rasejanje). Za određivanje profila brzine vetra koristi se tehnika zasnovana na detekciji zračenja na frekvenci modifikovanoj usled Doplerovog efekta (Dopler Lidar).

Pošto omogućavaju dobijanje podatke u realnom vremenu uz veliku osetljivost, kao i veliku prostornu i vremensku rezoluciju, tehnike daljinske detekcije široko se koriste za određivanje karakteristika, strukture i dinamike planetarnog graničnog sloja (Brooks i Rogers, 2000 i Cohn i Angevine, 2000).

4.3.1 Prostiranje zračenja kroz atmosferu

Atmosfera je sastavljena od čestica veoma različitog dijametra, od atoma i molekula (od 10^{-4} do 10^{-3} μm), do kapljica i kristala (većeg od 1 μm). Prolazak laserskog zračenja kroz sloj debljine H prati slabljenje usled rasejanja i apsorpcije, a odnos flukseva transmitovanog i upadnog zračenja može se prikazati kao:

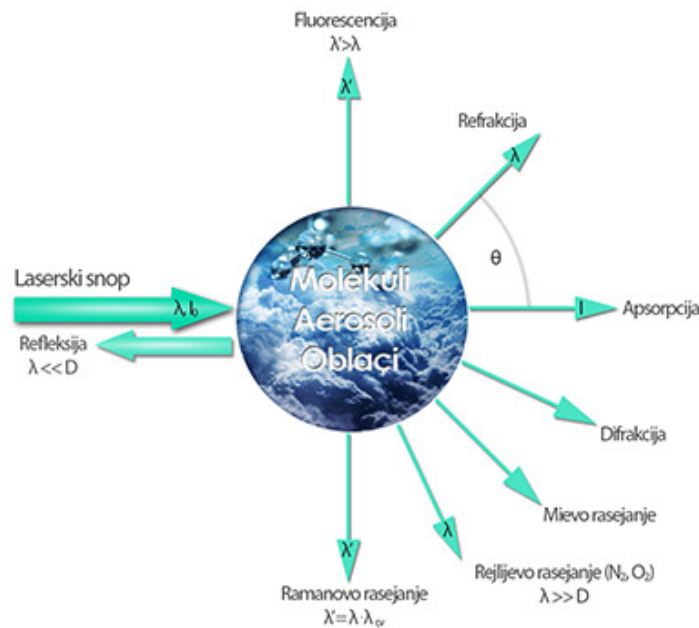
$$T(H) = e^{-\int_0^H k_\lambda(r) dr}$$

gde je $k_\lambda(r)$ – ukupni koeficijent slabljenja za talasnu dužinu λ , dok veličina:

$$\tau = \int_0^H k_\lambda(r) dr$$

predstavlja optičku debljinu sloja i određuje udeo zračenja uklonjen iz upadnog snopa.

Vrstu rasejanja određuju talasna dužina upadnog zračenja, indeks prelamanja (m) i veličina difuzera (r) (slika 4.3.1).



Slika 4.3.1. Vrste rasejanog zračenja

Elastično rasejanje na molekulima azota i kiseonika (Rejljeva difuzija) nastaje u slučaju kada je talasna dužina laserskog zračenja (λ_L) mnogo veća od dijametra molekula (d). U slučaju aerosola, do ove vrste rasejanja dolazi kada je $\lambda_L \approx d$ (Mieovo rasejanje). Do neelastičnog rasejanja na molekulima azota, kiseonika i vodene pare dolazi u slučaju da je $\lambda_L \gg d$ (Ramanovo rasejanje), dok se rasejanje na oblacima događa u slučaju da je $\lambda_L \ll d$.

4.3.2 Lidar jednačina

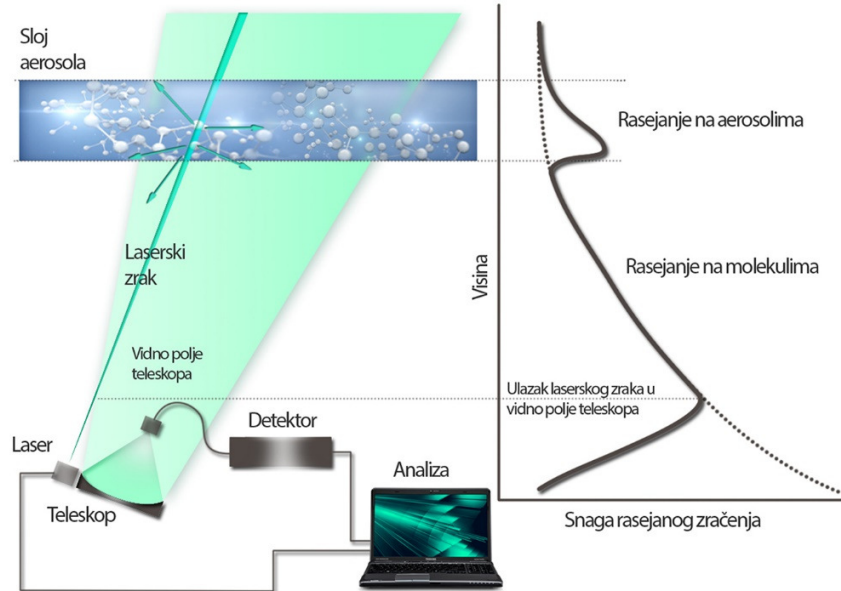
Lidar sistem sastoji se od izvora laserskog zračenja i prijemnika koji sakuplja rasejano zračenje, vrši selekciju određenih talasnih dužina i konvertuje optički signal u električni (slika 4.3.2).

Jednačina koja opisuje zavisnost detektovanog signala od parametara atmosfere i mernog sistema, uz zanemarivanje efekata višestrukog rasejanja, može se prikazati kao:

$$P(\lambda, r) = P_0(\lambda) C \frac{O(r)}{r^2} \beta(\lambda, r) e^{-2 \int_0^r \alpha(r') dr'}$$

gde je $P(\lambda, r)$ – detektovana snaga povratnog zračenja sa rastojanja r na talasnoj dužini λ , $P_0(\lambda)$ – snaga emitovanog zračenja, $O(r)$ – funkcija preklapanja laserskog snopa i vidnog polja teleskopa, $\beta(\lambda, r)$ – zapreminski koeficijent rasejanja unazad, $\alpha(\lambda, r)$ – ukupan koeficijent slabljenja laserskog zračenja, a $C = \eta A c \tau / 2$ – konstanta sistema koja zavisi od kvantne efikasnosti detektora

(η), efikasne površine prijemne optike (A), brzine svetlosti (c) i vremena trajanja laserskog impulsa (τ).



Slika 4.3.2. Princip rada Lidar sistema

Oblik jednačine zavisi od tipa interakcije, a za rešavanje za datu talasnu dužinu neophodno je poznavanje odnosa između koeficijenta α i β . Kako bi se kompenzovao uticaj geometrije sistema na detektovani signal, Lidar jednačina može se prikazati u obliku signala korigovanog na rastojanje r :

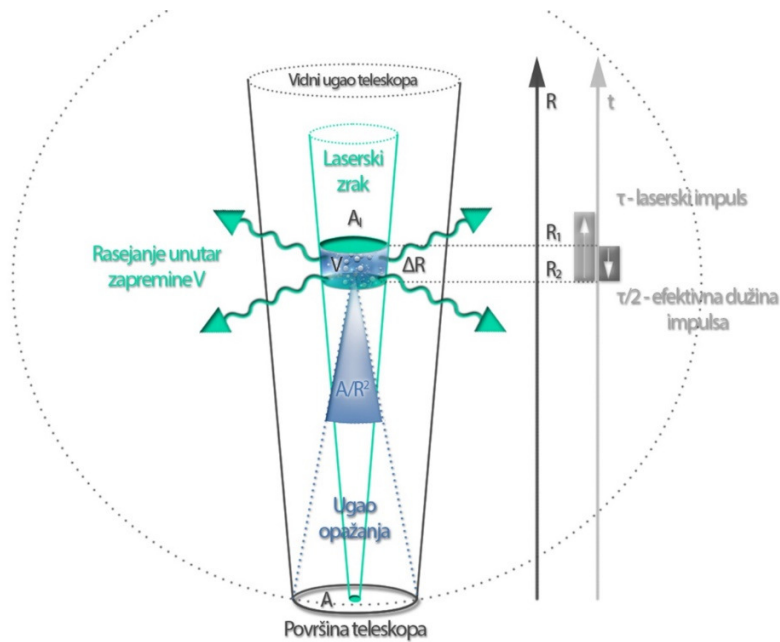
$$P_{norm} = P(\lambda, r)r^2 = C_0(\lambda)\beta(\lambda, r)e^{-2\int_0^r \alpha(r')dr'}$$

gde C_0 – obuhvata sve konstante.

Geometrijski prikazano, u trenutku detektovanja signala (t) sa određenog rastojanja (R), dužina zapremine iz koje je došlo rasejano zračenje iznosi $\Delta R = c\tau/2$ i naziva se efektivna dužina impulsa (slika 4.3.3). Intenzitet detektovanog signala opada sa kvadratom rastojanja pošto aktivna površina teleskopa čini deo sferne površine radijusa R koja obuhvata zapreminu u kojoj dolazi do rasejanja. Pod pretpostavkom da je rasejanje izotropno, deo zračenja koji dolazi do teleskopa iznosi:

$$I = \frac{A}{4\pi R^2} I_s$$

gde je I_s – deo ukupnog rasejanog zračenja.



Slika 4.3.3. Lidar jednačina – geometrijska interpretacija

4.3.3 Ramanovo rasejanje

Prilikom rasejanja monohromatskog zračenja na molekulima, u spektru se pojavljuju linije talasne dužine različite od upadnog zračenja, koje nastaju kao posledica prelaza sa vibracionih, odnosno rotacionih energetske nivoa (Helstrom, 1976). Ramanovo rasejanje uključuje transfer energije između rasejanog zračenja i molekula, pa samim tim reprezentuje neelastičan proces. U slučaju da dolazi do gubitaka energije u interakciji sa molekulom, dolazi do Stoksovog, a u obrnutom slučaju do anti-Stoksovog pomaka. Stoksovo zračenje uvek je većeg intenziteta pošto se uvek može dobiti na osnovu selekcionih pravila. S druge strane, za dobijanje anti-Stoksovog zračenja, neophodno je da se molekuli nalaze u pobuđenom stanju. Karakteristični raspored vibracionih i rotacionih energetske nivoa različitih molekula omogućava njihovu identifikaciju.

U slučaju Ramanovog rasejanja, Lidar jednačina može se napisati kao:

$$P^R(r) = C^R(r)\beta_m^R(r)e^{-2\int_{r_{min}}^r [\alpha_m^L(r') + \alpha_a^L(r') + \alpha_m^R(r') + \alpha_a^R(r')] dr'}$$

$$\beta_m^R(\lambda_L, \lambda_D, r) = N_R(r) \frac{\pi d\sigma_R(\lambda_L, \lambda_D)}{d\Omega}$$

$$\alpha(\lambda_L, \lambda_D, r) = \alpha_a(\lambda_L, \lambda_D, r) + \alpha_m(\lambda_L, \lambda_D, r)$$

gde R – označava procese vezane za Ramanovo rasejanje, $N_R(r)$ – profil gustine molekula koji učestvuju u Ramanovom rasejanju, $\pi d\sigma_R(\lambda_L, \lambda_D)$ – diferencijalni presek za Ramanovo rasejanje, α – ukupni koeficijent slabljenja koji se odnosi na molekule (m) i aerosole (a), a λ_L i λ_D – talasne dužine laserskog i detektovanog zračenja (Nicolae i Talianu, 2009).

Da bi jednačina imala rešenje, mora se pretpostaviti da je odnos koeficijenata slabljenja za lasersko i Ramanovo zračenje dat sa:

$$\frac{\alpha_a^L(r)}{\alpha_a^R(r)} = \left(\frac{\lambda_R}{\lambda_L}\right)^k$$

gde se k – nalazi u opsegu od 0,8 do 1,2. Ova jednakost važiće u slučaju da je razlika talasnih dužina lasera i Ramanovog zračenja mala. U slučaju molekula azota ovaj uslov biće ispunjen u slučaju primene drugog (532 nm) i trećeg (355 m) harmonika Nd:YAG lasera, pošto su odgovarajuće talasne dužine Ramanovih linija 607 nm i 387 nm, respektivno.

Logaritmovanjem prethodne jednačine i uvođenjem u Lidar jednačinu dobija se:

$$\alpha_a^L(r) = \frac{\frac{d}{dr} \left[\ln\left(\frac{N_{N_2}(r)}{P^R(r)}\right) \right]}{1 + \left(\frac{\lambda_L}{\lambda_R}\right)^k} - (\alpha_m^L(r) + \alpha_m^R(r))$$

Primenom izvoda član koji sadrži efikasni presek za Ramanovo rasejanje nestaje, ali se s druge strane mora izračunati numerički pošto prihvatljiva analitička aproksimacija signala ne postoji, što predstavlja potencijalni izvor greške.

Određivanje koeficijenta rasejanja β vrši se pomoću komplementarnih informacija pretpostavljanjem Lidar odnosa (LR) pošto direktno ne može biti određen:

$$LR_a(r) = \frac{\alpha_a(r)}{\beta_a(r)}$$

Osnovnu prednost upotrebe Raman Lidar sistema čini korišćenje jedne linije laserskog zračenja za detekciju molekula, dok njen osnovni nedostatak predstavlja nešto niža osetljivost koja nastaje kao posledica znatno manjih efikasnih preseka ($\sim 10^{-29} \text{ cm}^{-2} \text{ sr}^{-1}$) (Inaba, 1976) u odnosu na Rejljevo i

Mieovo rasejanje koji su od 10^3 do 10^{20} puta veći. Upravo iz ovog razloga suzbijanje interferencija sa ostalim vrstama zračenja u detekcionom sistemu predstavlja jedan od najznačajnijih izazova koji se prevazilazi upotrebom jakih lasera i velikih teleskopa, optičkim filtriranjem i primenom nešto dužih vremena integracije.

4.3.4 Određivanje visine planetarnog graničnog sloja

Veoma važna informacija koja se može dobiti na osnovu rezultata merenja jeste vertikalna struktura atmosfere (Talianu et al., 2006). Visina planetarnog graničnog sloja može se dobiti direktno iz signala korigovanog na daljinu na osnovu određivanja lokalnih minimuma i maksimuma:

$$P = (s - s_0)Z^2$$

gde je Z – rastojanje između izvora lasera i sloja, S – Lidar signal, a S_0 – pozadinski signal.

U ovoj disertaciji visina planetarnog graničnog sloja računata je određivanjem gradijenta signala pomoću koga se mogu naći visine koje odgovaraju apsolutnom minimumu i maksimumu prvog izvoda (Stull, 1988):

$$h_{min} = \min\left(\frac{\partial P}{\partial Z}\right), h_{max} = \max\left(\frac{\partial P}{\partial Z}\right)$$

Razlika ovih visina određuje poluširinu pika, dok visina h_0 na kojoj je prvi izvod jednak nuli određuje njegov položaj. Pik se smatra reprezentativnim ukoliko sadrži najmanje pet tačaka. Osnovni problem ove metode nastaje zbog šuma signala, pa je nekada teško odrediti relevantnost pika.

4.3.5 Lidar merenja

Raman Lidar sistem, smešten u Institutu za fiziku Univerziteta u Beogradu je biaksijalni (rastojanje ose teleskopa i laserskog snopa je 200 mm) sa kombinovanom detekcijom elastično rasejanog (355 nm) i Ramanovog (387 nm) zračenja (tabela 4.3.1). Za određivanje visine PGS korišćen je kanal za detekciju elastično rasejanog zračenja unazad. Lasersko zračenje energije 65 mJ po impulsu emitovano je sa frekvencom od 20 Hz, pri čemu je signal dobijen usrednjavanjem 1200 impulsa što odgovara vremenskoj rezoluciji merenja od 1 min. Za analogno-digitalnu konverziju signala korišćen je LICEL TR20-160 digitajzer sa 12-bitnom rezolucijom i brzinom akvizicije od 20 MHz čime je omogućena visoka prostorna rezolucija merenja od 7,5 m. Za detekciju signala korišćeni

su fotomultiplikatori koji simultano rade u analognom i brojačkom režimu pošto brojački režim proširuje dinamički opseg merenja na visinu do 10 km.

Tabela 4.3.1. Osnovne karakteristike uređaja Raman Lidar sistema

| Blok | Karakteristika | |
|------------------|--|---|
| Emiter | Impulsni laser | Nd:YAG <i>Quantel</i> CFR200 |
| | Talasnne dužine | 1064/ 532/ 355 nm |
| | Energija po impulsu | 105/45/65 mJ |
| | Trajanje impulsa | 5 ns |
| | Frekvencija | 20 Hz |
| | Dijametar snopa | 15 mm |
| | Divergencija snopa | 0,33 mrad |
| Prijemnik | Teleskop | Tip kasagren |
| | Dijametar primarnog ogledala | 250 mm |
| | Vidno polje teleskopa | 0,5 – 3 mrad |
| | Rastojanje ose teleskopa i laserskog snopa | 200 mm |
| Detekcija | Akvizicija | LICEL TR20-160 A/D Converter (12 bit at 20 MS/s), 250 MHz |
| | Elastična talasna dužina | 355 nm |
| | Ramanova talasna dužina | 387 nm (N ₂) |
| | Detektor | fotomultiplikator Hamamatsu R9880U-110 |
| | Mod detekcije | analogni i brojački |
| | Prostorna rezolucija | 7,5 m |

Opseg merenja biaksijalnog sistema na manjim visinama ograničen je nekompletnom funkcijom preklapanja vidnog polja teleskopa i laserskog snopa. Visina do koje kompletan laserski snop ulazi u vidno polje teleskopa kada funkcija preklapanja ima vrednost 1 naziva se oblast potpunog preklapanja i iznosi oko 300 m. Do ove visine teleskop delimično prihvata rasejano zračenje, pa je funkciju preklapanja neophodno odrediti eksperimentalno. Za potrebe određivanja visine PGS može se pretpostaviti da je funkcija glatka i da neće maskirati značajne promene signala (Tomasi i Perrone, 2006).

Nakon izvršene analize detektovanih signala i odstranjivanja slučajeva kada je prisustvo niskih oblaka očigledno, za određivanje visine PGS vršeno je usrednjavanje 15 Lidar signala.

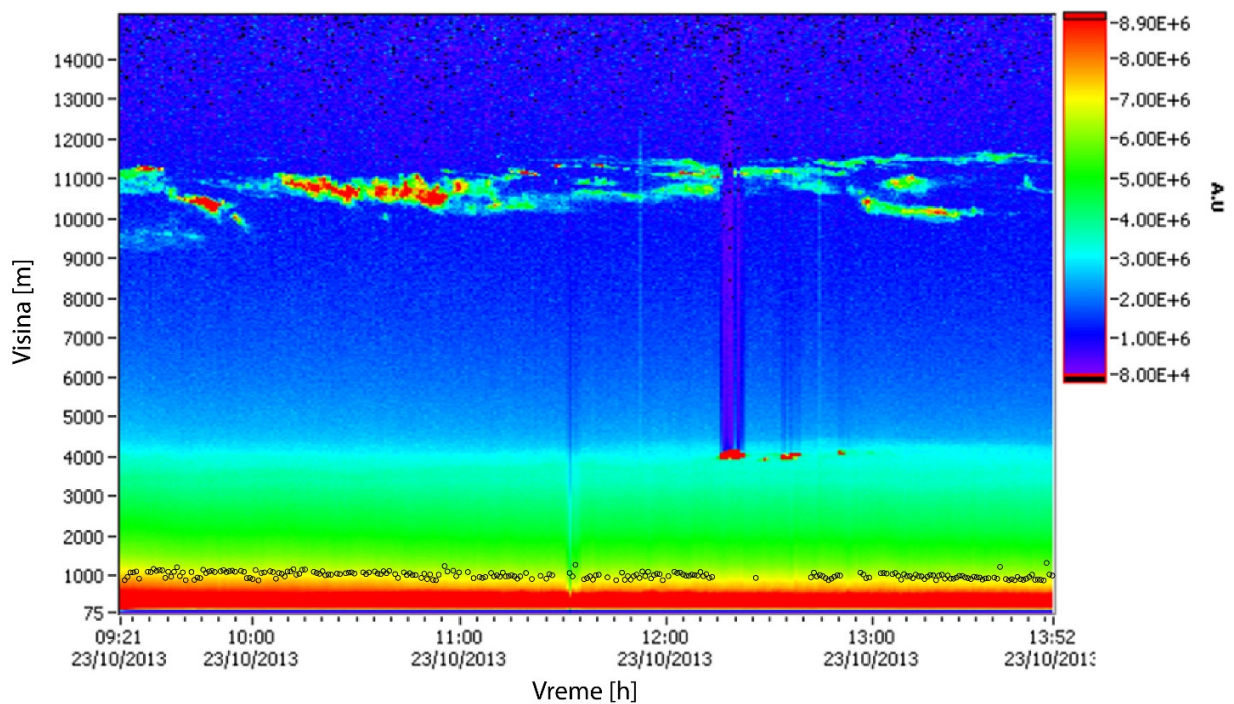
Epizodna merenja Raman Lidar sistemom vršena su uređajem *Raymetrics* od 2013. godine (slika 4.3.4).

4. Metode uzorkovanja i merenja



Slika 4.3.4. Lidar sistem korišćen za određivanje vertikalnih profila atmosfere

Na slici 4.3.5 prikazani su rezultati epizodnog merenja, kao i visina PGS određena metodom gradijenta signala.



Slika 4.3.5. Karakterističan Lidar signal korigovan na rastojanje i visina planetarnog graničnog sloja (tačke) određena metodom gradijenta signala

4.4 Maseni spektrometar sa transferom protona (PTR-MS)

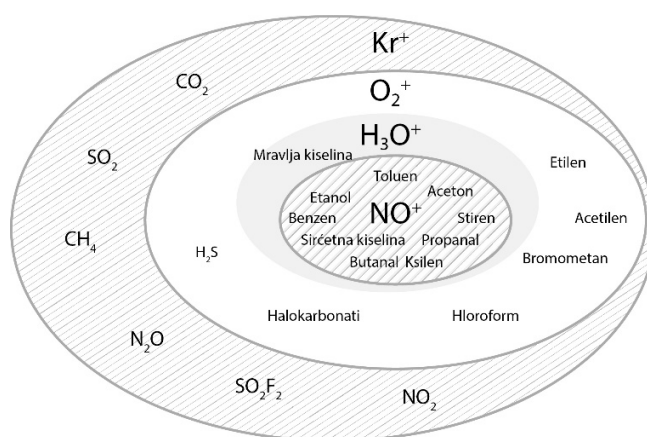
U zavisnosti od oblasti primene, kriterijumi kao što su osetljivost, preciznost merenja, brzina dobijanja rezultata, veličina ili cena instrumenata u najvećoj meri određuju izbor metoda koje će se koristiti.

Gasna hromatografija (*Gas Chromatography* – GC) predstavlja verovatno najčešće korišćenu metodu za detekciju i kvantifikaciju IOJ (Blake et al., 2009). Zasniva se na prolasku uzorka nošenog gasom kroz kolonu u kojoj dolazi do razdvajanja na komponente u zavisnosti od fizičkih i hemijskih osobina, kao i njihovih mogućih uzajamnih odnosa sa stacionarnom fazom – punjenjem kolone. Različito vreme zadržavanja komponenti omogućava njihovu identifikaciju. Gasna hromatografija je vrlo osetljiva metoda koja omogućava merenje koncentracija IOJ do 0,1 ppt. S druge strane, za dobijanje reprezentativnog uzorka korišćenjem adsorbera i kriostata potrebno je vreme od nekoliko minuta, što u slučaju brzo promenljivih uslova ima za posledicu da ovom metodom nije moguće pratiti brze promene u sastavu uzorka. Takođe, izbor punjenja kolone veoma se razlikuje u zavisnosti od primene. Napolarna jedinjenja koriste se za analizu isparljivih ugljovodonika, a polarna za analizu oksidovanih IOJ kao što su alkoholi, aldehidi i ketoni, pa je u najvećem broju slučajeva neophodno korišćenje više različitih vrsta kolona. Prisustvo vode u uzorku i njena interakcija sa polarnim punjenjem kolone predstavlja još jedan od velikih problema, ali se njenim uklanjanjem može ukloniti i značajna frakcija jedinjenja koja se analiziraju. Za detekciju se mogu koristiti plameno-jonizacioni detektor (*Flame Ionization Detector* – FID), kojim se osetljivost može spustiti do nekoliko ppt ili maseni spektrometar sa elektronskom jonizacijom koji, zbog vremena potrebnog za skeniranje, ima manju osetljivost.

Spektrofotometrijske metode (Allen et al., 2010) zasnivaju se na principima apsorpcije ili rasejanja elektromagnetnog zračenja koje se propušta kroz uzorak i analize karakterističnih spektara molekula koji se u njemu nalaze. Spektrofotometrija u infracrvenom delu spektra (*Infrared Spectrometry* – IR, *Fourier Transform Infrared Spectrometry* - FTIR) može se primeniti na mnoga organska jedinjenja, bez obzira na to u kom se agregatnom stanju nalaze, pa je oblast u kojoj se koristi najšira. Ovom metodom mogu se meriti koncentracije iznad nivoa ppb smeša estara, aldehida, hloriranih ugljovodonika, benzena, itd.

Potreba za kvantitativnim i brzim određivanjem veoma niskih i promenljivih koncentracija različitih organskih jedinjenja u složenim uzorcima vazduha, uticala je na stalni razvoj novih

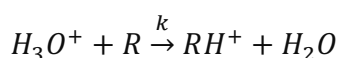
analitičkih metoda. Masena spektrometrija sa transferom protona (*Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry* – PTR-MS) (Lindinger et al., 1998) je savremena metoda, u upotrebi od kraja devedesetih godina XX veka, koja se koristi za određivanje koncentracija IOJ u realnom vremenu u ambijentalnom vazduhu. Primenjuje se u mnogim oblastima nauke i industrije, od fundamentalnih istraživanja hemijskih i biohemijskih reakcija ili atmosferskih fenomena, do primena u industriji hrane, biologiji i medicini. Metoda se zasniva na hemijskoj jonizaciji u kojoj dolazi do transfera protona sa primarnih jona na molekule IOJ u reakciji u kojoj se oslobađa energija nedovoljna da izazove značajnu fragmentaciju. Mogućnost merenja u realnom vremenu bez prethodne pripreme uzorka, velika osetljivost (koja ide i preko 2500 cps ppb⁻¹), nizak prag detekcije (od nekoliko ppq do nekoliko desetina ppt) i relativno jednostavni spektri, čine ovu tehniku jednom od najnaprednijih u analizi gasova. Metode jonizacije IOJ transferom protona sa H₃O⁺ jona ili transferom elektrona sa IOJ i nekih neorganskih gasova (CH₄, CO, CO₂, NO₂, SO₂) na molekulske jone i jone atoma (O₂⁺, NO⁺, Kr⁺ ili Xe⁺), implementirane su u različite novije konfiguracije uređaja PTR-MS, od kojih zavisi mogućnost analiziranja većeg ili manjeg broja jedinjenja. Tip detektora dodatno proširuje opseg analize, pa se izobarne interferencije, koje predstavljaju najveći nedostatak primene kvadrupola kao masenog analizatora, prevazilaze upotrebom detektora *Time-of-Flight* (TOF), dok se dodatkom posebne kolone gasnog hromatografa koja omogućava podizanje temperature brzinom 1800 °C min⁻¹, prevazilazi i problem razdvajanja izomera. Najnapredniji uređaji PTR-MS danas praktično predstavljaju univerzalne gasne analizatore (slika 4.4.1).



Slika 4.4.1. *Mogućnosti primene metode PTR-MS u zavisnosti od vrste primarnih jona*

Uređaj PTR-MS koji se nalazi u Laboratoriji za fiziku okoline Instituta za fiziku Univerziteta u Beogradu, jedinstven na Zapadnom Balkanu, spada u grupu standardnih (*Standard* PTR-quad-MS, *Ionicon Analytik GmbH*, Austrija), razvijenih početkom XXI veka, koji kao primarne jone koristi H_3O^+ , a kao analizator masa kvadrupol. Oblast primene ovog tipa uređaja je relativno uža, što nikako ne umanjuje mogućnosti analize zagađujućih materija, naročito u brzo promenljivim uslovima urbane atmosfere, gde pokazuje sve svoje prednosti u odnosu na ostale metode.

Metoda masene spektrometrije sa transferom protona (Hansel et al., 1995) zasniva se na reakciji hemijske jonizacije u kojoj dolazi do transfera protona sa primarnih H_3O^+ jona na molekule IOJ (R):



Promene standardne entalpije i Gibsove slobodne energije u slučaju spontane egzotermne reakcije date sa:

$$\Delta H_r^0 = -AP(R) + AP(H_2O)$$

$$\Delta G_r^0 = -GB(R) + GB(H_2O)$$

imaju negativne vrednosti, pa za spontanu reakciju transfera protona mora biti ispunjen uslov:

$$AP(R) > AP(H_2O), GB(R) > GB(H_2O)$$

To znači da je reakcija moguća samo za molekule koji imaju afinitet prema protonu (AP) viši od AP molekula vode ($166,5 \text{ kcal mol}^{-1} = 697 \text{ kJ mol}^{-1} \sim 7,2 \text{ eV}$) (tabela 4.4.1). U slučaju najzastupljenijih jedinjenja u vazduhu, kao što su azot, kiseonik i ugljendioksid, na primer, reakcija je endotermna, do transfera protona ne dolazi, pa su maseni spektri dobijeni ovom metodom relativno jednostavni za interpretaciju. Za neka IOJ, kao na primer formaldehid, čiji je AP neznatno viši od AP vode, reakcija je tek blago egzotermna, a koeficijent brzine povratne reakcije postaje značajan u sredini u kojoj koncentracija vodene pare dominira, pa merenje ovih jedinjenja zahteva posebne uslove.

Tabela 4.4.1. Afinitet prema protonu nekih jedinjenja (Hunter i Lias, 1998)

| Vrsta jedinjenja | Jedinjenje | Hemijska formula | Molekulska masa | Baznost* [kJ mol ⁻¹] | Afinitet prema protonu* [kJ mol ⁻¹] |
|---------------------------------|-------------------|--|-----------------|----------------------------------|---|
| Neorganski gasovi | Kiseonik | O ₂ | 32 | 396 | 421 |
| | Azot | N ₂ | 28 | 465 | 494 |
| | Ugljen dioksid | CO ₂ | 44 | 516 | 541 |
| | Ozon | O ₃ | 48 | 626 | 626 |
| | Voda | H ₂ O | 18 | 660 | 691 |
| | Amonijak | HNH ₃ | 17 | 819 | 854 |
| Alkani | Metan | CH ₄ | 16 | 521 | 544 |
| | Etan | C ₂ H ₆ | 30 | 570 | 596 |
| | Propan | C ₃ H ₈ | 44 | 608 | 626 |
| | i-Butan | C ₄ H ₁₀ | 58 | 671 | 678 |
| | Ciklopropan | C ₃ H ₆ | 42 | 722 | 750 |
| Alkeni | Eten | C ₂ H ₄ | 28 | 652 | 681 |
| | Propen | C ₃ H ₆ | 42 | 723 | 752 |
| Alkini | Acetilen | C ₂ H ₂ | 26 | 617 | 641 |
| | Propin | C ₃ H ₄ | 40 | 723 | 748 |
| Aromatični ugljovodonici | Benzen | C ₆ H ₆ | 78 | 725 | 750 |
| | Toluen | C ₇ H ₈ | 92 | 756 | 784 |
| | o-Ksilen | C ₈ H ₁₀ | 106 | 768 | 796 |
| | p-Ksilen | C ₈ H ₁₀ | 106 | 767 | 794 |
| | Naftalin | C ₁₀ H ₈ | 128 | 779 | 803 |
| Alkoholi | Metanol | CH ₄ O | 32 | 725 | 754 |
| | Etanol | C ₂ H ₆ O | 46 | 746 | 776 |
| | Propan-1-ol | C ₃ H ₈ O | 60 | 756 | 787 |
| | Propan-2-ol | C ₃ H ₈ O | 60 | 763 | 793 |
| | Fenol | C ₆ H ₆ O | 94 | 786 | 817 |
| Etri | Dimetil etar | C ₂ H ₆ O | 46 | 765 | 792 |
| | Metil etil etar | C ₃ H ₈ O | 60 | 781 | 809 |
| | Dietil etar | C ₄ H ₁₀ O | 74 | 801 | 828 |
| Aldehidi | Formaldehid | CH ₂ O | 30 | 683 | 713 |
| | Acetaldehid | C ₂ H ₄ O | 44 | 737 | 769 |
| | Propanal | C ₃ H ₆ O | 58 | 754 | 786 |
| Ketoni | Aceton | C ₃ H ₆ O | 58 | 782 | 812 |
| | Butanon | C ₄ H ₈ O | 72 | 796 | 827 |
| | Pentan-2-on | C ₅ H ₁₀ O | 86 | 801 | 833 |
| | Pentan-3-on | C ₅ H ₁₀ O | 87 | 807 | 837 |
| Karboksilne kiseline | Mravlja kiselina | CH ₂ O ₂ | 46 | 710 | 742 |
| | Sirćetna kiselina | C ₂ H ₄ O ₂ | 60 | 753 | 784 |

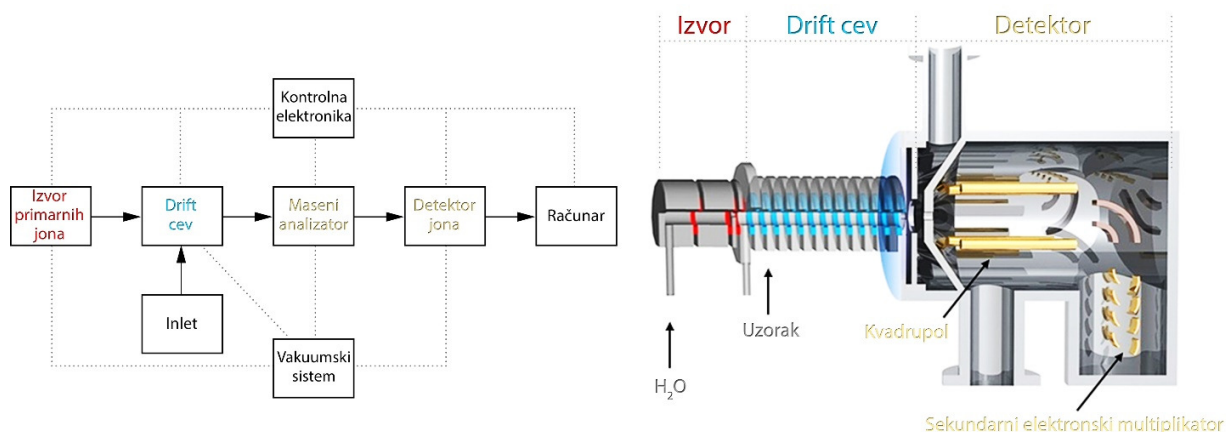
| Nastavak tabele sa prethodne strane | | | | | |
|-------------------------------------|--------------------|---|-----|-----|-----|
| | Propanska kiselina | C ₃ H ₆ O ₂ | 74 | 766 | 797 |
| Estri | Metil format | C ₂ H ₄ O ₂ | 60 | 752 | 783 |
| | Metil acetat | C ₃ H ₆ O ₂ | 74 | 791 | 822 |
| | Etil format | C ₃ H ₆ O ₂ | 74 | 768 | 799 |
| | Etil acetat | C ₄ H ₈ O ₂ | 77 | 805 | 836 |
| Nitrili | Acetonitril | C ₂ H ₃ N | 41 | 748 | 779 |
| | Benzonitril | C ₇ H ₅ N | 103 | 781 | 812 |
| Amini | Metilamin | CH ₅ N | 31 | 865 | 899 |
| | Dimetilamin | C ₂ H ₇ N | 45 | 897 | 930 |
| | Etilamin | C ₂ H ₇ N | 45 | 878 | 912 |
| | Anilin | C ₆ H ₅ NH ₂ | 93 | 851 | 883 |
| Organosumporna jedinjenja | Dimetil sulfid | C ₂ H ₆ S | 62 | 801 | 831 |
| | Dimetil disulfid | C ₂ H ₆ S ₂ | 94 | 783 | 815 |
| | Metan tiol | CH ₄ S | 48 | 742 | 773 |
| | Etan tiol | C ₂ H ₆ S | 62 | 758 | 790 |
| Halogeni ugljovodonici | Fluorometan | CH ₃ F | 34 | 572 | 599 |
| | Hlorometan | CH ₃ Cl | 50 | 621 | 647 |
| | Hloroetan | C ₂ H ₅ Cl | 64 | 667 | 693 |
| | Fluorobenzen | C ₆ H ₅ F | 96 | 727 | 756 |

* apsolutna greška određivanja baznosti i afiniteta prema protonu: $\pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$

Metoda PTR-MS vodi poreklo od *Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry* (SIFT-MS) u kojoj se primarni H₃O⁺, NO⁺ ili O₂⁺ joni iz izvora, selektovani po masi, uvode u protočnu drift cev (reakcionu komoru) gde vrše jonizaciju IOJ. Nastale jone do detektora transportuje noseći gas što veoma smanjuje osetljivost metode (0,1 ppm). Primenom odgovarajućeg električnog polja u drift cevi (*Selected Ion Flow Drift Tube Mass Spectrometry* – SIFDT-MS) dolazi do povećanja brzine sudara nastalih jona sa molekulima nosećeg gasa što dovodi do deklasterizacije, veoma važnog procesa koji pojednostavljuje analizu hemijske kinetike reakcija, neophodne za kvantitativno određivanje koncentracija jedinjenja prisutnih u uzorku.

Na slici 4.4.2 dat je šematski prikaz uređaja PTR-MS. U izvoru primarnih jona, u šupljoj katodi, od molekula vodene pare formiraju se primarni H₃O⁺ joni koji u drift cevi stupaju u reakciju sa molekulima gasa koji kroz sistem za uzorkovanje (inlet sistem) ulaze u uređaj. Molekul IOJ koji je u proton reakciji primio proton zadržava svoju strukturu, postaje pozitivno naelektrisan, pa se pomoću električnog polja sprovodi u detekcionu komoru. Detekcioni sistem sastoji se od kvadrupola, u kome se vrši razdvajanje jona prema odnosu masa/naelektrisanje (m/z), i

sekundarnog elektronskog multiplikatora. Odbroj, broj protonizovanih molekula koji se detektuje u jedinici vremena (*counts per second* – cps), dobija se trenutno, pa je praćenje promena koncentracija u uzorku moguće ostvariti u realnom vremenu. Vreme odgovora uređaja PTR-MS određuje mnogo činilaca među kojima su vreme koje uzorak provede u drift cevi, memorijski efekti, vreme integracije i broj analiziranih masa.



Slika 4.4.2. Šematski prikaz uređaja PTR-MS

Neke od osnovnih karakteristika uređaja date su u tabeli 4.4.2.

Tabela 4.4.2. Osnovne karakteristike uređaja Standard PTR-quad-MS

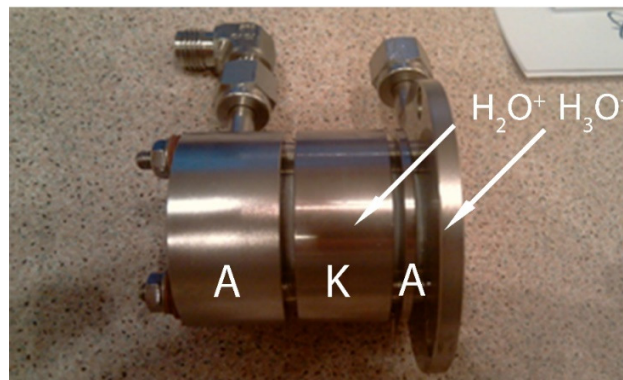
| Karakteristika | |
|----------------------------------|---|
| Maseni analizator | kvadrupol |
| Detektor | sekundarni elektronski multiplikator |
| Opseg detekcije molekulskih masa | (21 – 512) amu* |
| Opseg koncentracija | 30 ppt – 10 ppm |
| Rezolucija uređaja | 1 amu |
| Vreme odgovora | 100 ms |
| Vakuumski sistem | 2 turbomolekularne i 1 membranska pumpa |

*amu – atomska jedinica mase (*atomic mass unit*)

4.4.1 Izvor primarnih jona

Formiranje primarnih jona vrši se u šupljoj katodi, izvoru plazme visoke koncentracije tipične za pražnjenje koje nastaje lavinskom multiplikacijom elektrona u oblasti negativnog svjetljenja (slika 4.4.1.1) (Lieberman i Lichtenberg, 1994). U jednosmernom strujnom kolu ovaj efekat povezan je sa oscilacijama elektrona između odgovarajućih odbijajućih potencijala obloga sa suprotnih

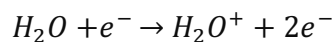
unutrašnjih zidova katode, što dovodi do povećanja brzine jonizacije. Unutar izvora dolazi i do sekundarne emisije koja nastaje bombardovanjem unutrašnjih zidova jonima, kao i do termoelektronske emisije. Ovim procesima postiže se gustina plazme i do dva reda veličine veća od gustine plazme dobijene kod standardnih ravnih elektroda. Raspodela jona je osno simetrična, a nastali primarni joni sistemom elektrostatičkih sočiva lako bivaju izvučeni prema drift cevi kroz otvor na anodi.



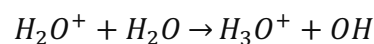
Slika 4.4.1.1 Izvor primarnih jona – šuplja katoda, A – anoda, K – katoda

Količina vodene pare koja se uvodi u izvor reguliše se pomoću *low-Δp* kontrolera protoka (*Flow Controller - FC*), uređaja koji je dizajniran i kalibrisan za određivanje protoka određenog gasa za određeni opseg brzina protoka i pritiska.

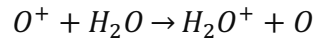
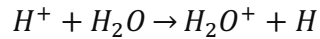
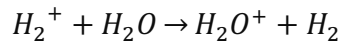
Formiranje primarnih H_3O^+ jona započinje u sudarima molekula vodene pare sa elektronima u reakciji:



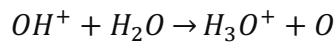
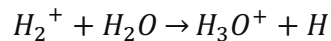
Energija elektrona koji kreću sa katode povećava se prema osi simetrije izvora, tako da oni uz katodu jonizuju (jonizacioni potencijal, $JP = 12,7 \text{ eV}$), dok oni bliže osi fragmentišu molekule vodene pare, pa pored H_2O^+ , nastaju i joni H_2^+ , H^+ i O^+ . U pretkomori između izvora i drift cevi dolazi do formiranja H_3O^+ jona u sudarima sa molekulima vodene pare u reakciji:



Pošto imaju veći JP od JP vode, koncentraciji H_2O^+ jona doprinose i H_2^+ , H^+ i O^+ u reakcijama:

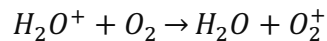
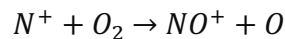


Primarni joni nastaju i u reakcijama fragmenata sa molekulima vodene pare:



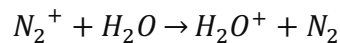
Brzina drifta održava se na dovoljno visokoj vrednosti primenjenim električnim poljem. Čistoća reakcije se lako kontroliše i polje od 120 Td (1 Td = 10^{-17} V cm²) dovoljno je da obezbedi da više od 99,5% jona bude H₃O⁺.

Uz H₃O⁺, u pražnjenju nastaju i NO⁺ i O₂⁺ od dve osnovne komponente vazduha, azota i kiseonika, koji iz drift cevi ulaze u izvor zbog razlike u pritiscima između dve komore:



U drift cevi ovi joni vrše jonizaciju transferom elektrona sa molekula IOJ što može dovesti kako do fragmentacije, tako i do netačne kvantifikacije zbog doprinosa koji ne potiču od protonizovanih molekula. Njihov uticaj može se minimizirati odgovarajućom postavkom relevantnih parametara (naponi i pritisak).

S druge strane, dolazi i do reakcije:



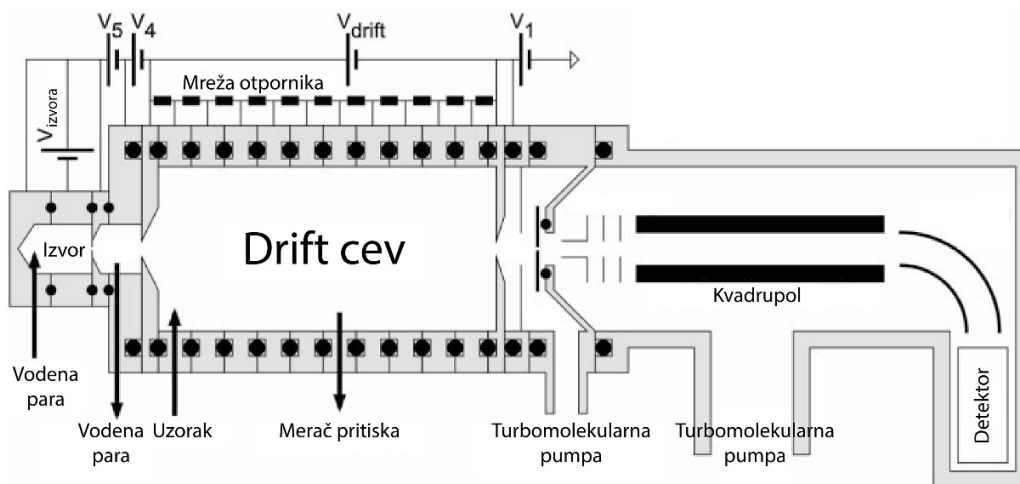
koja posredno takođe utiče na koncentraciju primarnih jona.

Pošto svi negativni joni koji nastaju u pražnjenju u šupljaj katodi nestaju na pozitivnoj elektrodi, a pozitivni u jednoj ili dve reakcije daju H₃O⁺, u izvoru u značajnim koncentracijama ostaju samo

H_3O^+ i O_2^+ , pa postavljanje bilo kakvog selektora masa pre ulaska u drift cev (kvadrupola, na primer) nije potrebno.

4.4.2 Drift cev

Drift cev je deo uređaja u kome dolazi do jonizacije molekula IOJ i njihovog sprovođenja do detekcionog sistema pomoću sistema elektrostatičkih sočiva (slika 4.4.2.1).



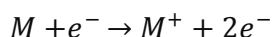
Slika 4.4.2.1. Drift cev uređaja PTR-MS (de Gouw i Warneke, 2007)

Da bi do reakcije hemijske jonizacije došlo pri svakom sudaru, potrebno je da srednji slobodni put molekula bude toliki da omogući dovoljno vremena da do reakcije dođe pre sudara sa drugim molekulom. Iz tih razloga u drift cevi primenjuje se pritisak reda 2 mbar.

U odnosu na *SIFT* maseni spektrometar fragmentacija je nešto izraženija, ulogu nosećeg gasa preuzimaju najzastupljenije komponente ambijentalnog vazduha, azot i kiseonik, ali se osetljivost uređaja povećava za dva reda veličine.

4.4.2.1 Jonizacija u sudarima sa elektronima

Kod uređaja sa ovim tipom jonizacije uzorak gasa uvodi se u izvor pri temperaturi od 100 do 250 °C i pritisku od 10^{-5} do 10^{-7} mbar, gde molekuli interaguju sa snopom energetskih elektrona u reakciji (Hoffmann, 1996):

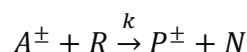


Tipična energija elektrona koja se koristi u analitičkim primenama iznosi 70 eV pošto na toj energiji efikasnost jonizacije dostiže maksimum i veoma malo varira u njenoj okolini. Oko 15 eV ove energije prenese se u procesu jonizacije. Kako su jonizacioni potencijali IOJ u opsegu od 8 do 12 eV, a tipična vezivna energija molekula reda 3 eV, primenom ove vrste jonizacije obično dolazi do njihovog rearanžiranja ili fragmentacije, pa dobijeni spektri postaju veoma složeni, naročito prilikom analize gasnih smeša.

Osnovne prednosti ove metode su jednostavnost, velika osetljivost, reproducibilnost i činjenica da se može primeniti na sva IOJ. Veoma kompleksan maseni spektar, razlika u efikasnim preseccima za jonizaciju pojedinih molekula, kao i zavisnost kvantifikacije pojedinih jedinjenja od izbora stanja inleta spadaju u njene najveće nedostatke. Pošto su azot, kiseonik i ugljendioksid najzastupljeniji u atmosferi, u slučaju analize ambijentalnog vazduha, deo spektra koji odgovara lakim jedinjenjima preplavljen je signalima koji od njih potiču, što predstavlja još jedno važno ograničenje primene.

4.4.2.2 Hemijska jonizacija

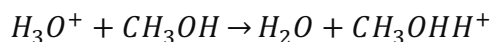
Hemijska jonizacija (*Chemical Ionization* - CI) IOJ vrši se u jon-molekulskim reakcijama sa pozitivnim, a u poslednje vreme sve češće i sa negativnim jonima. Najjednostavnija jon-molekulska reakcija može se predstaviti kao:



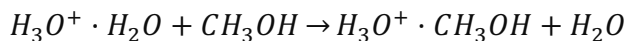
gde je A^{\pm} – pozitivni ili negativni jon, R – molekul koji se analizira, a k – koeficijent brzine reakcije koji, izuzev za nepolarne molekule, zavisi od temperature i opada sa povećanjem energije. Pozitivni ili negativni stabilni jon P^{\pm} – može biti molekulski, kvazimolekulski ili fragmentni, dok je N – neutralni produkt reakcije. Nastali joni više ne reaguju sa molekulima gasa, što je dobra osnova za dobijanje jednostavnog spektra.

U najvažnije reakcije hemijske jonizacije spadaju:

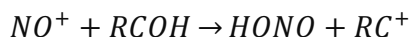
- transfer elektrona: $A^{+} + R \rightarrow A + R^{+}$
 $Xe^{+} + C_6H_6 \rightarrow Xe + C_6H_6^{+}$
- transfer protona: $AH^{+} + R \rightarrow A + RH^{+}$



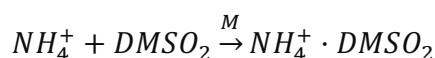
- izmena liganada: $A^+ \cdot M + R \rightarrow A^+ \cdot R + M$



- oduzimanje anjona: $A^+ + R \rightarrow AHO + [R - OH]^+$,



- reakcije asocijacije: $A^+ + R + M + R \rightarrow A^+ \cdot R + M$



4.4.2.3 Teorije jonizacije

U zavisnosti od polarnosti molekula postoji nekoliko teorija, koje, svaka u svom domenu, objašnjavaju prirodu hemijske jonizacije.

4.4.2.3.1 Lanžvenova teorija

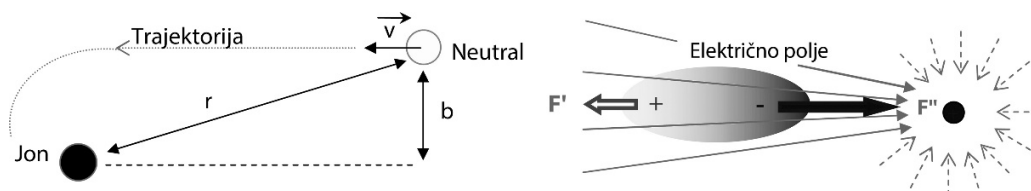
Lanžvenova teorija predstavlja model interakcije dugog dometa između tačkastog naelektrisanja i polarizabilnog molekula. Pretpostavlja se da se energija interakcije između jona i neutralnog molekula može predstaviti kao energija interakcije između naelektrisanja i indukovano dipola.

Potencijal ove interakcije je:

$$V(r) = - \int E(r) dr = - \int \frac{2\alpha}{r^5} dr = - \frac{\alpha}{2r^4}$$

gde je α – polarizabilnost molekula koja može da se odredi eksperimentalno ili računa kvantno-mehanički, a r – rastojanje između centara masa ova dva tela.

Približavanjem neutralnog molekula jonu, oblak elektrona molekula se deformiše i dolazi do formiranja indukovano dipola pošto je privlačna sila F' veća od odbojne sile F'' (slika 4.4.2.3.1).



Slika 4.4.2.3.1. Putanja neutrala u blizini jona (levo) i indukovanje električnog dipola (desno)

Za parametre sudara (b) veće od kritične vrednosti ($b_0 = f(q, \alpha, E)$), putanja naelektrisane čestice samo se savija, tj. do sudara ne dolazi. Za parametre manje od kritične vrednosti, efikasni presek sudara (σ) dat je sa:

$$\sigma = \pi b_0^2$$

pa se Lanžvenov koeficijent brzine reakcije može predstaviti kao:

$$k_L = \sigma v_0 = \frac{2\pi q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\alpha}{m_r}\right)^{1/2}$$

gde je v_0 – brzina, m_r – redukovana masa dva tela, a naelektrisanje $q = 1$ u slučaju primene teorije na PTR-MS.

Lanžvenova teorija ostvaruje dobra predviđanja za efikasne jon-molekulske interakcije koje uključuju nepolarne molekule. Prosečne izračunate vrednosti koeficijenata brzine reakcije su reda $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, nešto manje od eksperimentalno određenih.

4.4.2.3.2 *Su-Boversova teorija*

Moguće rešenje problema Lanžvenove teorije u opisivanju interakcija jona sa polarnim molekulima dobija se uvođenjem dipolnog momenta koji je po pretpostavci teorije fiksni i orijentisan u najpovoljnijem smeru definisanom minimumom energije interakcije u odnosu na položaj jona i molekula. Do premašivanja izračunatih vrednosti koeficijenata brzine reakcije u odnosu na izmerene dolazi zbog toga što se u obzir uzimaju svi mogući položaji jona koji se u realnom sistemu ne ostvaruju. Iz navedenog razloga uzima se srednja orijentacija dipola (*average dipole orientation – ADO*), pa su izračunati koeficijenti reakcija dati jednačinom:

$$k_{ADO} = \frac{2\pi q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\alpha}{m_r}\right)^{1/2} + \frac{2\pi C \mu_D q}{4\pi\epsilon_0 m_r} \left(\frac{2m_r}{\pi k_B T}\right)^{1/2}$$

gde je μ_D – indukovan dipolni moment neutralnog molekula, a C – parametar koji uračunava njegovu srednju orijentaciju i zavisi od odnosa $\mu_D/\alpha^{1/2}$.

Ovako izračunati koeficijenti manji su od izmerenih za 10 do 20% zato što se u račun ne uvodi dipolni moment samog jona koji se posmatra kao tačkasto naelektrisanje.

4.4.2.3.3 Su-Česnavičeva teorija

Na osnovu Su-Česnavičeve teorije koeficijent brzine reakcije dobija se primenom detaljne parametrizacije rezultata ADO modela koji simulira trajektorije. Ako su redukovani moment inercije (I), redukovana temperatura (T_r) i parametar x definisani kao:

$$I^* = \frac{4\pi\epsilon_0\mu_D I}{\alpha q m_r}, T_r = \frac{2\alpha k_B T}{\mu_D^2}, x = T_r^{1/2}$$

onda se ovako parametrizovana teorija može primeniti na region:

$$I^* < \frac{0,7 + x^2}{2 + 0,6x}$$

pa je koeficijent reakcije:

$$k_{sc} = k_{cap} k_L$$

gde je k_{cap} – parametrizovan koeficijent brzine zahvata, član koji u sebe uključuje dipolni efekat ADO teorije:

$$k_{cap} = \begin{cases} \frac{(x + 0,509)^2}{10,526} + 0,975; & x \leq 2 \\ 0,477x + 0,620; & 2 < x \leq 3 \\ 0,578x + 0,316; & 3 < x \leq 35 \\ 0,620x - 1,153; & 35 < x \leq 60 \\ 0,635x - 2,029; & x > 60 \end{cases}$$

Izračunate vrednosti dobro se slažu sa eksperimentalnim rezultatima, a koriste se i za određivanje efikasnosti reakcija između jona i polarnih molekula.

U novije vreme vrše se dalja unapređenja teorija zahvata, prvenstveno u domenu povećavanja opsega parametrizacije na veći interval temperatura, kao i analize reakcija jona sa kvadrupolarnim linearnim molekulima. U slučaju da polarizabilnost ili dipolni moment nisu eksperimentalno određeni, mogu se izračunati kvantno-mehanički.

Uobičajena je pretpostavka da koeficijenti brzine reakcije na sobnim temperaturama mogu biti iskorišćeni za kvantitativne analize u PTR masenoj spektrometriji, što nije sasvim korektno pošto se jon-molekulske reakcije u drift cevi uređaja odigravaju uz oslobađanje mnogo više energije od

4. Metode uzorkovanja i merenja

energije kolizije na sobnim temperaturama, što znači da su značajno efikasnije. Zato se korekcija temperature može izvršiti na osnovu jednačine:

$$T_{eff} = T + \frac{m_b v_d^2}{3k_B}$$

gde je T – temperatura u drift cevi, m_b – masa molekula nosećeg gasa, v_d – brzina drifta jona, k_B – Bolcmanova konstanta.

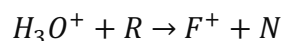
Poređenje izračunatih i eksperimentalno određenih vrednosti konstanti reakcija za neka jedinjenja date su u tabeli 4.4.2.3.1.

Tabela 4.4.2.3.1. Stalni dipolni moment – μ_D [D], polarizabilnost – α [10^{-24} cm³], izračunate i eksperimentalno određene konstante reakcija [10^{-9} cm³ s⁻¹] za neka jedinjenja (Ellis i Mayhew, 2013)

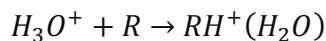
| Jedinjenje | μ_D | α | k_L | k_{ADO} | k_{CAP} | k_{eksp} |
|-------------------|---------|----------|-------|-----------|-----------|------------|
| H ₂ S | 0,97 | 3,95 | 1,33 | 1,69 | 1,92 | 1,9 ± 0,4 |
| NH ₃ | 1,47 | 2,1 | 1,13 | 2,08 | 2,67 | 2,4 ± 0,5 |
| Propen | 0,37 | 6,26 | 1,62 | 1,64 | 1,74 | 1,7 |
| Propin | 0,78 | 6,18 | 1,62 | 1,81 | 1,98 | 1,8 |
| Benzen | 0 | 10,3 | 1,92 | | | 1,8 |
| Toluen | 0,38 | 12,3 | 2,06 | 2,07 | 2,16 | 2,3 |
| Metanol | 1,7 | 3,29 | 1,23 | 2,16 | 2,7 | 2,7 ± 0,8 |
| Etanol | 1,69 | 5,84 | 1,54 | 2,29 | 2,74 | 2,8 ± 0,7 |
| Formaldehid | 2,33 | 2,45 | 1,07 | 2,58 | 3,55 | 3,4 ± 0,9 |
| Acetaldehid | 2,75 | 4,6 | 1,38 | 2,97 | 3,99 | 3,6 ± 0,9 |
| Aceton | 2,88 | 6,4 | 1,56 | 3,09 | 4,06 | 3,9 ± 1,0 |
| Mravlja kiselina | 1,41 | 3,4 | 1,18 | 1,83 | 2,22 | 2,7 ± 0,8 |
| Sirćetna kiselina | 1,7 | 5,1 | 1,39 | 2,14 | 2,6 | 3,0 ± 0,9 |

4.4.2.4 Fragmentacija i klasterizacija

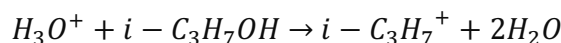
Pored nedisocijativnog, u drift cevi dolazi i do disocijativnog transfera protona uz fragmentaciju molekula IOJ, koji se dešava naročito u slučaju aldehida i alkohola (Warneke et al., 2003):



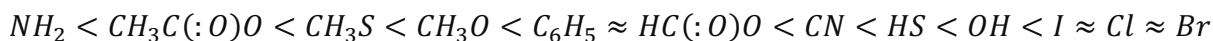
gde F^+ – predstavlja fragmentacioni jon, a N – neutralan fragment, kao i reakcija asocijacije i izmene liganda:



Ovi reakcioni kanali predstavljaju veoma važan faktor koji određuje kvantifikaciju i interpretaciju spektra. U nekim slučajevima poznavanje raspodele fragmenata može biti od pomoći u identifikaciji jedinjenja. Pošto može nastati kao posledica jednostavnog kidanja veza u molekulu, ali i veoma složenih reakcija rearanžiranja, predviđanje obrazaca i produkata fragmentacije kompleksnih jedinjenja veoma je težak zadatak. Za analizu samog procesa neophodno je poznavanje egzotermnosti reakcije transfera protona, koja je nepromenljiva veličina, i energije koja određuje kretanje centra mase sistema primarnih jona i molekula IOJ, koja zavisi od pritiska, jačine električnog polja, temperature i molekulske mase. Ipak, neke smernice kako se ona može odvijati mogu se dati. Na primer, ako molekul AH^+ sadrži funkcionalnu grupu Y , može doći do izdvajanja stabilnog molekula HY :

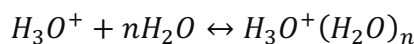


Na osnovu toga koliko lako dolazi do izdvajanja, funkcionalne grupe mogu se poredati u niz:

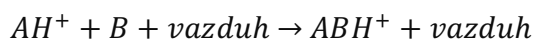


U određenim slučajevima uvid u moguće fragmentacije može dati termohemijska analiza reakcija fragmentacije.

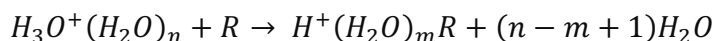
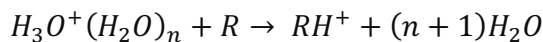
Drugi veoma važan proces koji se odvija u drift cevi, klasterizacija, uslovljen velikom koncentracijom vodene pare, započinje reakcijama asocijacije sa primarnim jonima datih jednačinom:



Formiranje klastera zavisi od pritiska pošto je neophodno da formiranje prelaznog jona, dimera, bude stabilisano:



Klasteri koji se formiraju ovim putem direktno utiču na kvantifikaciju i dodatno usložnjavaju maseni spektar. U uređaju PTR-MS njihovo formiranje može se smanjiti povećanjem srednje kinetičke energije jona, a u zavisnosti od jačine električnog polja i pritiska može doći do reakcija:



Pošto su AP klastera $(H_2O)_{n+1}$ za $n \geq 1$ (827 kJ mol⁻¹, 911 kJ mol⁻¹ i 984 kJ mol⁻¹, za $n = 1, 2$ i 3 , respektivno) (House, 2009) viši od AP vode, reakcije transfera protona u kojima učestvuju su selektivnije od reakcija sa primarnim jonima, tj. neka jedinjenja reaguju sa H_3O^+ , ali ne i sa $H_3O^+(H_2O)_n$. Afinitet prema protonu klastera raste sa porastom broja pridruženih molekula, što je posledica činjenice da pozitivno naelektrisanje dele dva ili više molekula vode, dok egzotermnost reakcije opada. To se naročito može videti na primeru acetaldehida i toluena koji reaguju u endotermnim reakcijama izmene liganda, u kojima se manjak energija nadoknađuje iz termalnih procesa. Stepenn izvođenja ovih reakcija zavisi od dipolnog momenta jedinjenja, pa za polarne molekule može biti efikasna kao i reakcija transfera protona, dok se sa nepolarnim molekulima, benzenom na primer, ova reakcija ne odigrava (Warneke et al., 2001). U klasterima formiranim reakcijom izmene liganda, u najvećem broju slučajeva, jačina veze manja je nego u $H_3O^+(H_2O)_n$, što može dovesti do njihove disocijacije i stvaranja RH^+ ili $RH^+(H_2O)$ jona. U zavisnosti od uslova u drift cevi, obe reakcije mogu voditi ka stvaranju RH^+ jona, ali pošto raspodela jona klastera zavisi od koncentracije vodene pare, tačnost merenja zavisi od relativne vlažnosti uzorka vazduha (de Gouw et al., 2003).

Na formiranje klastera utiče vreme boravka jona u drift cevi, pa se stepen klasterizacije u uređaju PTR-MS može kontrolisati promenom unete kinetičke energije. Srednja brzina drifta jona data je kao:

$$v_d = \mu E$$

gde je μ - pokretljivost jona, a E – primenjeno električno polje. Pošto je redukovana pokretljivost data sa:

$$\mu_0 = \frac{p}{p_0} \frac{T_0}{T} \mu = \frac{N}{N_0} \mu$$

gde je p – pritisak, T – temperatura, N – koncentracija gasa u drift cevi, a N_0 – koncentracija gasa pri normalnom pritisku p_0 (1 atm) i temperaturi T_0 (273,15 K), za brzinu drifta dobija se:

$$v_d = \mu_0 N_0 (E/N)$$

Ova jednačina prikazuje zavisnost brzine drifta od parametra E/N , uobičajenog u opisivanju pokretljivosti jona.

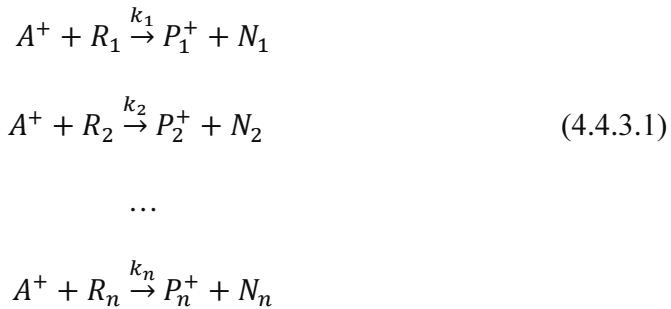
Efektivna temperatura jona definisana je kao:

$$\frac{3}{2} k_B T_{eff} = \frac{1}{2} m_b v_d^2 + \frac{3}{2} k_B T$$

gde je m_b – masa molekula gasa nosača. Pošto je $T_{eff} \gg T$, prvi član sa desne strane jednačine dominira. Znajući T_{eff} , ravnotežne konstante za klasterizaciju, kao i koncentraciju vodene pare u drift cevi, moguće je odrediti raspodelu $H_3O^+(H_2O)_n$ klastera.

4.4.3 Kvantifikacija

Dobro definisani uslovi u drift cevi koji obezbeđuju konstantnu brzinu jona i konstantan odnos između klasterizacije i fragmentacije, kao i poznate osobine reakcije transfera protona i preseka sudara, omogućavaju izračunavanje vremena reakcija sa velikom preciznošću. U tom slučaju koncentracije IOJ moguće je odrediti na osnovu reakcija:



Ukupno smanjenje koncentracija primarnih jona u svim reakcijama po apsolutnoj vrednosti jednako je povećanju koncentracije nastalih jona i iznosi:

$$-\frac{d[A^+]}{dt} = \sum_{i=1}^n \frac{d[P_i^+]}{dt} = k_1[R_1][A^+] + \dots + k_n[R_n][A^+] = [A^+] \sum_{i=1}^n k_i[R_i] \quad (4.4.3.2)$$

Ako je ukupna koncentracija svih jedinjenja konstantna, prethodna jednačina predstavlja linearnu homogenu diferencijalnu jednačinu, čije je rešenje, za početne uslove određene sa $[A^+]_{t=0} = [A^+]_0$, dato sa:

$$[A^+] = [A^+]_0 e^{-t \sum_{i=1}^n k_i [R_i]} \quad (4.4.3.3)$$

Tada se promena koncentracije protonizovanih IOJ vrste j može predstaviti kao:

$$\frac{dP_j^+}{dt} = k_j [R_j] [A^+] \quad (4.4.3.4)$$

$$\frac{d[P_j^+]}{dt} = k_j [R_j] [A^+]_0 e^{-t \sum_{i=1}^n k_i [R_i]} \quad (4.4.3.5)$$

Ukupna koncentracija protonizovanih IOJ vrste j dobija se integracijom prethodne jednačine:

$$[P_j^+] = \frac{k_j [R_j]}{\sum_{i=1}^n k_i [R_i]} [A^+]_0 (1 - e^{-t \sum_{i=1}^n k_i [R_i]}) \quad (4.4.3.6)$$

Pošto ukupan broj jona u svakom trenutku mora biti isti, tj. jednak broju jona u početnom:

$$\sum_{j=1}^n [P_j^+] + [A^+] = [A^+]_0 = \text{const} \quad (4.4.3.7)$$

a na osnovu jednačine (4.4.3.3) sledi:

$$\sum_{i=1}^n k_i [R_i] = -\frac{1}{t} \ln \frac{[A^+]}{[A^+]_0} \quad (4.4.3.8)$$

to se iz jednačina (4.4.3.6) i (4.4.3.8) dobija:

$$[P_j^+] = \frac{k_j [R_j] t}{-\ln \frac{[A^+]}{[A^+]_0}} ([A^+]_0 - [A^+]) \quad (4.4.3.9)$$

$$[P_j^+] = \frac{k_j [R_j] t}{-\ln \frac{[A^+]}{[A^+]_0}} \sum_{i=1}^n [P_i^+] \quad (4.4.3.10)$$

Onda se koncentracija neutralnih molekula IOJ može izračunati kao:

$$[R_j] = \frac{[P_j^+]}{k_j t \sum_{i=1}^n [P_i^+]} \ln \frac{[A^+]_0}{[A^+]} \quad (4.4.3.11)$$

$$[R_j] = \frac{[P_j^+]}{k_j t \sum_{i=1}^n [P_i^+]} \ln \left(1 + \frac{\sum_{i=1}^n [P_i^+]}{[A^+]} \right) \quad (4.4.3.12)$$

Pošto je koncentracija primarnih jona uvek mnogo veća od koncentracije nastalih, razvojem u red za malu vrednost $\frac{\sum_{i=1}^n [P_i^+]}{[A^+]}$, kao i zanemarivanjem viših stepena, koncentracija neutralnih molekula IOJ može se izračunati kao:

$$[R] = \frac{1}{kt_R} \frac{[RH^+]}{[H_3O^+]} \quad (4.4.3.13)$$

gde je t_R – vreme reakcije koje određuju osnovni parametri drift cevi:

$$t_R = \frac{L}{v_d} = \frac{L}{\mu E} = \frac{L}{\mu \frac{U}{L}} = \frac{L^2}{\mu U} \quad (4.4.3.14)$$

a L – dužina cevi, U – električni napon u cevi, a μ – pokretljivost jona:

$$\mu = \frac{T[K]}{273,5K} \frac{1013mbar}{p[mbar]} \mu_0 \quad (4.4.3.15)$$

gde je μ_0 – pokretljivost jona pri normalnim uslovima, a T – temperatura i p – pritisak u komori.

Za uobičajene parametre reakcione komore ($L=9,2$ cm; $U=600$ V; $T=313$ K; $p=2,1$ mbar i $\mu_0=2,8$ cm² V⁻¹ s⁻¹) dobija se vreme reakcije reda 10⁻⁴ s.

Koncentracija IOJ može se izraziti u jedinicama ppb kao:

$$R_{[ppb]} = \frac{[RH^+] \cdot 10^9 \cdot U[V] \cdot 2,8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot 22400 \cdot 1013^2 \text{ mbar}^2 T^2 [K^2] \cdot Tr_{H_3O^+}}{k [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}] \cdot 9,2^2 \text{ cm}^2 \cdot [H_3O^+] \cdot p^2 [\text{mbar}^2] \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3} \cdot 273,15^2 [K^2] \cdot Tr_{RH^+}} \quad (4.4.3.16)$$

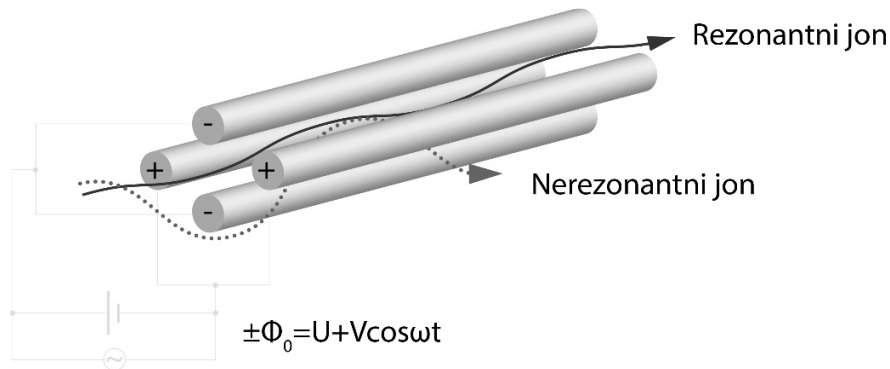
gde su Tr – odgovarajući transmisioni koeficijenti za primarne jone na masi m/z 21 i protonizovani molekul IOJ. Konstantan odnos izotopa kiseonika ¹⁸O i ¹⁶O u vodi od oko 1:500 omogućava da se detekcija primarnih jona vrši na masi m/z 21 (H₃¹⁸O⁺) zbog rasterećenja detektora.

4.4.4 Detekcioni sistem

Detekcioni sistem uređaja sastoji se od kvadrupolnog masenog analizatora (*Pfeiffer Vacuum* QMA 400), sekundarnog elektronskog multiplikatora (*Pfeiffer Vacuum* SEV-217) i odgovarajuće brojačke elektronike (*Pfeiffer Vacuum* CP 400). Joni, koje kroz drift cev sprovodi električno polje, uvode se u detekcionu komoru kroz pretkomoru u kojoj je ostvaren nizak pritisak.

4.4.4.1 Kvadrupol maseni analizator

Kvadrupol maseni analizator sastoji se od četiri paralelne elektrode – pola (slika 4.4.4.1).



Slika 4.4.4.1. Kvadrupol maseni analizator

Separacija masa zasnovana je na dostizanju stabilne trajektorije jona određenog odnosa masa/naelektrisanje u hiperboličnom elektrostatičkom polju. Na jedan par naspramno postavljenih elektroda dovodi se napon koji se sastoji od jednosmerne (DC) i radiofrekventne (RF) komponente. Na drugi par polova dovodi se DC napon suprotnog polariteta i RF napon sa faznim pomerajem od 180° . Potencijal Φ_0 primenjen na suprotne parove dat je sa:

$$\pm\Phi_0 = U + V\cos\omega t$$

gde je U – DC napon, a $V\cos\omega t$ – vremenski zavisani RF napon, V – amplituda, a ω – frekvenca.

Za date vrednosti U , V i ω samo određeni (rezonantni) joni imaju stabilne putanje, dok ostali imaju velike amplitude u ravni normalnoj na osu kvadrupola, izlaze iz kvadrupola i ne dolaze do detektora. Jednačina kretanja jednostruko naelektrisane čestice može se izraziti *Mathieu*-ovom jednačinom (March, 1997):

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} + [a_u - 2q_u \cos(2\xi)]u = 0$$

gde u – predstavlja koordinatu x , y ili z , $\xi = \omega t/2$, dok su a_u i q_u – parametri dati sa:

$$a_u = \frac{4qU}{\omega^2 r_0^2 m}, \quad q_u = \frac{2qV}{\omega^2 r_0^2 m}$$

u kojima q – predstavlja naelektrisanje ($q=1$), a r_0 – rastojanje od centra kvadrupola.

Dva osnovna kriterijuma koja određuju rad kvadrupola jesu opseg masa i rezolucija (Ellis i Mayhew, 2013). Oba parametra mogu se izračunati pod pretpostavkom da je primenjeno električno polje homogeno, kao i da je najveća masa jona koji prolazi:

$$m_{max} = \frac{7 \cdot 10^6 V}{v^2 r_0^2}$$

gde je $\omega = 2\pi v$. Za uobičajene vrednosti $V = 2$ kV, $r_0 = 3$ mm i $v = 1$ MHz, dobija se $m_{max} = 1560$.

S druge strane, za idealni kvadrupol rezolucija masa data je sa:

$$\Delta m = \frac{4 \cdot 10^9 qV_z}{v^2 L^2}$$

gde je qV_z – kinetička energija jona duž ose kvadrupola, a L – dužina kvadrupola. Za uobičajene vrednosti $qV_z = 5$ eV i $L = 15$ cm, dobija se rezolucija $\Delta m = 0,89$ Da.

Iako veća RF frekvenca, koja dovodi do smanjenja maksimalne mase koja prolazi, ili duži kvadrupol, koji uvodi značajne nehomogenosti električnog polja, mogu poboljšati rezoluciju do 0,1 Da, većina kvadrupola radi u režimu niske rezolucije, nešto više od 1 Da.

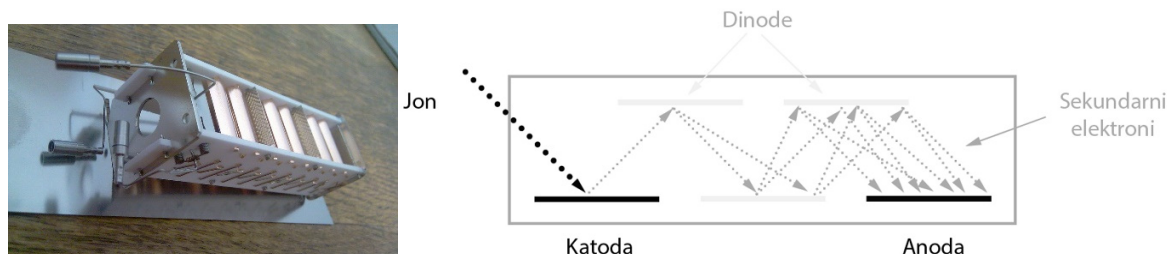
Na izlasku iz kvadrupola joni prolaze kroz sistem elektrostatičkih sočiva koja ih skreću prema detektoru – sekundarnom elektronskom multiplikatoru.

4.4.4.2 Sekundarni elektronski multiplikator

Sekundarni elektronski multiplikator (*Secondary Electron Multiplier* – SEM) je detektor u kome je iskorišćen fenomen sekundarne emisije elektrona sa površine čvrstih tela pri njihovom bombardovanju snopom elektrona. Sastoji se od katode, dinoda i anode, slika 4.4.4.2, čije su karakteristike date u tabeli 4.4.4.1. Karakterišu ga veoma nizak nivo šuma i visoka osetljivost.

Udarom jona u katodu dolazi do izbijanja elektrona u procesu sekundarne emisije. Pošto je dobijena struja elektrona mala, potrebno pojačanje ostvaruje se nizom dinoda na pozitivnom potencijalu, koje ubrzavaju i fokusiraju postojeće, ali i izbijaju nove sekundarne elektrone. Ovaj proces nastavlja se na svakoj dinodi, pa se u zavisnosti od njihovog broja i primenjenog napona, na poslednjoj dobija 10^5 do 10^7 elektrona po svakom upadnom jonu. Elektroni sa poslednje dinode se kolektuju na anodi, gde se signal može meriti. Pojačanje sekundarnog elektronskog multiplikatora nalazi se u opsegu od 10^4 do 10^8 . Za odbroje značajno veće od 10^6 cps detektor postaje nelinearan. Zbog velikog gubitka energije sekundarnih elektrona na putu od mesta stvaranja do površine u sudarima sa velikim brojem slobodnih elektrona, metali imaju mali koeficijent sekundarne emisije, pa je površina dinoda prekrivena materijalima sa velikim presekom za sekundarnu emisiju (BeO, MgO, GaP ili GaAsP).

Za radnu tačku detektora, kada je najveći broj impulsa iznad praga, bira se napon pri kome nije došlo do porasta odbroja koji je veći od 20% na masama m/z 21 i m/z 69.



Slika 4.4.4.2. Sekundarni elektronski multiplikator

Tabela 4.4.4.1. Osnovne karakteristike sekundarnog elektronskog multiplikatora

Balzars SEV 217

| Karakteristika | |
|--|--------------------|
| Pojačanje | $> 10^8$ na 3,5 kV |
| Radni napon | 1 ... 3,5 kV |
| Broj elektroda | 17 |
| Razdelnik napona | 18 M Ω |
| Maksimalna prihvatljiva izlazna struja | 10^{-5} A |
| Maksimalna temperatura | 400 °C |
| Materijal dinoda | Cu - Be |

4.4.5 Kalibracija uređaja PTR-MS

Određivanje apsolutnih vrednosti koncentracija IOJ predstavlja jedan od osnovnih ciljeva primene uređaja PTR-MS i može se izvršiti ukoliko su koeficijenti proton transfer reakcija određeni bilo teorijski, bilo eksperimentalno. U slučaju teorijskog izračunavanja nameću se problemi koje prouzrokuju primenjene aproksimacije, dok eksperimentalno određene vrednosti mogu imati značajno velike greške (do 50%). U uređaju PTR-MS do jon-molekulskih reakcija dolazi pri povišenoj temperaturi koja se može utvrditi, ali njen uticaj na efektivne koeficijente brzine interakcije u drift cevi nije jednostavno analizirati. Greške nastaju i u određivanju vremena boravka jona u drift cevi, kao i u određivanju zavisnosti transmisije od odnosa masa/naelektrisanje. Teorijsko izračunavanje pretpostavlja i da su pokretljivosti jona za pojedina jedinjenja iste, što svakako nije slučaj, a greška koju uvodi ova aproksimacija može biti i do 20%. S druge strane, za najveći broj primena uređaja PTR-MS nije moguće naći odgovarajuće gasne standarde pomoću kojih se može izvršiti kalibracija za veliki opseg jedinjenja, dok dizajn i realizacija sistema za kalibraciju mogu predstavljati izazov.

Pošto je odbroj, broj detektovanih protonizovanih molekula u jedinici vremena, $I(RH^+)$ i primarnih jona $I(H_3O^+)$ linearno proporcionalan njihovim koncentracijama, koncentracija molekula IOJ na osnovu jednačine 4.4.3.13 može se napisati kao:

$$[R] = \frac{1}{k\Delta t} \frac{I(RH^+)}{T(RH^+)} \left(\frac{I(H_3O^+)}{T(H_3O^+)} \right)^{-1}$$

gde su $T(RH^+)$ i $T(H_3O^+)$ – transmisioni koeficijenti odgovarajućih jona određeni efikasnošću ekstrakcije iz drift cevi u detekcioni sistem i efikasnošću sekundarnog elektronskog multiplikatora. Zbog rasejanja koje nastaje prilikom ekstrakcije jona iz drift cevi u detekcioni sistem (koje je izraženije kod lakih jona), zbog manje brzine i bolje selektivnosti težih u kvadrupolu, kao i zbog veće brzine i bolje detekcije lakih jona sekundarnim elektronskim multiplikatorom, eksperimentalno se može utvrditi transmisiona kriva. Pored toga što zavisi od mase jona, transmisiona kriva menja se u vremenu sa promenom mernih uslova (de Gouw et al., 2003).

Uzimanjem u razmatranje procesa fragmentacije i klasterizacije, prethodna jednačina može se napisati kao:

$$\begin{aligned} [R] &= \frac{1}{k\Delta t} \frac{I(RH^+)}{F(RH^+)T(RH^+)} \left(\frac{I(H_3O^+)}{T(H_3O^+)} + \frac{I(H_3O^+H_2O)}{T(H_3O^+H_2O)} \right)^{-1} = \\ &= \frac{1}{k\Delta t} \frac{I(RH^+)}{F(RH^+)T(RH^+)} \left(\frac{I(H_3O^+)}{T(H_3O^+)} + \frac{I(H_3O^+H_2O)}{\alpha T(H_3O^+)} \right)^{-1} = \\ &= \frac{1}{k\Delta t} \frac{T(H_3O^+)}{F(RH^+)T(RH^+)} \frac{I(RH^+)}{I(H_3O^+) + \alpha^{-1}I(H_3O^+H_2O)} \end{aligned}$$

gde $F(RH^+)$ – predstavlja odnos fragmenata prema ukupnom broju jona, a $\alpha = T(H_3O^+H_2O)/T(H_3O^+)$ – odnos transmisionih koeficijenata prvog klastera i primarnih jona.

Pošto je određivanje apsolutnih transmisionih koeficijenata veoma zahtevno, kalibracija uređaja PTR-MS je urađena na osnovu iterativne metode predložene od strane Taipale i koautora (2008) u kojoj se polazi od vrednosti parametra $\alpha=1$, do one koja je jednaka vrednosti određene na osnovu transmisiona krive.

Oduzimanjem nivoa instrumentalnog šuma, koji se određuje merenjem koncentracija gasa bez IOJ, za koncentraciju jedinjenja R dobija se:

$$[R] = \frac{1}{k\Delta t} \frac{T(H_3O^+)}{F(RH^+)T(RH^+)} \left[\frac{I(RH^+)}{I(H_3O^+) + \alpha^{-1}I(H_3O^+H_2O)} - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{I(RH^+)_{zero,i}}{I(H_3O^+)_{zero,i} + \alpha^{-1}I(H_3O^+H_2O)_{zero,i}} \left(\frac{p_{drift,zero,i}}{p_{drift}} \right)^{-1} \right]$$

gde se oznaka „zero“ odnosi na merenja šuma.

Zbog promenljivih uslova merenja, uvođenjem normalizovanog signala:

$$\begin{aligned} I(RH^+)_{norm} &= I(RH^+) \left(\frac{I(H_3O^+) + \alpha^{-1}I(H_3O^+H_2O)}{I_{norm}} \right)^{-1} \left(\frac{p_{drift}}{p_{norm}} \right)^{-1} \\ &- \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I(RH^+)_{zero,i} \left(\frac{I(H_3O^+)_{zero,i} + \alpha^{-1}I(H_3O^+H_2O)_{zero,i}}{I_{norm}} \right)^{-1} \left(\frac{p_{drift,zero,i}}{p_{norm}} \right)^{-1} \end{aligned}$$

gde je $I_{norm}=10^6$, $p_{norm}=2$ hPa, a jedinica kojom se predstavlja signal – normalizovan odbroj [ncps], koncentracija jedinjenja R može se prikazati kao:

$$[R] = \frac{1}{k\Delta t} \frac{T(H_3O^+)}{F(RH^+)T(RH^+)} \frac{p_{drift}}{I_{norm}p_{norm}} I(RH^+)_{norm}$$

Ako je Δt dato jednačinom 4.4.3.14, koncentracija se može predstaviti u jedinicama ppb kao:

$$[R]_{ppb} = 10^9 \frac{[R]}{N} = 10^9 \frac{p_{drift}}{I_{norm}p_{norm}} \frac{\mu_0 N_0}{kL} \frac{E}{N^2} \frac{T(H_3O^+)}{F(RH^+)T(RH^+)} I(RH^+)_{norm}$$

Na osnovu ove jednačine definiše se i normalizovana osetljivost metode kao:

$$S_{norm} = \frac{I(RH^+)_{norm}}{[R]_{ppb}} = 10^{-9} \frac{I_{norm}p_{norm}}{p_{drift}} \frac{kL}{\mu_0 N_0} \frac{E}{N^2} \frac{F(RH^+)T(RH^+)}{T(H_3O^+)}$$

na osnovu koje se određuje relativna transmisiona kriva:

$$T(RH^+)_{rel} = \frac{T(RH^+)}{T(H_3O^+)} = 10^9 \frac{p_{drift}}{I_{norm}p_{norm}} \frac{\mu_0 N_0}{kL} \frac{E}{N^2} S_{norm}$$

Za izračunavanje se koriste vrednosti $\mu_0=2,8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $L=9,2 \text{ cm}$, $N_0 = N_{Ap0}/(RT_0)$ – broj molekula gasa pri standardnim uslovima ($p_0=1013,25 \text{ hPa}$, $T_0=273,15 \text{ K}$), $E=U_{drift}/L$ i $N=N_{Apdrift}/(RT_{drift})$, gde

4. Metode uzorkovanja i merenja

je N_A – Avogadrov broj, R – univerzalna gasna konstanta, dok su koeficijenti brzine reakcija dati u tabeli 4.4.5.1.

Tabela 4.4.5.1. Konstante jon-molekulskih reakcija (k) transfera protona sa H_3O^+ na molekule IOJ [$10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$], afinitet prema protonu [kcal mol^{-1}], polarizabilnost (α) [10^{-24} cm^3] i stalni dipolni moment (μ_D) [D] (Zhao i Zhang, 2004)

| Vrsta jedinjenja | Jedinjenje | Hemijska formula | Afinitet prema protonu | α | μ_D | k |
|------------------|-------------------|------------------|------------------------|----------|---------|------|
| Ugljovodonici | Izopren | C_5H_8 | 197,5 | 10,22 | 0,250 | 1,94 |
| | Benzen | C_6H_6 | 179,3 | 10,78 | 0,000 | 1,97 |
| | Toluen | C_7H_8 | 187,4 | 12,90 | 0,343 | 2,12 |
| | Stiren | C_8H_8 | 200,6 | 15,86 | 0,186 | 2,33 |
| | Etilbenzen | C_8H_{10} | 188,3 | 14,85 | 0,297 | 2,25 |
| | m-Ksilen | C_8H_{10} | | 15,03 | 0,271 | 2,26 |
| | o-Ksilen | C_8H_{10} | 214,8 | 14,99 | 0,582 | 2,32 |
| | p-Ksilen | C_8H_{10} | 189,9 | 15,08 | 0,081 | 2,27 |
| Oksidovana IOJ | Formaldehid | CH_2O | 170,4 | 2,41 | 2,183 | 2,92 |
| | Metanol | CH_4O | 180,3 | 2,67 | 1,662 | 2,33 |
| | Acetaldehid | C_2H_4O | 183,7 | 4,30 | 2,648 | 3,36 |
| | Sirćetna kiselina | $C_2H_4O_2$ | 187,3 | 4,80 | 1,605 | 2,27 |
| | Etanol | C_2H_6O | 185,6 | 4,53 | 1,529 | 2,26 |
| | Furan | C_4H_4O | 192,0 | 7,21 | 0,630 | 1,78 |
| | Metakrolein | C_4H_6O | 193,3 | 8,41 | 2,800 | 3,55 |
| | Metil vinil keton | C_4H_6O | 199,5 | 8,19 | 3,110 | 3,83 |
| | Izobutanal | C_4H_8O | 190,6 | 7,97 | 2,616 | 3,35 |
| | Metil etil keton | C_4H_8O | 197,7 | 7,90 | 2,764 | 3,48 |
| | 1,3-Dioxane | $C_4H_8O_2$ | 197,3 | 8,33 | 1,984 | 2,77 |
| | 1-Butanol | $C_4H_{10}O$ | 188,6 | 8,22 | 1,563 | 2,47 |
| | Fenol | C_6H_6O | 195,3 | 11,73 | 1,335 | 2,52 |
| | Heksanal | $C_6H_{12}O$ | | 11,78 | 2,942 | 3,74 |
| | Heksanol | $C_6H_{14}O$ | | 12,04 | 1,449 | 2,60 |
| Benzaldehid | C_7H_6O | 199,3 | 14,06 | 3,282 | 4,12 | |
| Ostala IOJ | Acetonitril | C_2H_3N | 186,2 | 4,29 | 3,828 | 4,74 |
| | Dimetil sulfid | C_2H_6S | 198,6 | 6,80 | 1,718 | 2,53 |

Pošto se kalibracija vrši na osnovu koncentracija malog broja IOJ, transmisiona kriva u opsegu protonizovanih masa od $m/19$ do m/z 170 dobija se interpolacijom izračunatih vrednosti Hermitovom funkcijom na osnovu šest empirijskih parametara. Prvi parametar predstavlja

maksimum relativne transmisione krive jednak srednjoj vrednosti dva najveća relativna transmisiona koeficijenta. Drugi parametar određen je medijanom relativnih transmisionih koeficijenata masa manjih od mase na kojoj se pojavljuje maksimum relativne transmisione krive, a treći medijanom masa većih od nje. Četvrti parametar odgovara masi m/z 129 i iznosi 70% izračunatog relativnog transmisionog koeficijenta za m/z 107, dok peti odgovara masi m/z 170 i iznosi 40% relativnog transmisionog koeficijenta za m/z 107. Šesti parametar proističe iz definicije relativnog transmisionog koeficijenta: relativni transmisioni koeficijent mase m/z 19 jednak je 1.

Kada je određena relativna transmisiona kriva, koncentracije IOJ mogu se izračunati kao:

$$[R]_{ppb} = 10^9 \frac{p_{drift}}{I_{norm} p_{norm}} \frac{\mu_0 N_0}{kL} \frac{E}{N^2} \sum_{i=1}^m \frac{I(M_i)_{norm}}{T(M_i)_{rel}}$$

gde je $m-1$ – broj potencijalnih fragmenata. Za jedinjenja koja nisu prisutna u referentnoj gasnoj smeši, fragmentacija se uzima u račun kao suma koncentracija svih dominantnih produkata.

Granica detekcije može se izračunati kao:

$$GD = 2\sigma_{zero}$$

gde faktor 2 – predstavlja interval poverenja od 95%, a σ_{zero} – standardnu devijaciju šuma (Karl et al., 2003). Određuju je osetljivost, odnos signal/šum koji zavisi od vremena integracije i instrumentalni šum (Hayward et al., 2002).

Tačnost izračunatih koncentracija i osetljivosti zavisi od nesigurnosti koje potiču od koeficijenta brzine reakcije (20%) (Hansel et al., 1995, 1999), vremena reakcije (do 10% sa porastom vlažnosti) (Keck et al., 2007) i efikasnosti detekcije (20%). Preciznost takođe zavisi od vrste interakcija IOJ sa klasterima vode. Pri standardnim uslovima korišćenja uređaja PTR-MS očekivana greška izračunatih koncentracija i osetljivosti iznosi oko 30%. Osetljivost merenja može se poboljšati povećanjem odbroja H_3O^+ , vremena reakcije i optimizacijom detekcionog sistema.

S druge strane, za fiksni odnos E/N , pri kome je odnos fragmentacije i klasterizacije konstantan, vreme reakcije je konstantno, pa osetljivost linearno zavisi od pritiska. Iz tog razloga nesigurnosti koje se dobijaju kalibracijom uređaja potiču od gasnog standarda koji se koristi i instrumentalnog šuma i moguće ih je nesigurnost svesti na 15 do 20%.

5 Metode korišćene za analizu rezultata

Kompleksna interakcija zagađujućih materija u podjednako kompleksnim meteorološkim uslovima urbane sredine zahteva utvrđivanje međuzavisnosti između izmerenih veličina primenom velikog broja analitičkih metoda, ali i njihovim međusobnim kombinovanjem radi formiranja što je moguće šire slike o zagađenju u određenoj oblasti. U nastavku teksta opisane su najvažnije metode korišćene u disertaciji.

5.1 Receptorski modeli

Identifikacija izvora emisije predstavlja jedan od najvažnijih koraka u razumevanju porekla i nivoa atmosferskog zagađenja. Kada su izvori jednom utvrđeni (njihov broj, tip, sastav, doprinos, dinamika, raspodela, itd.), može se pristupiti osmišljavanju standarda i zakonskih akata koji će regulisati nivo emisija i time poboljšati kvalitet vazduha i umanjiti uticaj značajnih izvora na životnu sredinu i zdravlje ljudi. Vezu između izvora emisije i izmerenih koncentracija zagađujućih materija na nekom mestu moguće je utvrditi primenom različitih disperzionih i receptorskih modela. Osnovni problem u primeni disperzionih modela leži u činjenici da niti su poznati svi izvori čiji je uticaj na merno mesto značajan, niti je intenzitet emisije potkrepljen adekvatnom bazom podataka. S druge strane, receptorski modeli zahtevaju različite nivoe informacija o samim izvorima, od potpunog poznavanja (*Chemical Mass Balance – CMB*), do delimičnog, uz poznavanje karakterističnih indikatora – trasera (*Principal Component Analysis – PCA*, *Unmix*, *Positive Matrix Factorization – PMF*).

Receptorski modeli daju rešenje problema linearne smeše nereaktivnih hemijskih vrsta za koje važi zakon održanja mase. Za izmerene koncentracije m vrsta u n uzoraka na mestu receptora, zakon održanja mase može se predstaviti kao:

$$C_{ij} = \sum_{k=1}^N a_{ik} S_{kj}, i = 1, \dots, m; j = 1, \dots, n$$

gde je C_{ij} – koncentracija i -te vrste u uzorku j , a_{ik} – udeo i -te vrste u sastavu izvora k , S_{kj} – ukupna masa iz izvora k u uzorku j , a N – ukupan broj izvora.

Iako jedinstveno rešenje ove jednačine ne postoji, čak i uz ograničenja da negativan sastav ili doprinos izvora nije moguć, postoje načini za određivanje najverovatnijeg broja izvora, njihovog sastava i doprinosa ukupnoj smeši.

5.1.1 Unmix

Svako merenje m vrsta moguće je predstaviti u m -dimenzionom prostoru tačkom čije su koordinate određene koncentracijama vrsta. Ako postoji N izvora, prostor podataka moguće je redukovati na $N-1$ -dimenzioni pod pretpostavkom da za svaki izvor postoji po neka tačka (ivična tačka) u kojoj je njegov doprinos zanemarljiv u odnosu na preostale izvore. Fitovanjem hiperpovrši (ivice) kroz ivične tačke dobija se skup podataka u kojima određeni izvor nije zastupljen (Henry, 1997). Za N izvora tada postoji $N-1$ hiperpovrši koje se seku u tački koja sadrži samo jedan izvor i reprezentuje njegov sastav. Ako se koncentracije predstavljaju matricom $C_{n \times m}$, na osnovu teoreme o dekompoziciji matrice po singularnim vrednostima:

$$C = UDV^T$$

gde je $D_{n \times m}$ – nenegativna dijagonalna matrica čiji su elementi singularne vrednosti, tj. kvadratni koreni svojstvenih vrednosti matrice CC^T , a $U_{n \times n}$ i $V_{m \times m}$ – ortogonalne matrice, moguće je redukovati dimenziju prostora sa m na N .

Broj izvora procenjuje se upotrebom algoritma NUMFACT (Henry et al., 1999) koji analizom projekcija svojstvenih vektora na prostor originalnih podataka i zadržavanjem samo onih kod kojih je odnos signal/šum veći od 2, za određeno N daje:

$$C = U_N D_N V_N^T + \varepsilon$$

gde su dimenzije matrica U_N , D_N i V_N^T redom $n \times N$, $N \times N$ i $m \times N$, a ε – greška koja nastaje usled smanjenja broja dimenzija.

Poređenjem sa zakonom održanja mase dobija se:

$$C = SA^T + \varepsilon$$

gde je $S_{n \times N}$ – matrica doprinosa, a $A_{m \times N}$ – matrica sastava.

Određivanje relevantnih ivica svodi se na nalaženje hiperpovrši paralelne ivici, koja prolazi kroz koordinatni početak, i rastojanja definisanog sa:

$$\delta = d_0 + U + G$$

gde je d_0 – rastojanje između ivice i hiperpovrši, U – parametar koji opisuje raspodelu tačaka u okolini ivice, a G – parametar koji opisuje greške u određivanju položaja tačaka. Nakon definisanja ivica, vrši se rekonstrukcija matrica doprinosa i sastava pojedinačnih izvora.

Za analizu rezultata u disertaciji korišćen je softver US EPA Unmix 6.0 (Norris et al., 2007).

5.1.2 Pozitivna faktorizacija matrice

Pozitivna faktorizacija (dekompozicija) matrice (*Positive Matrix Factorization* – PMF) opšti problem receptorskih modela rešava primenom metode najmanjih kvadrata uz određena ograničenja. Zajednički doprinos N izvora odgovara izmerenim koncentracijama:

$$C_{ij} = \sum_{k=1}^N g_{ik} f_{kj} + e_{ij}, \quad i = 1, \dots, n; j = 1, \dots, m$$

gde je C_{ij} – koncentracija na mestu receptora j -te vrste u uzorku i , g_{ki} – doprinos k -tog izvora u uzorku i , f_{kj} – udeo j -te vrste u sastavu izvora k , e_{ij} – ostatak j -te vrste u uzorku i .

Model vrši otežinjavanje pojedinačnih tačaka na osnovu grešaka merenja, kao i minimiziranje funkcije Q :

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{C_{ij} - \sum_{k=1}^N g_{ik} f_{kj}}{\varepsilon_{ij}} \right)^2$$

uz ograničenje da dobijeni doprinosi i sastav profila moraju biti pozitivne veličine, gde je ε_{ij} – greška u određivanju koncentracije vrste j u uzorku i . Uračunavanjem grešaka pojedinačnih

merenja i iterativnim procesom otežinjavanja, uticaj nereprezentativnih podataka moguće je svesti na minimum, kada je:

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N \left(\frac{e_{ij}}{h_{ij}\varepsilon_{ij}} \right)^2$$

gde je

$$h_{ij}^2 = \begin{cases} 1, & |e_{ij}/\varepsilon_{ij}| \leq \alpha \\ \frac{|e_{ij}|}{\alpha}, & |e_{ij}/\varepsilon_{ij}| > \alpha \end{cases}$$

a α – granična vrednost koja definiše nereprezentativne podatke. Ovakav pristup od posebne je važnosti prilikom tretiranja nedostajućih podataka ili onih čije su vrednosti ispod granice detekcije.

Za analizu rezultata u disertaciji korišćen je softver US EPA PMF 3.0 (Norris et al., 2008).

5.1.3 Procena grešaka

Procena grešaka modela Unmix i PMF vrši se metodom intenzivne petlje (*bootstrap*) koja se zasniva na velikom broju izvršavanja modela uz izmenjen set originalnih podataka, dobijen uzorkovanjem sa ponavljanjem. Na taj način sprečava se uticaj autokorelacije između originalnih podataka i dobija informacija o stabilnosti i varijaciji osnovnog rešenja. U disertaciji je korišćeno 100 ponovljenih izvršavanja modela, uz minimalnu korelaciju između faktora dobijenih na osnovu originalnih i izmenjenih podataka $r = 0,6$.

5.2 Paketi statističkog softvera R

Za sveobuhvatnu analizu podataka u disertaciji korišćeni su i adaptirani različiti paketi statističkog softvera R od kojih su najvažniji „*openair*“, „*baseline*“ i „*lomb*“.

5.2.1 *Openair*

Paket „*openair*“ sadrži niz funkcija veoma korisnih za analizu koncentracija zagađujućih materija, meteoroloških parametara i njihove međusobne veze. Tumačenje rezultata može dati dublji uvid u procese koje dovode do izmerenih nivoa, ukazati na raznovrsnost, dinamiku i prostornu raspodelu izvora emisije, kao i upotpuniti celokupnu sliku o zagađenju.

5.2.1.1 Zavisnost promenljivih od pravca i brzine vetra

Zavisnost koncentracija od pravca i brzine vetra predstavljena u polarnom sistemu, sa bojom koja odgovara nivou koncentracija, veoma efikasno ukazuje na potencijalne izvore emisije u relativnoj blizini mernog mesta. Pre svega, svi podaci podeljeni su u binove, a za svaki bin izračunata je srednja koncentracija. Ovaj postupak nije neophodan, ali dovodi do efektivne redukcije broja podataka bez uticaja na rezultat. U slučaju analize višemesečnih ili višegodišnjih podataka, nužno dolazi do značajnih, slučajnih odstupanja izmerenih vrednosti pravca vetra, pa je usrednjavanje poželjno, pošto bi dobijene slike bile nepotrebno difuzne.

Komponente brzine vetra računaju se na uobičajen način kao:

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

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

Funkcija koristi fleksibilan okvir za fitovanje površine dat u *Generalized Additive Model* (GAM) (Wood, 2006), naročito pogodan za analizu nelinearnih veza između podataka. Tada je koncentracija data sa:

$$\sqrt{C_i} = s(u, v) + e_i$$

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

5.2.1.2 Polarna klaster analiza

Polarna klaster analiza predstavlja metodu određivanja grupa sličnih elemenata metodom k -srednjih vrednosti. Slučajno odabranih k tačaka predstavlja inicijalnu grupu centroida, dok se ostale tačke pridružuju sebi najbližem. Kada je proces završen, kada su pridružene sve tačke, pozicija centroida ponovo se izračunava biranjem novih k tačaka. Ovaj proces se ponavlja sve dok ne prestane pomeranje centroida, kada je došlo do optimalnog razdvajanja podataka u klastere, čiji elementi imaju manje međusobno rastojanje od međusobnog rastojanja između klastera.

Rastojanje u Euklidovom sistemu definisano je kao:

$$d_{xy} = \left(\sum_{j=1}^J (x_j - y_j)^2 \right)^{1/2}$$

gde je J – dimenzija vektora, koja se u trodimenzionalnom slučaju u i v komponenti vetra i koncentracije računa kao standardizovana:

$$x_j = \left(\frac{x_j - \bar{x}}{\sigma_x} \right)^2$$

pošto se radi o promenljivama različitih vrsta i vrednosti.

5.2.1.3 Funkcija uslovne verovatnoće

Funkcija uslovne verovatnoće (*Conditional Probability Function* – CPF) koristi se za identifikaciju potencijalnih izvora u relativnoj blizini mernog mesta, kao i njihovu karakterizaciju. Njena vrednost definiše se kao:

$$CPF = \frac{m_\theta}{n_\theta}$$

gde je m_θ – broj podataka u sektoru pravca vetra θ većih od unapred definisane vrednosti koncentracije, a n_θ – ukupan broj podataka koji pripada istom sektoru koji daje verovatnoću doprinosa određenih koncentracija iz datog pravca. Na CPF može se primeniti princip predstavljanja u zavisnosti od pravca i brzine vetra u polarnom sistemu, kada se govori o *Conditional Bivariate Probability Function* – CBPF:

$$CBPF = \frac{m_{\theta,j}}{n_{\theta,j}}$$

gde se m i n – odnose na sektor θ i opseg brzina vetra j .

Variranjem kriterijuma za odabir koncentracije moguće je utvrditi lokacije i verovatnoće sa kojima izvori emisije manjeg i umerenog intenziteta učestvuju u izmerenim vrednostima, koji bi inače bili ekranirani jakim izvorima.

5.2.1.4 Trend analiza

Utvrđivanje trendova kretanja koncentracija zagađujućih materija predstavlja jedan od najvažnijih zadataka koji se mogu preduzeti. Dobijene informacije mogu služiti kako za formiranje jednostavne slike o promeni koncentracija tokom dužih perioda, tako i za detaljnu, statističku procenu značaja trenda. U disertaciji je korišćen *Theil-Sen* metod koji računa medijanu svih nagiba određenih za ceo set od n parova (x,y) podataka i daje precizan nivo poverenja bez obzira na tip

raspodele. Normalna raspodela podataka podrazumeva njihovu nezavisnost, što je svakako veoma retka pojava kada je u pitanju zagađenje vazduha, pošto su izmerene koncentracije međusobno povezane, odnosno korelisane. S druge strane, za analizu trendova na višegodišnjem nivou, neophodno je ukloniti fenomene koji potiču od sezonskih ciklusa procesom desezonalizacije. Za fitovanje trenda u ovom paketu primenjuje se GAM model.

5.2.1.5 Statistički testovi

U cilju poređenja rezultata receptorskih modela, izvršena je njihova evaluacija korišćenjem standardnih statističkih testova:

- udeo predikcija u opsegu faktora dva (*Fraction of Predictions Within a Factor or Two - FAC2*) koji pokazuje da li se odnos modeliranih vrednosti razlikuje do na faktor 2:

$$0,5 \leq \frac{M_i^{(1)}}{M_i^{(2)}} \leq 2$$

- normalizovana srednja sistemska greška (*Normalized Mean Bias – NMB*) koji pokazuje da li jedan model potcenjuje ili precenjuje modelirane vrednosti drugog:

$$NMB = \frac{\sum_i (M_i^{(1)} - M_i^{(2)})}{\sum_i M_i^{(2)}}$$

- srednja kvadratna greška (*Root Mean Squared Error – RMSE*) koja opisuje međusobno rastojanje modeliranih vrednosti:

$$RMSE = \left(\frac{\sum_{i=1}^n (M_i^{(1)} - M_i^{(2)})^2}{n} \right)^{1/2}$$

- Pirsonov koeficijent korelacije (r) koji daje meru linearne zavisnosti između modela:

$$r = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \left(\frac{M_i^{(1)} - \overline{M^{(1)}}}{\sigma_{M^{(1)}}} \right) \left(\frac{M_i^{(2)} - \overline{M^{(2)}}}{\sigma_{M^{(2)}}} \right)$$

gde je σ_M – odgovarajuća standardna devijacija.

- koeficijent efikasnosti (*Coefficient of Efficiency* – COE) (Legates i McCabe, 2013) gde vrednost 1 odgovara savršenom slaganju

$$COE = 1 - \frac{\sum_i |M_i^{(1)} - M_i^{(2)}|}{\sum_i |M_i^{(2)} - \overline{M^{(2)}}|}$$

- indeks slaganja (*Index of Agreement* - IOA) koji daje meru greške:

$$IOA = 1 - \frac{\sum_i (M_i^{(1)} - M_i^{(2)})^2}{\sum_i (|M_i^{(1)} - \overline{M^{(2)}}| + |M_i^{(2)} - \overline{M^{(2)}}|)^2}$$

U jednačinama $M_i^{(1)}$ i $M_i^{(2)}$ – predstavljaju modelirane vrednosti doprinosa dva receptorska modela.

S druge strane, odnos između modeliranih doprinosa dva modela može se prikazati grafički pomoću Tejlorovih dijagrama (Taylor, 2001). Mera sličnosti je kvantifikovana na osnovu korelacije, centriranog srednjeg kvadratnog odstupanja (RMSE) i amplitude varijacija koju predstavlja standardna devijacija.

5.2.2 Ispitivanje periodičnosti

Lomb-Scargle metod predstavlja veoma efikasan metod za utvrđivanje čak i veoma slabo uočljive periodičnosti u slučaju vremenskih serija sa jednakim ili nejednakim intervalom uzorkovanja, što je veoma čest slučaj u analizi zagađujućih materija i, za njih, relevantnih parametara. Diskretan skup podataka (D) aproksimiran je otežinjenom (x) sumom sinusoida (predstavljenom matricom A) progresivno određivanih frekvenci korišćenjem standardne linearne regresije ili metode najmanjih kvadrata:

$$D = Ax$$

gde je broj sinusoida manji ili jednak broju podataka, dok se izbor frekvenci vrši na taj način da se skup ostataka minimizira. Dakle, postupak se svodi na minimiziranje sume kvadratnih odstupanja koja aproksimira D , traženjem odgovarajućeg težinskog vektora x :

$$x = (A^T A)^{-1} A^T D$$

Umesto da se direktno koristi skalarni proizvod podataka i sinusoida, prvo se nalazi fazni pomeraj, tj. vreme τ za koje bi par sinusoida bio ortogonalan u trenutku pojavljivanja uzorka t_j :

$$tg2\omega\tau = \frac{\sum_j \sin 2\omega t_j}{\sum_j \cos 2\omega t_j}$$

a zatim i periodogram na frekvenci ω :

$$P_x(\omega) = \frac{1}{2} \left(\frac{[\sum_j (X_j - \bar{X}) \cos \omega(t_j - \tau)]^2}{\sum_j \cos^2 \omega(t_j - \tau)} + \frac{[\sum_j (X_j - \bar{X}) \sin \omega(t_j - \tau)]^2}{\sum_j \sin^2 \omega(t_j - \tau)} \right)$$

Imenilac ovog izraza, praktično jednak standardnoj varijansi, omogućava određivanje statističkog značaja svakog pika periodograma. Maksimum $P_x(\omega)$ pojavljuje se za onaj period za koji je suma kvadratnih odstupanja najmanja.

U disertaciji spektralna analiza rađena je korišćenjem paketa „lomb“ (Ruf, 2009) statističkog softvera R.

5.3 HYSPLIT model

HYSPLIT (*HYbrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model*), razvijen u saradnji NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Agency*) Air Resource Laboratory i Australia's Bureau of Meteorology, predstavlja sistem za izračunavanje atmosferskih trajektorija, kompleksnih disperzija i depozicija, kao i za simulaciju, u kome se advekcija i difuzija računaju praćenjem transporta delića vazduha u Lagranževom sistemu, dok se koncentracije zagađujućih materija računaju u Ojlerovom sistemu (fiksna mreža) (Draxler i Rolph, 2011).

5.3.1 Računanje trajektorija vazdušnih masa

Trajektorije kretanja vazdušnih masa sastavljene su od krajnjih tačaka (*endpoints*) koje određuju položaj delića vazduha (geografska širina i dužina) u svakom trenutku. Pozicija delića računa se na osnovu inicijalne pozicije (\mathbf{P} , podebljane veličine odnose se na vektore) i prve pretpostavljene (\mathbf{P}') dobijene na osnovu polja brzine vetra (\mathbf{U}):

$$\mathbf{P}(t + dt) = \mathbf{P}(t) + 0,5[\mathbf{U}(\mathbf{P}(t)) + \mathbf{U}(\mathbf{P}'(t + dt))]dt$$

$$\mathbf{P}'(t + dt) = \mathbf{P}(t) + \mathbf{U}(\mathbf{P}(t))dt$$

uz vremenski korak integracije $U_{max} dt < 0,75$.

Za potrebe analiza prikazanih u disertaciji računate su 72-časovne trajektorije unazad za 6 (350, 500, 750, 1000, 1500, 2000 m) i 8 (100, 200, 300, 500, 750, 1000, 1500 i 2000 m) visina na mestu

receptora (44°49' S, 20°28' I) korišćenjem softvera HYSPLIT verzije 4 i paketa *Openair* statističkog softvera *R*, kao i NCEP/NCAR (ARL, 2014) i GDAS1 baza podataka počevši od mernog mesta za svaki sat, svakog dana mernog perioda.

5.3.2 Disperzioni model

Pošto polje vetra varira u horizontalnoj i vertikalnoj ravni, rast i evoluciju oblaka zagađujućih materija nije moguće predstaviti jednom trajektorijom, pa simulacija disperzije mora da sadrži mnogo delića vazduha. Postoje dva pristupa modeliranju, gde prvi pretpostavlja da dolazi do širenja oblaka (*puff* – 3D cilindar sa određenom raspodelom koncentracije u horizontalnoj i vertikalnoj ravni) unutar ćelije meteorološke mreže sve dok ne pređe njenu granicu kada se deli na više novih, dok drugi podrazumeva širenje oblaka u horizontalnoj ravni i disperziju čestica (tačkasta masa zagađujuće materije) u vertikalnoj. Model koristi mrežu meteoroloških podataka za računanje kretanja delića unapred ili unazad, dok brzinu disperzije računa na osnovu vertikalnih profila meteoroloških parametara, smicanja i horizontalne deformacije polja vetra, uz pretpostavku da je raspodela čestica zagađujućih materija unutar oblaka Gausova ili uniformna, ili broj čestica fiksna.

Pozicija čestica određuje se na osnovu advekcije, što u suštini predstavlja računanje trajektorije korišćenjem polja brzine, koja se zatim koriguje na osnovu turbulencije:

$$\mathbf{P}(t + dt) = \mathbf{P}_{srednje}(t + dt) + \mathbf{U}'(t + dt)dt$$

Horizontalna turbulentna komponenta brzine vetra u tekućem trenutku $\mathbf{U}(\mathbf{P}'(t+dt)) = \mathbf{U}'(t+dt)$ računa se na osnovu vrednosti iz prethodnog $\mathbf{U}'(t)$:

$$\mathbf{U}'(t + dt) = R(dt)\mathbf{U}'(t) + \mathbf{U}''(1 - R(dt)^2)^{1/2}$$

gde je R – auto-korelacioni koeficijent:

$$R(dt) = e^{-dt/T_{Li}}$$

T_{Li} – Lagranževa vremenska skala, a \mathbf{U}'' – Gausova slučajna komponenta dobijena na osnovu brzine vetra i stabilnosti:

$$\mathbf{U}'' = \sigma_U \lambda$$

u kojoj je λ – slučajni broj, a σ_U – standardna devijacija brzine vetra koja se koristi i za određivanje brzine širenja oblaka u horizontalnoj ravni σ_h :

$$\frac{d\sigma_h}{dt} = \sigma_U$$

Pod pretpostavkom da se masa 3D čestice (m) svaki put podeli pri prelasku u novu ćeliju mreže, koncentracije zagađujućih materija u vazduhu mogu se računati kao:

$$dc = m(dx dz dz)^{-1}$$

tako da za Gausovu i uniformnu raspodelu ona iznosi:

$$dc = m(2\pi\sigma_h^2 dz) e^{-\frac{1}{2}x^2/\sigma_h^2}$$

$$dc = m(\pi r^2 dz)^{-1}$$

Ovaj postupak ponavlja se za svaku komponentu brzine vetra, dok se za vertikalnu koristi i dodatni član koji kompenzuje akumulaciju čestica u polju slabog vetra i slabo izražene turbulencije koje se formiraju u neposrednoj blizini tla.

Disperzioni model izvršavan je interaktivno uz pomoć READY (*Real-time Environmental Applications and Display System*) sistema na serveru NOAA (Rolph, 2010).

5.4 Klaster analiza trajektorija

Grupisanje trajektorija sličnih po poreklu i pravcu iz kog dolaze do mesta receptora, kao i na osnovu međusobnog rastojanja, izvršeno je klaster analizom na način da je razlika između trajektorija unutar grupe minimalna, a između samih grupa maksimalna. Ugaono rastojanje između dve trajektorije definisano sa mesta receptora dato je kao:

$$d_{1,2} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \cos^{-1} \left(0,5 \frac{A_i + B_i - C_i}{\sqrt{A_i B_i}} \right)$$

gde je n – ukupan broj krajnjih tačaka trajektorije, dok A_i i B_i – predstavljaju rastojanja između i -te krajnje tačke dve trajektorije i mesta receptora, a C_i – međusobno rastojanje segmenata dato kao:

$$A_i = (X_1(i) - X_0)^2 + (Y_1(i) - Y_0)^2$$

$$B_i = (X_2(i) - X_0)^2 + (Y_2(i) - Y_0)^2$$

$$C_i = (X_2(i) - X_1(i))^2 + (Y_2(i) - Y_1(i))^2$$

Prostorna varijansa (SV) je računata između svake dve krajnje tačke k trajektorije j koja pripada klasteru i kao:

$$SV_{i,j} = \sum_k (\mathbf{P}_{j,k} - \mathbf{M}_{i,k})^2$$

gde su \mathbf{P} i \mathbf{M} – vektori položaja trajektorije, odnosno klastera. Tada je prostorna varijansa klastera suma prostornih varijansi trajektorija koje mu pripadaju:

$$CSV_i = \sum_j SV_{i,j}$$

a ukupna prostorna varijansa (*Total Spatial Variance* – TSV) suma prostornih varijansi svih klastera:

$$TSV = \sum_i CSV_{j,k}$$

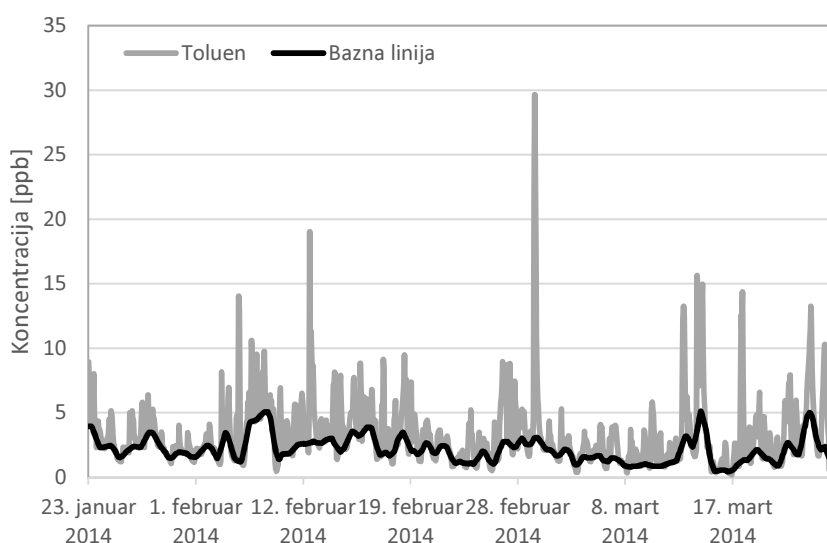
Klasterizacija predstavlja iterativni proces u kome na početku svaka trajektorija predstavlja poseban klaster. U narednim koracima dolazi do spajanja najbližih sve dok na kraju svi klasteri ne budu spojeni u jedan. U svakoj iteraciji računa se ukupna prostorna varijansa dodavanja trajektorija iz klastera 1 pojedinačno svim ostalim klasterima (2, 3, itd.), a u naredni korak prenosi se kombinacija sa minimalnim TSV. Početna vrednost TSV naglo raste kada dođe do spajanja suštinski različitih klastera, pa tačka neposredno pre porasta, određuje njihov optimalni broj.

Za računanje klastera trajektorija korišćeni su softveri *MeteoInfo* (Wang, 2014) i *TrajStat* (Wang et al., 2009), kao i paket *Openair* statističkog softvera *R*.

5.5 Sektorska analiza trajektorija

Ukupne koncentracije zagađujućih materija na datom mestu čine zbir emisija iz lokalnih izvora, transporta i pozadinskog nivoa, a razdvajanje njihovih doprinosa predstavlja jedan od najvažnijih problema u analizi zagađenja. Lokalne emisije, bilo PM_{10} , bilo IOJ, u neposrednoj blizini mernog mesta u vremenskoj seriji karakterišu kratkotrajni i visoki pikovi, superponirani na širok bazni nivo koji se znatno sporije menja u vremenu (slika 5.5.1). Može se pretpostaviti da bazni nivo predstavlja zbir doprinosa transporta i pozadinskog nivoa, pa je njegovo izdvajanje na osnovu izmerenih koncentracija od ključne važnosti.

Analiza vremenske serije radi dobijanja bazne linije korišćena u disertaciji zapravo predstavlja modifikaciju tehnike procesiranja (izoštavanja) digitalnih fotografija nelinearnim digitalnim filtriranjem. Može se opisati kao matematički ekvivalent kotrljanju lopte ispod dobijene vremenske serije koncentracija zagađujućih materija označavajući nivo baznog nivoa, otkud i potiče njen naziv – *rolling ball*. Bazna linija određena je korišćenjem paketa „*baseline*“ (Kneen i Annegarn, 1996) statističkog softvera *R* uz parametre $w_m=w_s=6$ za satne i $w_m=w_s=2$ za dnevne srednje vrednosti koncentracija. Ovaj metod posebno je efikasan kada je interval integracije rezultata merenja jedan sat ili manji.



Slika 5.5.1. Primer razdvajanja lokalnih doprinosa od transporta određivanjem bazne linije

Razdvajanje doprinosa transporta i lokalnog pozadinskog nivoa moguće je postići sektorskom analizom trajektorija (*Trajectory Sector Analysis – TSA*). Ceo prostor, sa centrom na mestu receptora, podeljen je na 8 sektora od po 45° koji odgovaraju severu, severoistoku, istoku, itd. Za svaki sektor j određena je srednja koncentracija (C_j), kao i relativni doprinos koji iz njega potiče ($\%C_j$) na osnovu jednačina:

$$C_j = \frac{\sum_{i=1}^N C_i f_{ij}}{N_j}, N_j = \sum_{i=1}^N f_{ij}, \%C_j = \frac{C_j N_j}{\sum_{j=1}^8 C_j N_j} 100$$

gde je N – ukupan broj trajektorija, C_i – koncentracija određena baznom linijom duž i -te trajektorije, f_{ij} – vreme koje i -ta trajektorija provede u sektoru j , a N_j – ukupno vreme koje sve trajektorije provedu u sektoru j .

Doprinos najmanje zagađenog sektora uzet je za pozadinski nivo, a doprinos transporta iz ostalih, oduzimanjem ove vrednosti od C_j (Zhu et al., 2011).

Za razliku od TSA predstavljene u radu Zhu i koautora, u ovoj disertaciji primenjen je nešto drugačiji pristup nastao kao posledica odabira trajektorija na osnovu njihove reprezentativnosti. Naime, za potrebe sektorske analize nisu korišćene samo trajektorije izračunate za visinu od 200 m na mestu receptora iz tri razloga. Prvo, zbog pojave značajnih turbulencija trajektorije mogu biti veoma zakrivljene, pa može doći do njihovog prekida na nivou tla, što se češće događa za male visine iznad mesta receptora. Ovakve trajektorije ne reprezentuju transport iz sektora na adekvatan način i isključene su iz analize. Drugo, pošto su vertikalni profili koncentracija zagađujućih materija u dobrom delu planetarnog graničnog sloja relativno konstantni (slika 2.2.3), za dobijanje reprezentativne slike transporta uzete su trajektorije izračunate za više visina na mestu receptora. One trajektorije koje su za 20% prešle visinu PGS na mestu receptora (greška određivanja visine, Seidel et al., 2012), isključene su iz analize pošto ne reprezentuju niti izmerene koncentracije, niti transport na adekvatan način. Treće, za razliku od izbora samo jedne visine, na ovaj način su praktično sve izmerene koncentracije reprezentovane odgovarajućim trajektorijama, što je od posebne važnosti u slučaju analize manjeg broja podataka.

Sa stanovišta sektorske analize, ovakva selekcija dovodi do promenljivog broja trajektorija koje odgovaraju pojedinačnim izmerenim koncentracijama, pa bi direktna primena modela na sve trajektorije dovela do netačnih rezultata. Iz tog razloga izvršena je klasterizacija trajektorija koje odgovaraju pojedinačnim izmerenim koncentracijama, a originalan način primene sektorske analize promenjen utoliko što se umesto reprezentativnih trajektorija koriste reprezentativni klasteri (Stojić et al., 2015a).

5.6 Hibridni receptorski modeli

Identifikacija potencijalnih izvora emisije na regionalnom nivou, kao i njihov doprinos izmerenim koncentracijama zagađujućih materija na mestu receptora, može se odrediti pomoću hibridnih receptorskih modela kao što su funkcija potencijalnih doprinosa izvora emisije (*Potencial Source Contribution Function* – PSCF) i trajektorije otežinjene koncentracijama (*Concentration Weighted Trajectory* – CWT) (Hsu et al., 2003). Oba modela koriste trajektorije kretanja vazдушnih masa računane unazad počev od mesta receptora.

5.6.1 Funkcija potencijalnih doprinosa izvora (PSCF)

Za računanje funkcije potencijalnih doprinosa izvora, geografska oblast podeljena je mrežom jednakih ćelija čija se veličina određuje u odnosu na konkretan problem. Ako se pretpostavi da su zagađujuće materije emitovane u ćeliji sa koordinatama (i,j) prenete do receptora duž određene trajektorije, kako i da je ukupan broj krajnjih tačaka svih trajektorija u toj ćeliji n_{ij} , tada je kumulativna verovatnoća koja određuje potencijalni transport iz date ćelije data sa:

$$P[A_{ij}] = \frac{n_{ij}}{N}$$

gde je A_{ij} – koncentracija izmerena na mestu receptora, a N – ukupan broj svih krajnjih tačaka u svim ćelijama mreže. Među n_{ij} koncentracija zagađujućih materija na mestu receptora, nalazi se m_{ij} onih B_{ij} koje premašuju unapred zadatu vrednost (srednja vrednost ili 90 procentni kvantil), za koje je verovatnoća koja određuje transport jednaka:

$$P[B_{ij}] = \frac{m_{ij}}{N}$$

pa je uslovna verovatnoća koja opisuje prostornu raspodelu najverovatnijih geografskih položaja izvora, odnosno funkcija potencijalnih doprinosa izvora definisana kao:

$$PSCF_{ij} = P[B_{ij}|A_{ij}] = \frac{m_{ij}}{n_{ij}}$$

Ćelije povezane sa visokim vrednostima PSCF predstavljaju potencijalne oblasti izvora emisije.

5.6.2 Trajektorije otežinjene koncentracijama (CWT)

Jedan od najvažnijih nedostataka funkcije potencijalnih doprinosa izvora predstavlja mogućnost da dve ćelije mogu imati istu vrednost PSCF bez obzira na nivo emisije koji iz njih potiče, što onemogućava razlikovanje umerenih i dominantnih izvora. Relativni značaj izvora moguće je odrediti pomoću modela trajektorija otežinjenih koncentracijama, koji svakoj ćeliji trajektorije koja dolazi do receptora pridružuje otežinjenu koncentraciju (odgovara srednjoj vrednosti izmerenih koncentracija na mestu receptora) kao:

$$C_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^M C_k \tau_{ijk}}{\sum_{k=1}^M \tau_{ijk}}$$

gde je M – ukupan broj trajektorija, C_k – izmerena koncentracija na mestu receptora koja odgovara trajektoriji k , a τ_{ijk} – broj graničnih tačaka trajektorije.

U cilju određivanja položaja i doprinosa prekograničnih potencijalnih izvora emisije izmerenim koncentracijama na mestu receptora, u ovoj disertaciji modeli PSCF i CWT primenjeni su na baznu liniju i klastere dobijene na način opisan u poglavlju 5.5 za vrednosti preko 90-procentnog kvantila. Za računanje je korišćen paket *Openair* statističkog softvera *R*.

5.7 Multivarijativne metode

U današnje vreme predviđanje koncentracija zagađujućih materija u atmosferi predstavlja jednu od ključnih potreba u kontroli stanja životne sredine. Pored obezbeđivanja informacija za javno uzbuđivanje osetljivih grupa ljudi u slučaju potencijalno opasnih nivoa zagađenja, kao i pomoći u određivanju politike zaštite životne sredine i kontrole zagađenja, precizna i pouzdana prognoza mogla bi biti veoma korisna i za smanjenje broja mernih mesta u određenim područjima.

U kompleksnom urbanom okruženju u kome preovladavaju lokalni izvori emisije, uz izrazit uticaj saobraćaja, toplana na ugalj i različitih industrijskih postrojenja, kao što su petrohemijski kompleks, hemijska industrija i rafinerija nafte, meteorološki uslovi igraju veoma značajnu ulogu u raspodeli IOJ. U ovoj disertaciji prikazana je veoma uspešna primena multivarijativnih metoda (MVA) za prognozu doprinosa zagađenja u urbanoj sredini Beograda bazirana na dva slučaja ulaznih podataka: korišćenjem samo meteoroloških parametara, kao i meteoroloških parametara i koncentracija neorganskih gasnih oksida (NGO – NO_x, NO₂, NO, SO₂ i CO) zajedno. U tu svrhu sve MVA su primenjene kao klasifikacione metode, pomoću kojih su razdvojeni indikatori doprinosa izvora od velikog i malog značaja, i kao regresione metode, pomoću kojih je dobijena zavisnost doprinosa od ulaznih podataka i njihova dinamika. Grupe podataka koje se sastoje od satnih vrednosti doprinosa izvora dobijenih pomoću receptorskih modela, meteoroloških parametara (atmosferski pritisak, temperatura i vlažnost vazduha, količina padavina, pravac i brzina vetra) i, opciono, koncentracija NGO, korišćene su za treniranje MVA po principu „nagledanog učenja“, odnosno za njihovo testiranje.

Primenjene MVA metode razvijene su za potrebe detaljnih analiza velikog broja podataka u fizici visokih energija u CERN-u i integrisane u program ROOT (Brun i Rademakers, 1997), odnosno *Toolkit for Multivariate Analysis* (TMVA) (Hoecker et al., 2007), ali njihova primena nije ograničena samo na tu oblast. U prethodnom periodu uspešno je izvršena prognoza dinamike

radona u zavisnosti od relevantnih meteoroloških parametara (Maletić et al., 2014). Najčešće korišćene metode su *Boosted Decision Trees* (BDT i BDTG), dizajnirani za potrebe *MiniBooNE* neutrino eksperimenta (Yang et al., 2012), koje se baziraju na kompleksnom metodu odsecanja, kao i *Multi-Layer Perceptrons* (MLP), koje se baziraju na veštačkim neuronskim mrežama (*artificial neural networks* – ANN) (Rojas, 1996). TVMA kreiraju, testiraju i primenjuju sve metode klasifikacije i regresije za pronalaženje najpovoljnije MVA koja bi dala najbolje „mapiranu“ funkciju zavisnosti doprinosa izvora u zavisnosti od ulaznih parametara.

5.7.1 *Rectangular Cut Optimisation*

Metodom optimalnog odsecanjem vrši se maksimiziranje efikasnosti signala u odnosu na šum. Za potrebe optimizacije, TMVA se služe Monte-Karlo generisanjem i fitovanjem pomoću generičkog algoritma. Odsecanje određenog broja podataka u prostoru promenljivih dobija se binarnim grananjem kojim se sortiraju podaci uzeti za trening, što dovodi i do značajne uštede vremena izračunavanja.

5.7.2 *Projective Likelihood* (PDE)

Metod maksimalne verovatnoće (*maximum likelihood*) spada u najjednostavnije pristupe MVA. TMVA najčešće koristi polinomialni fit histograma za određivanje funkcije gustine verovatnoće dobijene na osnovu trening podataka. Dobijene verovatnoće imaju izrazite pikove u opsegu od 0 do 1 koji se analiziraju inverznom sigmoidnom transformacijom.

5.7.3 *Multidimensional Probability Density Estimator Range-Search* (PDERS)

Ova metoda predstavlja generalizaciju PDE na n -dimenzionalni prostor promenljivih. Ako su poznate multidimenzionalne funkcije gustine verovatnoće (PDF) za signal i šum, moguće je doći do kompletnih informacija, a samim tim i do optimalnih. Za određivanje najprikladnije PDF najčešće se koriste kernel metodi primenjeni na podatke uzete za trening. PDE za dati test-događaj dobija se brojanjem normalizovanih događaja signala i šuma koji se nalaze u njegovoj okolini binarnim grananjem uz otežinjavanje multidimenzionalnom Gausovom funkcijom, gde okolinu određuje korisnik (PDERS, 2014).

5.7.4 *Multidimensional k-Nearest Neighbour* (k-NN) *method*

Slično PDERS metodama, k-NN poredi test-događaje sa događajima dobijenim uz pomoć podataka za trening. Za razliku od PDERS koje koriste fiksnu okolinu određenu lokalnom gustinom

verovatnoće, k-NN algoritmi su suštinski prilagodljivi, jer traže fiksni broj susednih događaja koji onda sami definišu okolinu, pa ova metoda daje najbolje performanse u slučaju kada je granica koja odvaja signal i šum nepravilna. Za sortiranje podataka takođe koriste grananje.

5.7.5 Fisher-ova i Mahalanobis-ova diskriminanta

Ovom metodom se vrši selekcija događaja u transformisanom prostoru promenljivih sa nultom linearnom korelacijom razdvajanjem srednjih vrednosti raspodela signala i šuma. U prvom koraku određuje se osa u korelisanom hiperprostoru ulaznih promenljivih linearnom diskriminantnom analizom, na koju se, u drugom, vrši projekcija signala i šuma uz maksimalno moguće razdvajanje, dok događaji koji pripadaju istoj klasi ostaju koncentrisani. Klasifikacija događaja koji pripadaju klasama signala i šuma bazira se na srednjim vrednostima ulaznih promenljivih, srednjim vrednostima svake klase, kao i matrici kovarijanse kojom su određeni „daleki“ i „bliski“ događaji i njihova disperzija. Fisher-ov koeficijent tada predstavlja proizvod vektora razdvajanja srednjih vrednosti signala i šuma i inverzne matrice kovarijanse „unutrašnje“ klase.

5.7.6 H-Matrix (χ^2) Estimator

Ovaj MVA metod korišćen je za identifikaciju elektrona u proton-antiproton sudarima za potrebe traženja top kvarka u Fermilab Tevatronu. Obično je ekvivalentan Fisher-Mahalanobis-ovoj diskriminanti i u TMVA je dodat iz razloga kompletnosti (H-Matrix, 2014). Po jedan χ^2 estimator izračunat je za signal, odnosno šum korišćenjem srednjih vrednosti i matrice kovarijanse dobijenih na osnovu podataka korišćenih za trening. Za procenu događaja TMVA koristi normalizovani odnos dat kao:

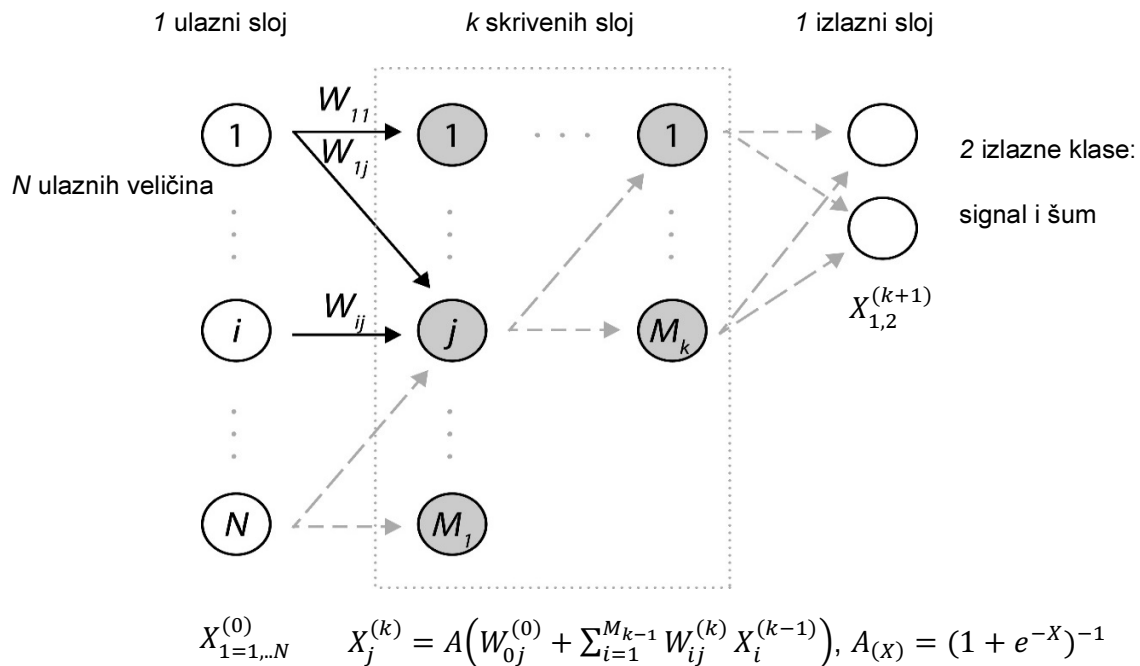
$$(\chi_S^2(i) - \chi_B^2(i)) / (\chi_S^2(i) + \chi_B^2(i))$$

5.7.7 Function Discriminant Analysis (FDA)

Zajednički cilj TMVA predstavlja određivanje optimalne separacione funkcije u multivarijativnom prostoru ulaznih promenljivih. Fisher-ova diskriminanta problem rešava za linearni slučaj, dok veštačke neuronske mreže, SVM ili BDT daju nelinearnu aproksimaciju sa proizvoljnom preciznošću u slučaju da je dostupan dovoljan broj podataka za trening. FDA obezbeđuje međurešenje za relativno jednostavne ili samo delimično nelinearne probleme, veoma dobro rešava linearne, pa može biti korišćena i za predanalizu i sticanje osnovne slike o fenomenu.

5.7.8 Veštačke neuronske mreže – Artificial Neural Networks (Non-Linear Discriminant Analysis) (ANN)

U TMVA su implementirana tri tipa različitih ANN koja pripadaju klasi *Multilayer Perceptrons* (MLP) (slika 5.7.8.1): TMlpANN, *Clermont-Ferrand* ANN (CFMLpANN) i ANN (MLP), veoma slična prvoj, ali sa znatno ubrzanim procesom treninga (Perceptron, 2014).



Slika 5.7.8.1. Principijelna šema ANN sa sigmoidnom aktivacionom funkcijom (A)

Ulazni sloj sadrži onoliko neurona koliko ima ulaznih promenljivih, izlazni samo jedan. Svaki neuron predstavlja linearnu kombinaciju neurona iz prethodnog sloja, gde do transfera dolazi pomoću aktivacione funkcije (A) koja može imati vrednost nula, u slučaju da se radi o deaktiviranom neuronu, jedan, u slučaju linearne, ili broj iz intervala (0,1), u slučaju nelinearne kombinacije. Funkcija izlaznog sloja obično je linearna, pa bi ANN bez skrivenih slojeva odgovarale *linear discriminant analysis* (Fisher), dok sa jednim daju linearnu kombinaciju sigmoida.

5.7.9 Boosted Decision Trees (BDT)

Ovom metodom selekcija se vrši analizom većine odluka nekoliko grana čiji su događaji otežinjani na različite načine, a potiču od istog uzorka korišćenog za trening.

- **Decision trees (DT):** sukcesivne odluke donete u čvorovima, koji koriste jednu promenljivu u odlučivanju, primenjuju se za kategorizaciju i razdvajanje događaja na signal („*goes right*“) ili šum („*goes left*“). Trening DT predstavlja proces definisanja kriterijuma odsecanja za svaki čvor, počevši od korenog, tokom koga se traži vrednost odsecanja koja daje najbolje razdvajanje. Na ovaj način svi događaji razdvojeni su na dva poduzorka, a dva nova čvora formiraju se za svaki od njih koristeći isti mehanizam, definisan u korenom čvoru. Razdvajanje je gotovo ili kada čvor dostigne minimalni broj događaja ili kada je postignuta maksimalna čistoća signala. Tada se sami krajnji čvorovi nazivaju „signal“ ili „šum“ ako sadrže više događaja koji potiču od signala, odnosno šuma, uzorka korišćenog za trening.
- **Boosting:** ideja koja stoji iza ovog procesa se sastoji u tome da ako događaji koji potiču od signala uzorka korišćenog za trening koji završe u čvoru šuma i obrnuto, dobijaju veću težinu u odnosu na one koji se nalaze u odgovarajućem čvoru, što dovodi do ponovnog otežinjavanja uzorka za trening i formiranja novog DT. Ovaj proces (BDT) najčešće se sprovodi od 100 do 500 puta i završava se formiranjem seta DT.
- **Bagging:** predstavlja posebnu varijantu BDT u kome se *boosting* odvija ne na osnovu prethodnog rezultata treninga, već jednostavnim stohastičkim ponovnim uzorkovanjem inicijalnih događaja.
- **Analiza:** predstavlja primenu pojedinačnih DT na rezultate testiranja za klasifikaciju događaja na signal i šum. Tokom selekcije pomoću BDT, za svaki događaj na koji je sukcesivno primenjen ceo set DT u zavisnosti od toga koliko često je klasifikovan kao signal, konstruiše se „*likelihood*“ estimator bilo da je signal ili šum. Njegova vrednost se tada koristi za selekciju, a vrednost odsecanja definiše efikasnost i čistoću signala.

5.7.10 Predictive Learning via Rule Ensembles (RuleFit)

Ovaj metod predstavlja implementaciju *Friedman-Popescu*-ovog *RuleFit* metoda koje se sastoji iz dva osnovna koraka: generisanje pravila i fit pravila podataka korišćenih za trening radi nalaženja optimalnih koeficijenata za generisanje. Diskriminator $f_m(\vec{x})$ predstavlja linearnu kombinaciju osnovnih učenika (Friedman i Popescu, 2008):

$$F_m(\vec{x}) = a_0 + \sum_{m=1}^M a_m f_m(\vec{x})$$

gde je M – ukupni broj diskriminatora.

Veoma efikasan metod za generisanje pravila predstavlja DT: svaki čvor izuzev korenog daje jedno pravilo koje predstavlja funkciju serije odsecanja potrebnih da se dođe do odgovarajućeg čvora počevši od korenog.

5.7.11 Support Vector Machine (SVM)

Ovaj metod razvijen je tokom ranih šezdesetih godina prošlog veka za konstruisanje razdvajajućih hiperpovrši za potrebe prepoznavanja obrazaca (paterna). Bilo je potrebno 30 godina da dođe do generalizacije i dobijanja nelinearnih separacionih funkcija i regresije. Od tada se veoma često koristi kao algoritam za klasifikaciju i regresiju, a sasvim je konkurentan metodama ANN i PDE. Osnovnu primenu nalazi u kategorizaciji teksta, prepoznavanju karaktera, bioinformatički i detekciji lica. Osnovna ideja SVM pristupa leži u formiranju hiperpovrši koja razdvaja vektore signala i šuma koristeći minimalnu podgrupu svih trening vektora (*support vectors* – SV). Pozicija hiperpovrši dobija se maksimiziranjem margina između hiperpovrši i SV. Ekstenzija na nelinearne SVM izvedena je mapiranjem ulaznih vektora na višedimenzionalni prostor u kome događaji signala i šuma mogu biti razdvojeni linearnim procedurama koristeći optimalno razdvojene hiperpovrši. Korišćenje kernel funkcija eliminiše eksplicitnu transformaciju i pojednostavljuje račun.

Implementacija SVM algoritma za potrebe klasifikacije korišćenjem linearne, polinomialne, Gausove ili sigmoidne kernel funkcije omogućava primenu bilo kog diskriminirajućeg oblika u prostoru ulaznih veličina.

5.7.12 Evaluacija performansi klasifikacionih multivarijativnih metoda

Procesima treniranja i testiranja, dobijaju se linearni koeficijenti i matrice preklapanja signala i šuma koje određuju događaje ravnomerno klasifikovane parom klasifikatora, što je naročito korisno u situacijama u kojima daju iste performanse, ali značajne razlike u događajima koji se ne preklapaju (TMVAUG, 2014). U ovom slučaju kombinacija klasifikatora, bez ograničenja broja i vrste, može poboljšati performanse.

Optimalni metod za datu analizu veoma zavisi od samog problema, pa se ne može dati nikakva uopštena preporuka. Za olakšavanje izbora, TMVA izračunava niz veličina koje određuju performanse metode na nezavisnom test uzorku, kao što su:

- **efikasnost signala na tri reprezentativne efikasnosti šuma** (efikasnost=1 znači eliminaciju) koja se dobija odsecanjem rešenja klasifikatora. Bolju efikasnost određuje veća površina između krive odbacivanja šuma i krive efikasnosti signala.
- **separacija** klasifikatora y definisana je integralom:

$$\langle S^2 \rangle = \frac{1}{2} \int \frac{(\hat{y}_S(y) - \hat{y}_B(y))^2}{\hat{y}_S(y) + \hat{y}_B(y)} dy$$

gde su \hat{y}_S i \hat{y}_B – raspodele gustine verovatnoće y . Separacija je jednaka nuli za identične oblike raspodele signala i šuma, a jednaka jedinici raspodele koje se ne preklapaju.

- **signifikansa** klasifikatora definisana je odnosom razlike srednjih vrednosti signala i šuma i kvadrata sume kvadratne sredine.

5.7.13 Evaluacija performansi regresionih multivarijativnih metoda

Rangiranje regresionih MVA bazira se na veličini korelacija između ulaznih promenljivih ili rešenja MVA metoda sa nekom od promenljivih. U TMVA implementirano je nekoliko vrsta rangiranja pomoću kojih je moguće kvantifikovati nelinearne zavisnosti:

- **korelacija** između slučajnih promenljivih X i Y određena je korelacionim koeficijentom:

$$r(X, Y) = \frac{cov(X, Y)}{\sigma_X \sigma_Y}$$

gde su $cov(X, Y)$ – kovarijansa, a σ_X i σ_Y – standardne devijacije. Vrednosti korelacionog koeficijenta su simetrične, nalaze se u intervalu $[-1, 1]$ i kvantitativno određuju linearnu vezu. Tako vrednosti $r = 0$ odgovaraju nezavisne promenljive, dok obrnuto ne mora da važi.

- **korelacioni odnos** definisan je kao:

$$\eta^2(Y|X) = \frac{\sigma_{E(Y|X)}}{\sigma_Y}$$

gde je:

$$E(Y|X) = \int yP(y|x)dy$$

uslovno očekivanje Y za dato X povezano sa uslovnom funkcijom gustinom verovatnoće $P(X|Y)$. Ovaj odnos nije simetričan, a njegova vrednost, koja se nalazi u opsegu $[0,1]$, opisuje koliko dobro je podatke moguće fitovati linearnom ili nelinearnom regresionom funkcijom. Iz tog razloga ovim odnosom nije moguće oceniti nefunkcionalne korelacije. Kada je:

- $\rho^2 = \eta^2 = 1$, promenljive X i Y su striktno linearno funkcionalno zavisne,
 - $\rho^2 \leq \eta^2 = 1$, X i Y su striktno nelinearno funkcionalno zavisne,
 - $\rho^2 = \eta^2 < 1$, nema striktno funkcionalne zavisnosti, ali su linearno zavisne,
 - $\rho^2 < \eta^2 < 1$, nema striktno funkcionalne zavisnosti, ali nelinearna regresija bolje fituje od najbolje linearne.
- **zajednička informacija** omogućava da se detektuje bilo koji predvidljiv odnos između dve promenljive, bilo u funkcionalnoj, bilo u nefunkcionalnoj formi. Definisana je kao:

$$I(X, Z) = \sum_{X, Y} P(X, Y) \ln \frac{P(X, Y)}{P(X)P(Y)}$$

gde je $P(X, Y)$ zbirna funkcija gustine verovatnoće slučajnih promenljivih X i Y , a $P(X)$ i $P(Y)$ odgovarajuće verovatnoće.

5.8 Određivanje visine planetarnog graničnog sloja

Osim na osnovu Lidar merenja, visina planetarnog graničnog sloja određena je analizom vertikalnih profila temperature, kao i na osnovu podataka baze GDAS.

5.8.1 Vertikalni profili – Ričardsonov broj

Visina PGS u zavisnosti od vertikalnog profila temperature i odgovarajućih horizontalnih komponenti brzine vetra može se predstaviti kao (Vogelezang i Holtslag, 1996):

$$h = \frac{Ri_c(u(h)^2 + v(h)^2)}{\frac{g}{T_0}(\theta_v(h) - \theta_s)}$$

gde je Ri_c – kritični *bulk* Ričardsonov broj, $u(h)$ i $v(h)$ – horizontalne komponente brzine na visini h , g/T_0 – parametar potiska, $\theta_v(h)$ – virtuelna potencijalna temperatura na visini h i θ_s – odgovarajuća temperatura vazduha blizu površine. Za nestabilne uslove θ_s je data kao:

$$\theta_s = \theta_v(z_1) + C_0 \frac{w\theta_0}{w_s}$$

gde je $\theta_v(z_1)$ – virtuelna potencijalna temperatura na najnižem nivou modela, $C_0=8,5$, $w\theta_0$ – kinematički površinski fluks toplote, w_s – razmer brzine definisan jednačinom:

$$w_s = (u_*^3 + c_1 w_*^3)^{1/3}, w_* = \left(\frac{g}{T} w\theta_0 L\right)^{1/3}$$

u kojoj je u_* – brzina trenja, w_* – konvektivna brzina, L – dužina Monina-Obuhova, a $c_1=0,6$. Visina planetarnog graničnog sloja računa se iterativno za sve uslove stabilnosti kada su površinski fluksevi i profili θ_v , u i v poznati. U prvoj iteraciji računa se *bulk* Ričardsonov broj (R_i) između površinskog nivoa određenog virtuelnom temperaturom θ_s i nivoa iznad njega. Kada R_i dostigne kritičnu vrednost od 0,21, visina PGS se nalazi linearnom interpolacijom između nivoa kod koga je $R_i > Ric$ i nivoa ispod.

Podaci su dobijeni na osnovu radiosondažnih merenja dva puta svakog dana u 12:00 i 00:00 UTC sa stanice u Košutnjaku.

5.8.2 Global Data Assimilation System – GDAS1

GDAS sistem sadrži izmerene meteorološke podatke raspoređene u mrežu koji se koriste za različita izračunavanja, modeliranje i prognozu. U ovoj disertaciji korišćena je baza podataka od 2004. do 2014. godine za izračunavanje visine PGS i drugih relevantnih podataka (relativna vlažnost, temperatura, oblačnost, pravac i brzina vetra, itd.), interpolirana za merno mesto na kome su vršena merenja PM₁₀ i IOJ, korišćenjem softvera MeteoInfo (Wang, 2014).

6 Rezultati analize atmosferskih aerosola

Za razumevanje dinamike izmerenih koncentracija zagađujućih materija od posebne važnosti je utvrđivanje kompleksnih veza sa meteorološkim uslovima na mezo i mikro skali. Klimatske parametre na nekoj lokaciji određuju geografski položaj, reljef, izloženost terena, raspodela pritisaka na globalnom nivou, prisustvo vodenih površina, vegetacije, naselja, itd. Među najznačajnije geografske odrednice koje oblikuju klimu Srbije spadaju Alpi, Sredozemno more, Panonska nizija, dolina Morave, Karpati i Rodopski masiv, kao i brdsko-planinska područja sa dolinama i visoravnima, dok preovlađujući meridionalni položaj rečnih dolina i ravnica na severu zemlje omogućava značajan prodor polarnih vazdušnih masa. Tako se klima može opisati kao umereno kontinentalna, sa više ili manje izraženim lokalnim karakteristikama (RHMZa, 2014).

Glavni grad Srbije, Beograd, predstavlja veliki urbani i ekonomski centar sa oko 1,6 miliona stanovnika u kome se odvija oko polovine ekonomskih aktivnosti cele zemlje. U njegovim predgrađima i najbližoj okolini nalazi se veliki broj industrijskih postrojenja uključujući rafineriju nafte, petrohemijsku i hemijsku industriju. Nagli rast broja vozila u poslednje dve decenije, zajedno sa zastarelom tehnologijom u svim sektorima, kao i uticaj prekograničnog transporta zagađujućih materija iz zemalja u okruženju, poslednjih godina doveo je do značajne degradacije kvaliteta vazduha.

Merno mesto (Gradski zavod za javno zdravlje u Beogradu – 44°49' S, 20°28' I) nalazi se u gusto naseljenoj centralnoj gradskoj zoni u ulici kanjonskog tipa sa zbijenim, visokim zgradama sa obe strane koje modifikuju i ograničavaju cirkulaciju vazduha i provetravanje (slika 6.1).

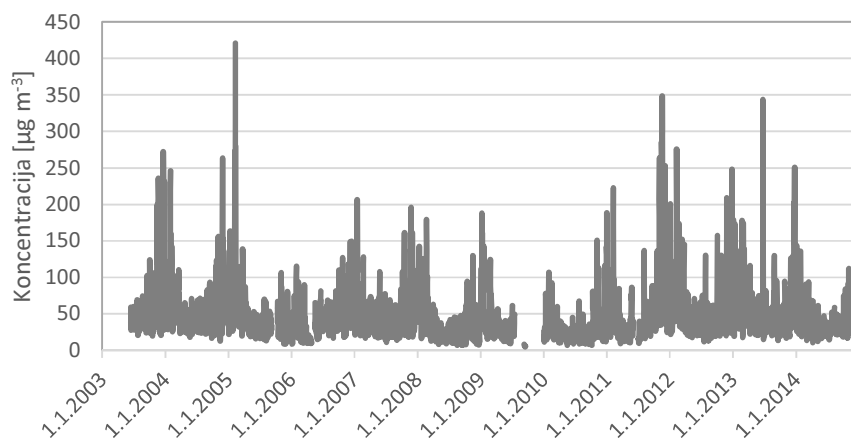
6. Rezultati analize atmosferskih aerosola



Slika. 6.1. Merno mesto: Gradski zavod za javno zdravlje Beograd (Google Street, 2015)

Na taj način difuzija zagađujućih materija emitovanih iz lokalnih izvora veoma je smanjena i u nepovoljnim meteorološkim uslovima (mala brzina vetra, na primer) dolazi do njihovog značajnog nagomilavanja (Gromke et al., 2008). Dodatno opterećenje predstavlja saobraćaj velikog intenziteta koji se u celoj urbanoj zoni grada odvija veoma sporo.

Srednje dnevne i časovne masene koncentracija PM_{10} merene su u periodu od juna 2003. do decembra 2014. godine pomoću referentnog uzorkivača i referentne metode na osnovu atenuacije beta zračenja (slika 6.2). Problematične vrednosti nastale usled lošeg funkcionisanja opreme su isključene, tako da analiza prezentovana u disertaciji uključuje 3745 dnevnih i 26059 satnih podataka.



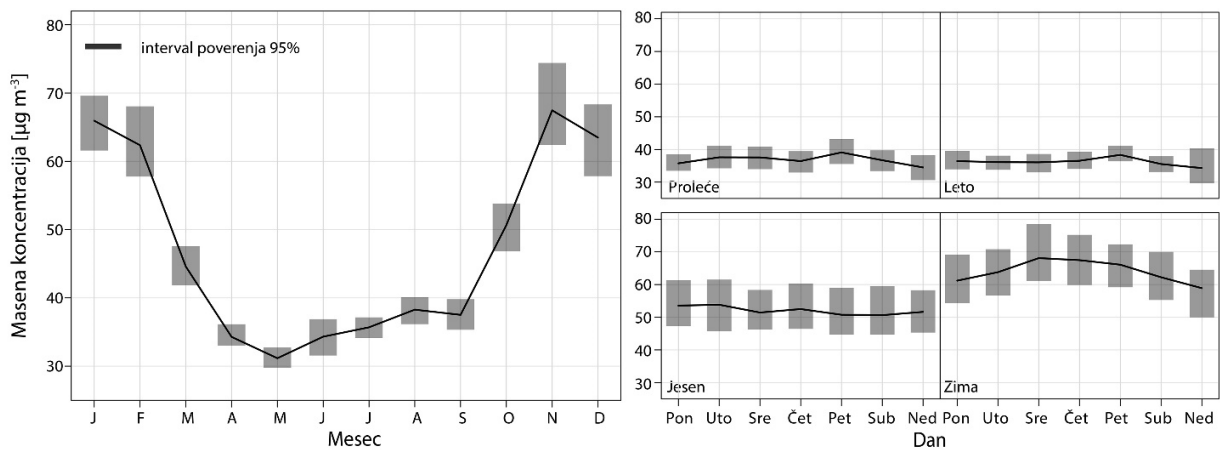
Slika 6.2. Vremenska serija srednjih dnevnih masenih koncentracija PM_{10}

Zagađenje vazduha u Srbiji predstavlja veoma važan ekološki problem koji delimično nastaje i usled loše politike zaštite životne sredine. Odsustvo odgovarajućih zakona, regulativa i propisa koji

6. Rezultati analize atmosferskih aerosola

bi bili u skladu sa zahtevima Evropske unije, kao i nedoslednost u implementaciji postojećih u velikoj meri doprinose ovakvom nivou zagađenja. Na primer, godišnja srednja vrednost masenih koncentracija PM₁₀ 2008. godine (38 µg m⁻³) bila je druga najniža u poslednjih dvanaest godina, ali i dalje viša u odnosu na evropske gradove kao što su Brisel (28 µg m⁻³), Zagreb (34 µg m⁻³), Prag (27 µg m⁻³), Dizeldorf (29 µg m⁻³), Frankfurt (27 µg m⁻³), Budimpešta (29 µg m⁻³), Rim (35 µg m⁻³), Amsterdam (24 µg m⁻³), Madrid (26 µg m⁻³), Ženeva (22 µg m⁻³), itd (WHOe, 2014).

Najveće zagađenje vazduha beleži se u toku grejne sezone, tokom zime (63,98 µg m⁻³ tokom celog mernog perioda) i jeseni (52,05 µg m⁻³), dok su meseci sa najvišim koncentracijama novembar (67,47 µg m⁻³) i januar (65,95 µg m⁻³) (slika 6.3).



Slika 6.3. Mesečne i dnevne varijacije masenih koncentracija PM₁₀ za period od 2003. do 2014. godine

Atmosferske prilike u ovom delu godine, mala visina graničnog sloja mešanja (362 m) i brzine vetra ispod 2 m s⁻¹, kao i redukovani vertikalni transport i razblaživanje, pospešuju akumulaciju zagađujućih materija, pa su epizode sa povećanim koncentracijama veoma česte. Tokom celog mernog perioda dolazi do učestalog prekoračivanja vrednosti propisanih međunarodnim regulativama i Pravilnikom o kvalitetu vazduha u Srbiji naročito tokom hladnog dela godine, od oktobra do sredine aprila, što ukazuje na dominantni uticaj toplana i lokalnih grejnih jedinica. Na primer, u periodu od 2011. do 2013. godine srednje godišnje masene koncentracije PM₁₀ kretale su se u opsegu od 55,2 do 58,9 µg m⁻³ što daleko premašuje maksimalnu dozvoljenu vrednost definisanu EU AQS (40 µg m⁻³). S druge strane, u istom periodu broj prekoračenja maksimalne dnevne koncentracije PM₁₀ definisane istim standardom (50 µg m⁻³) iznosi čak 148, 137 i 133.

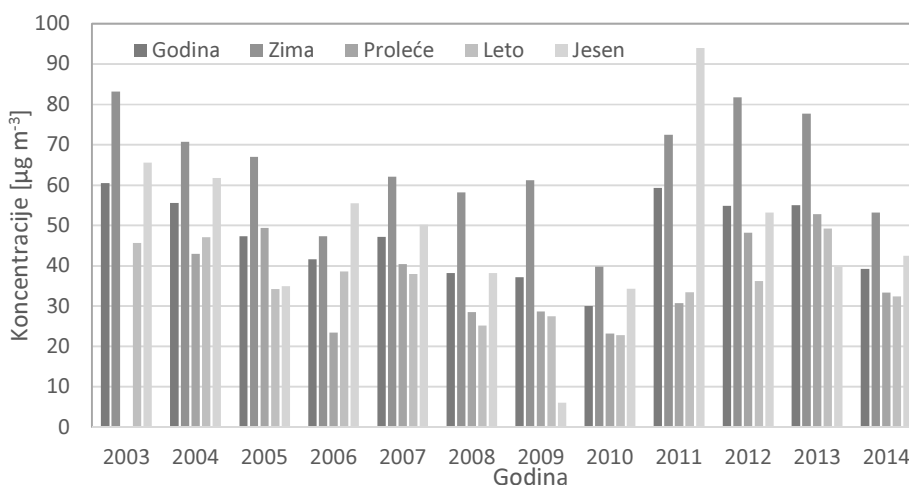
6. Rezultati analize atmosferskih aerosola

Propisanu maksimalnu godišnju vrednost ($40 \mu\text{g m}^{-3}$) prelazi i koncentracija NO_2 , dok su koncentracije SO_2 , CO , benzena, čađi i olova u okviru dozvoljenih granica.

Specifična konfiguracija mernog mesta doprinosi smanjenoj disperziji zagađenja, dok su manje varijacije koncentracija posledica prekograničnog transporta. Jedan od značajnih faktora koji može uticati na smanjenje zagađenja vazduha je Košava, vetar koji obično duva nekoliko dana uzastopno iz pravca JI prosečnom brzinom od 7 do 12 m s^{-1} , koja može dostići i 36 m s^{-1} .

Za razliku od hladnog, manje zagađenje vazduha tokom toplijeg perioda godine (proleće $36,82 \mu\text{g m}^{-3}$, leto $36,21 \mu\text{g m}^{-3}$) delimično je u vezi sa smanjenim intenzitetom saobraćaja u sezoni godišnjih odmora, pojavom vetrova koji duvaju iz pravca S i SZ karakterističnih za ovaj period, ali i povećanjem prosečne visine PGS (700 m). Najniže mesečne koncentracije beleže se u maju ($31,17 \mu\text{g m}^{-3}$) i junu ($34,32 \mu\text{g m}^{-3}$). Na osnovu podataka Republičkog hidrometeorološkog zavoda, jun je mesec sa najviše padavina koje mokrom depozicijom doprinose značajnom smanjenju zagađenja vazduha.

Primetan pad masenih koncentracija PM_{10} (slika 6.4) nastaje u periodu od 2003. do 2010. godine, tokom koga je došlo do sveobuhvatne rekonstrukcije termoenergetskog sistema, gašenja preko 1000 kotlarnica koje su koristile tečna (mazut i dizel) i čvrsta (ugalj) fosilna goriva i njihove zamene sistemom daljinskog grejanja.

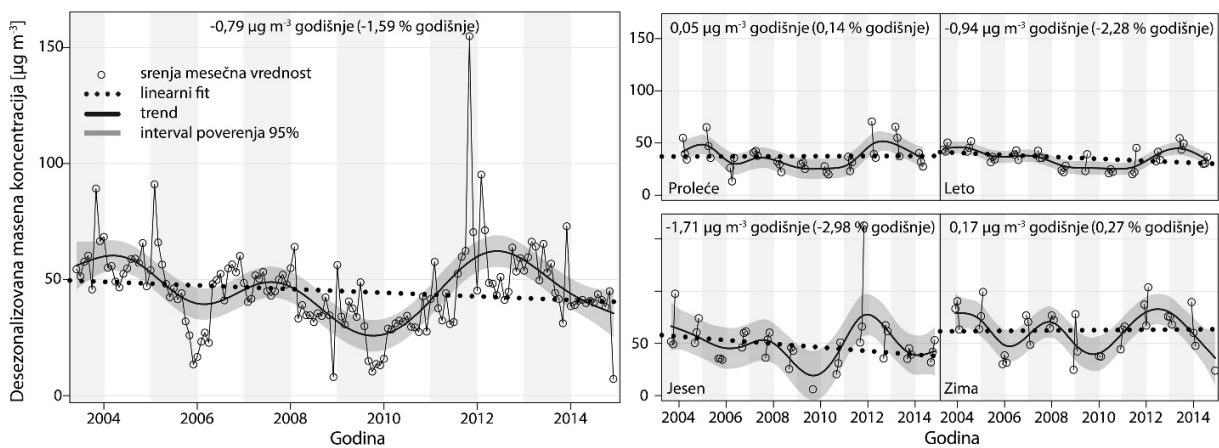


Slika 6.4. Godišnje i sezonske srednje vrednosti masenih koncentracija PM_{10}

6. Rezultati analize atmosferskih aerosola

Pored toga, izvršena je i rekonstrukcija i zamena elektro filtera na termoelektrani Nikola Tesla u Obrenovcu, opština Beograd, koja snabdeva preko 50% tržišta Srbije električnom energijom. Takođe, uvedena je nova tehnološka procedura transporta pepela i šljake. U isto vreme (2008. i 2010. godine) došlo je i do značajnih rekonstrukcija saobraćajnica u gradu i do preusmeravanja transportnog saobraćaja na obilaznice što je dodatno rasteretilo urbanu zonu Beograda (Perišić et al., 2014). Ipak, poboljšanja sprovedena u okviru termoenergetskog sistema, kao i završetak rekonstrukcija saobraćajnica nisu doveli do trajnog smanjenja zagađenja vazduha. Od 2011. godine dolazi do značajnog povećanja koncentracija, između ostalog i zbog povećanja broja svih vrsta vozila, a naročito drumskog saobraćaja, dok se od 2014. godine primećuje ponovni pad koji najverovatnije nastaje kao posledica smanjenog intenziteta saobraćaja i industrijskih aktivnosti zbog ekonomske krize i drastičnog pada standarda stanovništva.

Analizom desezonalizovanih masenih koncentracija PM_{10} može se uočiti globalni trend opadanja koncentracija od približno $0,8 \mu g m^{-3}$ godišnje (1,6% godišnje) koji dominantno potiče od njihovog smanjivanja u jesen (3,0% godišnje) i leto (2,3% godišnje) (slika 6.5). Na koncentracije PM_{10} dominantno utiču izrazite varijacije tokom jeseni i zime, ali i relativno stabilan opadajući trend tokom leta (2,3%) čije uzroke nije jednostavno utvrditi.

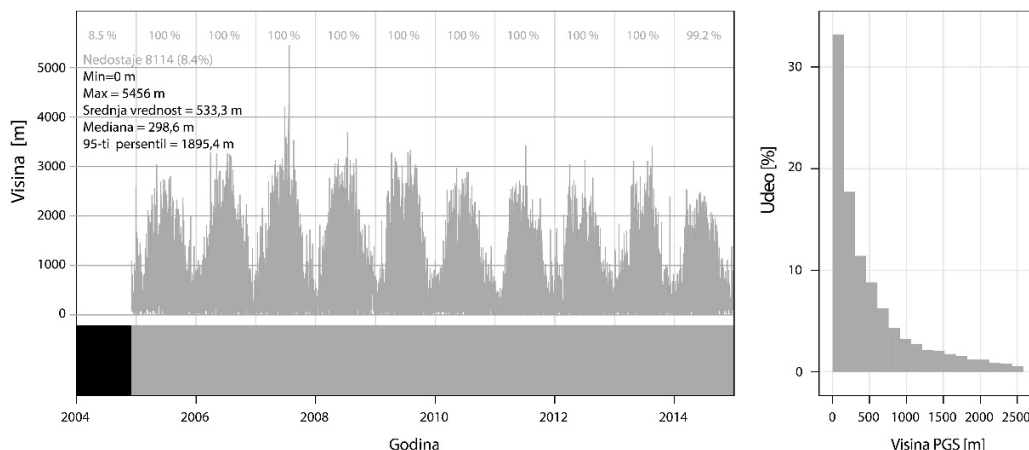


Slika 6.5. Trend analiza masenih koncentracija PM_{10} sa procenom stope promene za period od 2003. do 2014. godine

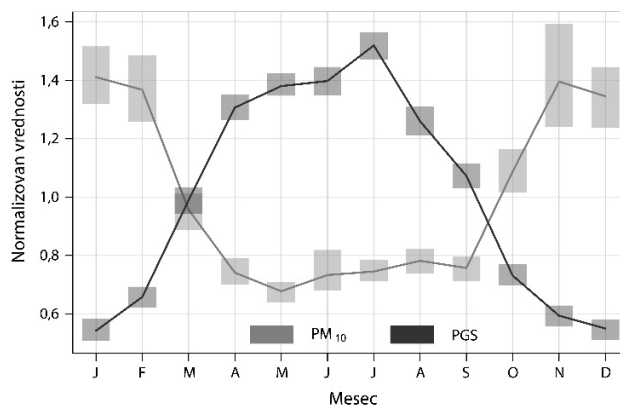
Negativna korelacija srednjih dnevnih koncentracija PM_{10} i visine PGS (slika 6.6) ($r = -0,44$) ukazuje na veoma važnu ulogu dinamike planetarnog graničnog sloja i nivoa zagađenja vazduha

6. Rezultati analize atmosferskih aerosola

(slika 6.7). Ova korelacija nije mala s obzirom na to da suspendovane čestice u urbanoj sredini dominantno potiču iz lokalnih emisija.



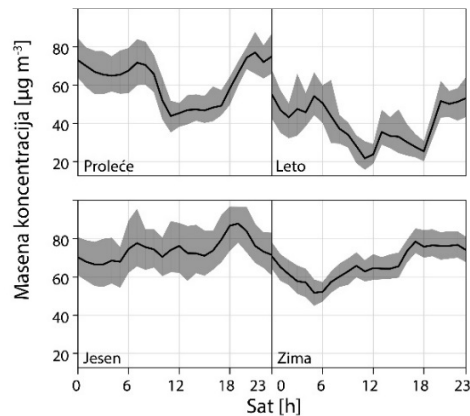
Slika 6.6. Vremenska serija i raspodela satnih vrednosti visina planetarnog graničnog sloja za period od 2004. do 2014. godine dobijene kombinovanjem rezultata Lidar i sondažnih merenja, kao i podataka iz baze GDAS1



Slika 6.7. Normalizovane srednje mesečne masene koncentracije PM₁₀ i visine planetarnog graničnog sloja za period od 2004. do 2014. godine

Analiza sezonskih dnevnih varijacija koncentracija ukazuje na postojanje različitih tipova izvora PM₁₀ koji dominiraju u različitim periodima godine (slika 6.8). Kao posledica višeg pritiska i male visine planetarnog graničnog sloja (322 m), tokom jeseni dolazi do značajne akumulacije suspendovanih čestica tokom celog dana. Mogu se uočiti jutarnji (7:00 – 8:00 h), kao i nešto širi popodnevni (16:00 – 19:00 h) maksimum, koji odgovaraju saobraćajnim špicevima. Tokom noći, sa smanjenim intenzitetom emisije, dolazi do pada koncentracija najverovatnije u procesima

difuzije i depozicije. Sa povećanjem brzine vetra ($3,1 \text{ m s}^{-1}$) i visine dnevnog PGS (548 m) u zimskom periodu, u jutarnjim satima dolazi do značajnijeg pada koncentracija u odnosu na jesen i njihove akumulacije u vreme najintenzivnije aktivnosti ljudi.



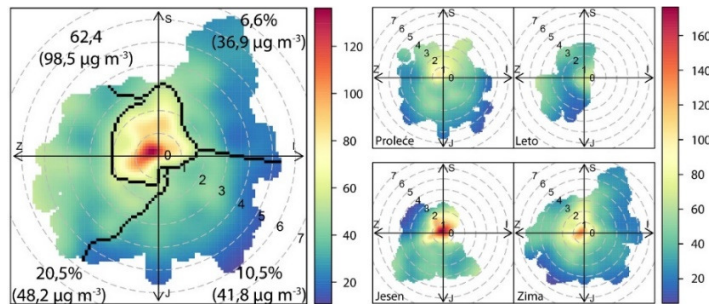
Slika 6.8. Sezonske dnevne varijacije masenih koncentracija PM_{10} u periodu od 2011. do 2014. godine

Produkcija sekundarnih aerosola u fotohemijskim reakcijama takođe je smanjena, pošto je ukupna oblačnost najveća tokom zime (63%). Relativno konstantan nivo koncentracija posle 19:00 h posledica je produžetka grejanja do 22:00 h u ovom periodu. Znatno povećanje visine dnevnog PGS u proleće (1186 m) dovodi do značajnog smanjenja koncentracija suspendovanih čestica tokom dana. Pikovi koji opisuju jutarnji i popodnevni saobraćajni špic nešto su razvučeniji i odgovaraju intenziviranju aktivnosti ljudi u ovo doba godine. Tokom leta važan izvor suspendovanih čestica predstavlja fotohemijska produkcija sekundarnih aerosola, najizraženija u periodu najintenzivnijeg sunčevog zračenja, ali i resuspenzija zbog rastresitog tla.

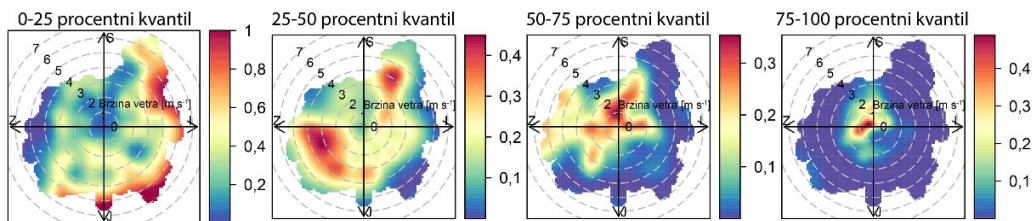
Zavisnost koncentracija od pravca i brzine vetra, kao i polarna klaster analiza ukazuju na to da su dominantni izvori PM_{10} raspoređeni u samoj okolini mernog mesta (preko 60%) (slika 6.9). Rezultati CBPF analize ukazuju da su nešto slabiji izvori (u opsegu 25-50 procentnog kvantila) locirani u pravcu S/SI, gde se odvija intenzivan brodski i teretni saobraćaj u okviru Luke Beograd, udaljene svega 800 m od mernog mesta, i gde se nalazi industrijska zona u Pančevu (petrohemijska i hemijska industrija, rafinerija nafte, itd.), kao i u pravcu JZ, gde se odvija veoma intenzivan putnički saobraćaj (slika 6.10). Izvori srednje snage (u opsegu od 50 do 75 procentnog kvantila) nalaze se u S, SI, I, JI i Z sektoru relativno blizu mernog mesta i mogu biti pripisani saobraćaju, grejanju i manjim proizvodnim pogonima. Industrija papira, locirana 3,5 km u pravcu SI, sa

6. Rezultati analize atmosferskih aerosola

proizvodnjom od 75 hiljada tona papira i kartona u 2014. godini, predstavlja značajan izvor PM₁₀ čestica, oksida sumpora i azota, i pojedinih IOJ, kao što su formaldehid, metanol, dimetil sulfid i drugih jedinjenja koja potiču od upotrebe rastvarača. Najjači izvori (iznad 75 procentnog kvantila) nalaze se u neposrednoj okolini mernog mesta i potiču od grejanja, saobraćaja i resuspenzije čestica.



Slika 6.9. Zavisnost masenih koncentracija PM₁₀ [$\mu\text{g m}^{-3}$] od pravca i brzine vetra [m s^{-1}] i polarna klaster analiza za period od 2011. do 2014. godine (levo) i sezone (desno)

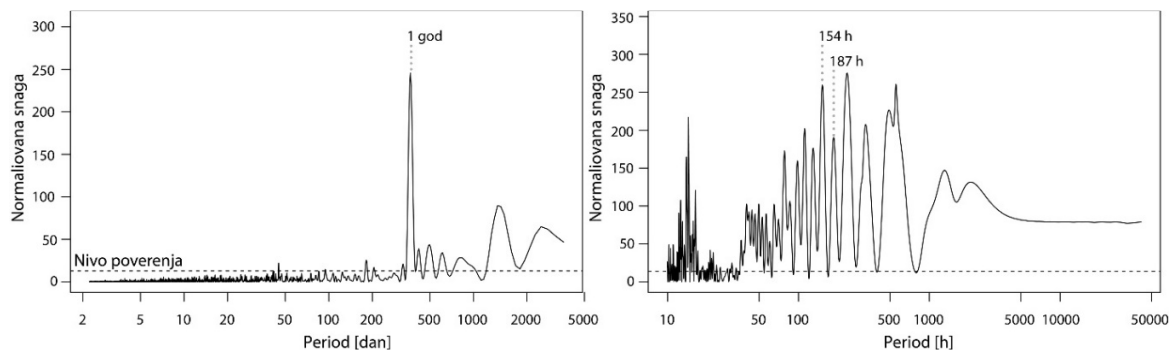


Slika 6.10. Analiza masenih koncentracija PM₁₀ [$\mu\text{g m}^{-3}$] u četiri opsega procentnih kvantila za period od 2011. do 2014. godine funkcijom uslovne verovatnoće (CBPF)

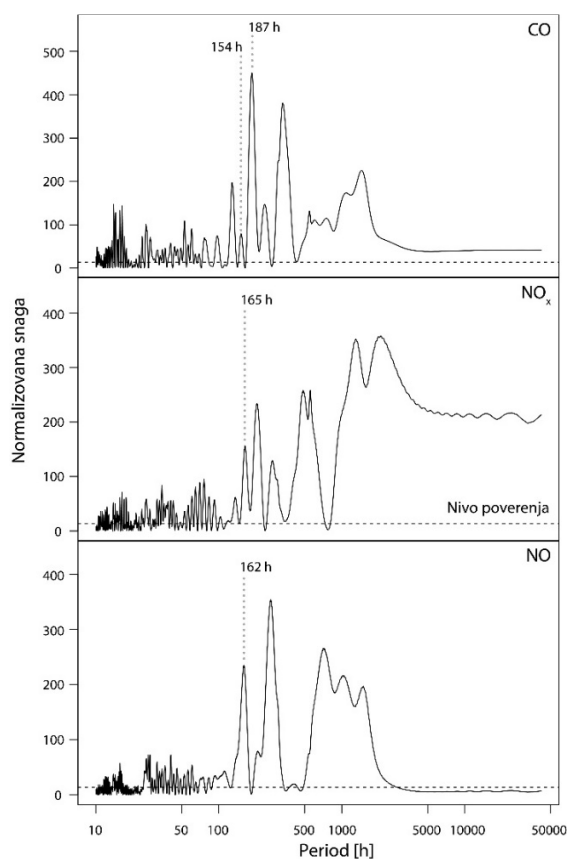
Do visokih koncentracija tokom jeseni i zime uglavnom dolazi zbog sagorevanja fosilnih goriva za potrebe grejanja, što se odražava na odsustvo pada tokom vikenda i odsustvo sedmodnevne periodičnosti (slika 6.11, levo). Značajna periodičnost potvrđena je samo za 45, 183 i 366 dana (Dilmaghani et al., 2007). Neznatni pad koncentracija tokom vikenda u svim sezonama (od 2,4% zimi do 7,3% leti) verovatno nastaje zbog nešto slabijeg intenziteta saobraćaja, ali i zbog pada industrijskih aktivnosti, dok sama konfiguracija mernog mesta koja dovodi do smanjene difuzije zagađujućih materija, u značajnoj meri umanjuje ovaj efekat. Međutim, analizom satnih vrednosti PM₁₀ za period od 2011. do 2014. godine mogu se uočiti jasno izraženi pikovi (na 6,4 i 7,8 dana) koji odgovaraju sedmodnevnim ciklusima što potvrđuje daleko značajni doprinos saobraćaja u poslednjih nekoliko godina (slika 6.11, desno). Ovu tezu potkrepljuje i izrazita sedmodnevna

6. Rezultati analize atmosferskih aerosola

periodičnost CO, NO_x i NO, veoma važnih produkata izduvnih gasova motora sa unutrašnjim sagorevanjem (slika 6.12).



Slika 6.11. Lomb-Scargle periodogram masenih koncentracija PM₁₀: srednje dnevne za period od 2003. do 2014. godine (levo) i srednje satne za period od 2011. do 2014. godine (desno)



Slika 6.12. Lomb-Scargle periodogram srednjih satnih koncentracija CO, NO_x i NO za period od 2011. do 2014. godine

6.1 Identifikacija mogućih izvora emisije

Analiza koncentracija čađi, elementnog i jonskog sastava, kao i sadržaja benzo(a)pirena u dnevnim uzorcima PM₁₀ za period od 2011. do 2014. godine ukazuje na postojanje više različitih vrsta izvora koje utiču na merno mesto (tabela 6.1).

Tabela 6.1. Godišnje koncentracije čađi, SO₂, NO₂, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺ i BaP [$\mu\text{g m}^{-3}$], i As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb, Cl⁻, Na⁺, K⁺, Mg i Ca [ng m^{-3}]

| Godina | Čađ | As | Cd | Cr | Mn | Ni | Pb | Cl ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | Na ⁺ | NH ₄ ⁺ | K ⁺ | Mg | Ca | BaP |
|--------|-------|------|------|------|------|------|-------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------|------------------------------|----------------|------|-------|------|
| 2011 | 36,94 | 2,69 | 0,23 | 7,36 | 7,01 | 5,01 | 10,06 | 3,38 | 13,72 | 22,60 | 2,87 | 7,72 | 1,29 | 0,74 | 11,37 | 4,62 |
| 2012 | 15,26 | 2,01 | 0,08 | 6,28 | 6,04 | 3,72 | 7,50 | 2,27 | 10,14 | 11,44 | 1,99 | 4,32 | 0,95 | - | 17,76 | 2,20 |
| 2013 | 27,83 | 1,75 | 0,14 | 8,03 | 5,85 | 4,17 | 6,18 | 2,15 | 8,72 | 11,04 | 2,11 | 5,57 | 0,84 | 0,86 | 9,09 | 1,69 |
| 2014 | 22,39 | 1,59 | 0,25 | 8,92 | 5,45 | 4,86 | 8,56 | 1,55 | 8,81 | 12,44 | 2,33 | 3,53 | 0,85 | 0,56 | 7,99 | 1,85 |

U najveće izvore PM₁₀ spadaju sagorevanje u industrijskim postrojenjima ili lokalnim domaćinstvima, poljoprivredni procesi i odlaganje otpada, sagorevanje goriva za potrebe grejanja, proizvodnja metala i ruda, kao i transport (Mijić et al., 2012; Rajšić et al., 2008; Mijić et al., 2010). Sulfati i nitrati u suspendovanim česticama najčešće su sekundarnog porekla, iako nastaju i tokom procesa sagorevanja (Chow et al., 1992). Prema izveštaju Lenschow et al. (2001), 30% pozadinskog nivoa PM₁₀ koncentracija u urbanim oblastima čine sekundarne neorganske suspendovane čestice sačinjene od amonijum nitrata i amonijum sulfata, 30% čine suspendovane čestice koje potiču od izduvnih gasova iz saobraćaja, sagorevanja lignita i drugih fosilnih goriva, kao i sekundarne organske suspendovane čestice. Preostalih 40% čine aerosoli koji potiču iz prirodnih izvora, zemljišta i pepela. Prema rezultatima iste studije, u odnosu na pozadinski nivo zagađenja, glavne saobraćajnice u gradu imaju oko 40% više zagađujućih materija, od čega polovina potiče od izduvnih gasova iz saobraćaja i trošenja guma, dok druga polovina potiče od resuspenzije čestica. Iako mogu poticati i iz prirodnih i iz antropogenih izvora, od ispitivanih minerala, Mn češće potiče iz zemljišta, dok su Cr, Pb i Ni češće posledica antropogenih aktivnosti. U odnosu na podatke iznete u nekoliko studija koje su se bavile suspendovanim česticama u gradovima Evrope (Hueglin et al., 2005; Heal et al., 2005; Querol et al., 2008), izmerene koncentracije Cr i As su više, što je verovatno posledica emisija iz industrije (Industrija papira, Ada Huja, Beograd i Hemijska industrija, Pančevo). Istovremeno, koncentracije Mn i Pb su umereno do značajno niže. U odnosu na rezultate nekih studija (Lenschow et al., 2001 i Pandolfi

et al, 2011), koncentracija amonijum i sulfatnih jona prilično je visoka što pokazuje da je udeo sekundarnih suspendovanih čestica veoma značajan u ulici kanjonskog tipa. Iste studije prikazuju 3 do 4 puta niže koncentracije Cl, koji je u okolini mernog mesta visok zbog upotrebe rastvarača u laboratorijama Gradskog zavoda za javno zdravlje, ali i emisija iz industrije papira (Ada Huja). Porast proizvodnje u ovoj industriji najverovatniji je uzrok i povećane koncentracije Na od 2012. godine.

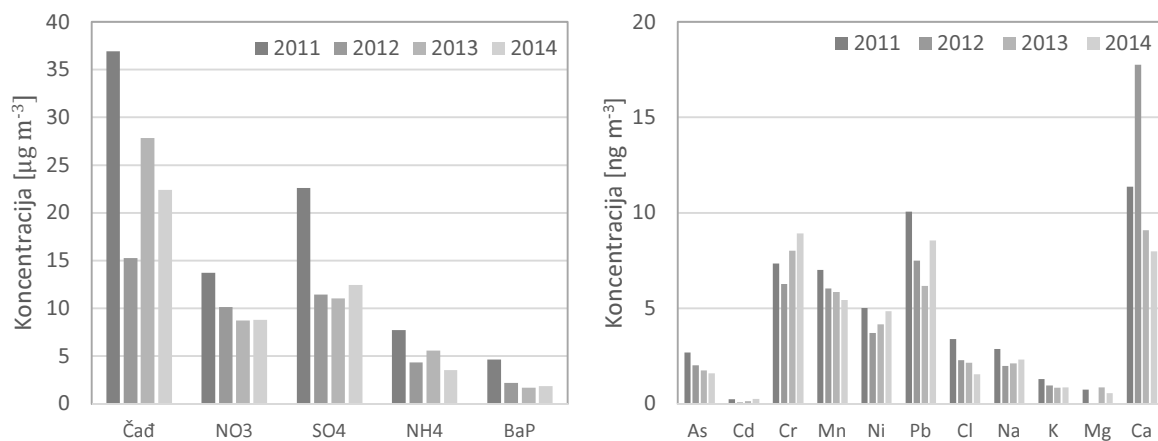
Najčešće prirodne izvore As, prema *National Atmospheric Emissions Inventory* (NAEI, 2014), predstavljaju vulkanska aktivnost i zemljište gde je vezan za okside Fe, Al i Mn. S druge strane, u najvažnije antropogene izvore ovog elementa ubrajaju se topionice metala, industrijski procesi, pesticidi na bazi arsena sada zabranjeni u razvijenim zemljama, i sagorevanje goriva, naročito nekvalitetnog uglja. Kadmijum se u prirodi nalazi kao posledica vulkanskih aktivnosti i erozije zemljišta, dok u najvažnije antropogene izvore spadaju kopanje i topljenje ruda, proizvodnja legura, sagorevanje fosilnih goriva u industriji ili za potrebe grejanja, sagorevanje otpada kao što su baterije na bazi kadmijuma i plastike, odložena elektronska oprema, fosfatna đubriva, itd. Hrom potiče iz direktnih, kao što su upotreba rastvarača u hemijskoj industriji, proizvodnja rude, proizvodnja čelika, bojenje kože, i indirektnih izvora u koje spadaju sagorevanje uglja i nafte, proizvodnja cementa i sagorevanje otpada. Mangan, uz Fe i Al, predstavlja sastavni deo seskvioksida zemljišta, ali potiče i od antropogenih izvora, kao što su proizvodnja nerđajućeg čelika, termoelektrane i sagorevanje uglja, na primer. Osim u zemljištu, Ni se može naći u produktima sagorevanja uglja, nafte i otpada, produktima industrije metala i legura, kao i transporta, pa se u značajnijim koncentracijama može naći u blizini termoelektrana i rafinerija nafte. Od kada je izbačeno kao aditiv gorivu, olovo se nalazi u emisijama iz industrija metala, naročito čelika, ali i sagorevanja čvrstog goriva i otpada. Natrijum potiče iz zemljišta ili iz antropogenih izvora kao što su industrija (gvožđa, stakla, papira, sapuna i tekstila), poljoprivreda i sagorevanje uglja u termoelektranama ili u domaćinstvima. Osim što potiče od erozije zemljišta, osnovne izvore kalijuma predstavljaju proizvodnja gvožđa i čelika, sagorevanje goriva i grejanje u domaćinstvima, a naročito sagorevanje drveta. Među najznačajnije izvore magnezijuma spadaju sagorevanje uglja u termoelektranama, industrijskim procesima ili u domaćinstvima za potrebe grejanja, proizvodnja cementa, poljoprivreda i proizvodnja stakla. Kalcijum potiče od erozije zemljišta, poljoprivrede, sagorevanja goriva u industrijskim procesima i za potrebe grejanja, kao i proizvodnje stakla, cementa i kreča. Izvori Cl mogu biti sredstva za čišćenje i dezinficijensi, ali i

emisije iz industrije papira i hrane. Amonijum jon igra veoma važnu ulogu u velikom broju procesa koji uključuju zakiseljavanje i eutrofikaciju. Učestvuje u formiranju sekundarnih suspendovanih čestica, najveći deo potiče od isparenja iz zemljišta, upotrebe otpada i od uzgajanja domaćih životinja.

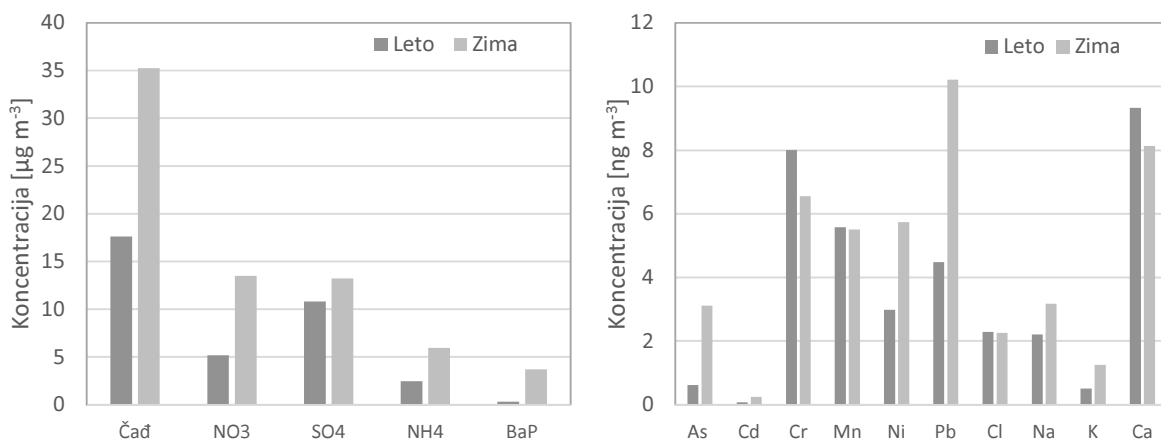
Imajući u vidu rezultate Mijića i koautora (2010), može se zaključiti da je u periodu od 2011. do 2014. godine došlo do veoma značajnog smanjenja koncentracija nekih elemenata u odnosu na period od 2003. do 2006. godine. Tako je od zakonske zabrane korišćenja goriva obogaćenog olovom 2011. godine došlo do drastičnog pada koncentracija sa prosečnih $47,7 \text{ ng m}^{-3}$ na vrednosti ispod 10 ng m^{-3} . Koncentracije Mn, Cd i Ni redukovane su sa $24,5 \text{ ng m}^{-3}$; $1,86 \text{ ng m}^{-3}$ i $9,8 \text{ ng m}^{-3}$ respektivno, dok je jedino je koncentracija Cr ostala na relativno sličnom nivou u odnosu na prethodni period ($8,9 \text{ ng m}^{-3}$).

Značajno smanjenje koncentracija u odnosu na 2011. godinu, kada je zabeleženo najveće zagađenje i najveći broj prekoračenja granica propisanih odgovarajućim standardima, opaža se za čađ i SO_4^{2-} , dok NO_3^- , NH_4^+ , benzo(a)piren i Cl pokazuju blag pad (slika 6.13). U periodu od 2012. do 2014. godine dolazi do relativne stagnacije ili blagog opadanja koncentracija velikog broja merenih veličina, dok su koncentracije Ni, Na i Cr u porastu. Za razliku od svih ostalih merenih veličina za koje su najveće koncentracije izmerene 2011., najveća koncentracija Ca zabeležena je 2012. godine. Koncentracije čađi, svih jona, benzo(a)pirena i skoro svih elemenata više su tokom zime, što ukazuje na dominantni udeo produkata sagorevanja različitih vrsta fosilnih goriva za potrebe grejanja, ali i ranije navedenih nepovoljnih meteoroloških uslova koji onemogućavaju difuziju zagađujućih materija (slika 6.14). S druge strane, koncentracije Cr i Ca više su tokom leta, dok koncentracije Mn i Cl ne pokazuju sezonsku zavisnost. Vikend efekat, uz smanjivanje koncentracija preko 10%, pokazuju čađ, NO_2 , CO, PM_{10} , As, Mn, Ni i BaP, koji je u slučaju Pb (29,6%), Mg (30,1%), Cd (32,4%) i Ca (37,3%) naročito izražen (slika 6.15). S druge strane, može se primetiti blago povećanje koncentracija SO_2 , NO_3^- i K (do 6,4%), nešto veće Na (19,9%), dok se koncentracije Cl, SO_4^{2-} , NH_4^+ i Cr praktično ne menjaju.

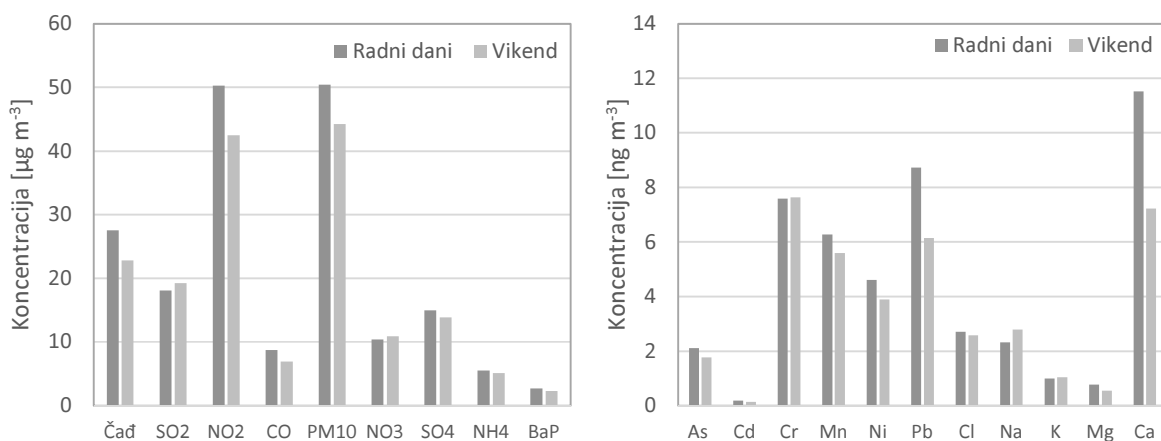
6. Rezultati analize atmosferskih aerosola



Slika 6.13. Godišnje koncentracije merenih veličina u uzorcima PM₁₀



Slika 6.14. Koncentracije merenih veličina u uzorcima PM₁₀ tokom leta i zime



Slika 6.15. Koncentracije merenih veličina u uzorcima PM₁₀ tokom radnih dana i vikenda

6. Rezultati analize atmosferskih aerosola

Za određivanje potencijalnih izvora emisije US EPA Unmix model primenjen je na 247 dnevnih koncentracija čađi, benzo(a)pirena, As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb, NO₃⁻, K⁺, SO₄²⁻ i NH₄⁺ izmerenih u uzorcima PM₁₀ za period od 2011. do 2014. godine (tabela 6.1.1). Odabir ulaznih varijabli vršen je pomoću kombinacije pokušaja i grešaka sa ciljem maksimiziranja broja ulaznih varijabli koje daju fizički interpretabilna rešenja. Za koncentracije ispod granice detekcije (GD) korišćene su vrednosti GD/2.

Rezultati analize ukazuju na postojanje četiri dominantna izvora čiji su profili i ukupni doprinosi dati u tabeli 6.1.1, a stabilnost rešenja i parametri linearne regresije u tabelama 6.1.2 i 6.1.3.

Tabela 6.1.1. Sastav profila rekonstruisanih pomoću modela Unmix [%]

| Vrsta | Izvor | | | |
|-------------------------------|---------------------------------------|---------------------|--|----------------------------------|
| | Sagorevanje fosilnih goriva i biomase | Industrijski izvori | Sekundarni aerosoli i oksidovane vrste | Saobraćaj i resuspenzija čestica |
| Čađ | 34,3 | 5,9 | 12,2 | 47,6 |
| As | 72,3 | 6,1 | 0 | 21,6 |
| Cd | 12,5 | 82,2 | 5,3 | 0 |
| Cr | 15,6 | 0 | 0 | 84,4 |
| Mn | 23,7 | 0,4 | 0 | 75,9 |
| Ni | 35,9 | 0 | 0 | 64,1 |
| Pb | 11,1 | 62,1 | 6,4 | 20,4 |
| NO ₃ ⁻ | 47,0 | 2,6 | 29,3 | 21,1 |
| SO ₄ ²⁻ | 16,8 | 7,7 | 46,0 | 29,4 |
| NH ₄ ⁺ | 12,8 | 16,4 | 70,8 | 0 |
| K ⁺ | 45,3 | 7,3 | 21,1 | 26,3 |
| BaP | 94,2 | 4,0 | 1,8 | 0 |
| Srednji doprinos | 35,1 | 16,2 | 16,1 | 32,6 |

6.1.1 Sagorevanje fosilnih goriva i biomase (SFGB)

Profil u kome dominiraju benzo(a)piren (94,2%) i As (72,3%), uz značajno učešće NO₃⁻, K⁺, Ni i čađi (47,0%, 45,3%, 35,9% i 34,3%, respektivno), ukupnim izmerenim koncentracijama doprinosi sa 35,1% i može se pripisati sagorevanju fosilnih goriva i biomase u stacionarnim izvorima. U urbanim sredinama benzo(a)piren (EEAR, 2013), kalijum (Khalil i Rasmussen, 2003) i arsen (DEFRAEA, 2002) uglavnom potiču od nepotpunog sagorevanja fosilnih goriva i drveta, dok izvori Ni mogu biti sagorevanje sirove nafte u termoelektranama ili za potrebe grejanja (Pacyna i Pacyna, 2001).

6. Rezultati analize atmosferskih aerosola

Tabela 6.1.2. *Apsolutne vrednosti profila [ng m^{-3}] rekonstruisanih izvora emisije PM_{10} pomoću modela Unmix i stabilnost rešenja dobijena bootstrap metodom*

| Merena veličina | SFGB | | | II | | | | SA/OV | | | | S/RČ | | | | |
|--------------------|--------|---------|------|---------|--------|---------|------|---------|--------|---------|------|---------|--------|---------|-------|---------|
| | Profil | 25 p.k. | M | 75 p.k. | Profil | 25 p.k. | M | 75 p.k. | Profil | 25 p.k. | M | 75 p.k. | Profil | 25 p.k. | M | 75 p.k. |
| Čađ | 8,87 | 5,91 | 8,27 | 10,59 | 1,52 | 0 | 1,03 | 2,22 | 3,15 | 1,33 | 2,59 | 3,81 | 12,32 | 11,46 | 13,76 | 16,37 |
| As | 1,43 | 1,25 | 1,46 | 1,67 | 0,12 | 0,08 | 0,15 | 0,19 | 0 | 0 | 0,03 | 0,08 | 0,43 | 0,31 | 0,38 | 0,47 |
| Cd | 0,02 | 0,01 | 0,03 | 0,05 | 0,15 | 0,13 | 0,14 | 0,16 | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,01 | 0 | 0 | 0 | 0,01 |
| Cr | 1,24 | 0,36 | 0,96 | 1,47 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,02 | 0,25 | 6,72 | 6,09 | 7,10 | 8,09 |
| Mn | 1,48 | 0,93 | 1,35 | 1,81 | 0,03 | 0 | 0,02 | 0,22 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4,73 | 4,04 | 4,78 | 5,43 |
| Ni | 1,75 | 1,40 | 1,73 | 2,13 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3,12 | 2,63 | 3,04 | 3,45 |
| Pb | 0,86 | 0,35 | 0,83 | 1,21 | 4,84 | 4,31 | 5,11 | 5,67 | 0,50 | 0,34 | 0,52 | 0,73 | 1,59 | 1,20 | 1,55 | 1,96 |
| NO_3^- | 4,48 | 3,76 | 4,28 | 5,07 | 0,25 | 0,13 | 0,40 | 0,57 | 2,79 | 2,16 | 2,77 | 3,32 | 2,01 | 1,61 | 2,05 | 2,53 |
| SO_4^{2-} | 2,25 | 1,59 | 2,15 | 3,02 | 1,03 | 0,70 | 0,99 | 1,33 | 6,15 | 4,10 | 5,27 | 6,54 | 3,93 | 3,59 | 4,33 | 5,07 |
| NH_4^+ | 0,51 | 0,33 | 0,55 | 0,78 | 0,66 | 0,55 | 0,69 | 0,79 | 2,84 | 2,15 | 2,51 | 3,04 | 0 | 0 | 0,15 | 0,28 |
| K^+ | 0,38 | 0,32 | 0,37 | 0,44 | 0,06 | 0,04 | 0,06 | 0,08 | 0,18 | 0,14 | 0,17 | 0,21 | 0,22 | 0,20 | 0,24 | 0,28 |
| BaP | 2,26 | 1,95 | 2,33 | 2,59 | 0,09 | 0,03 | 0,09 | 0,18 | 0,04 | 0 | 0,03 | 0,08 | 0 | 0 | 0 | 0 |

p.k. – procentni kvantil, M – medijana

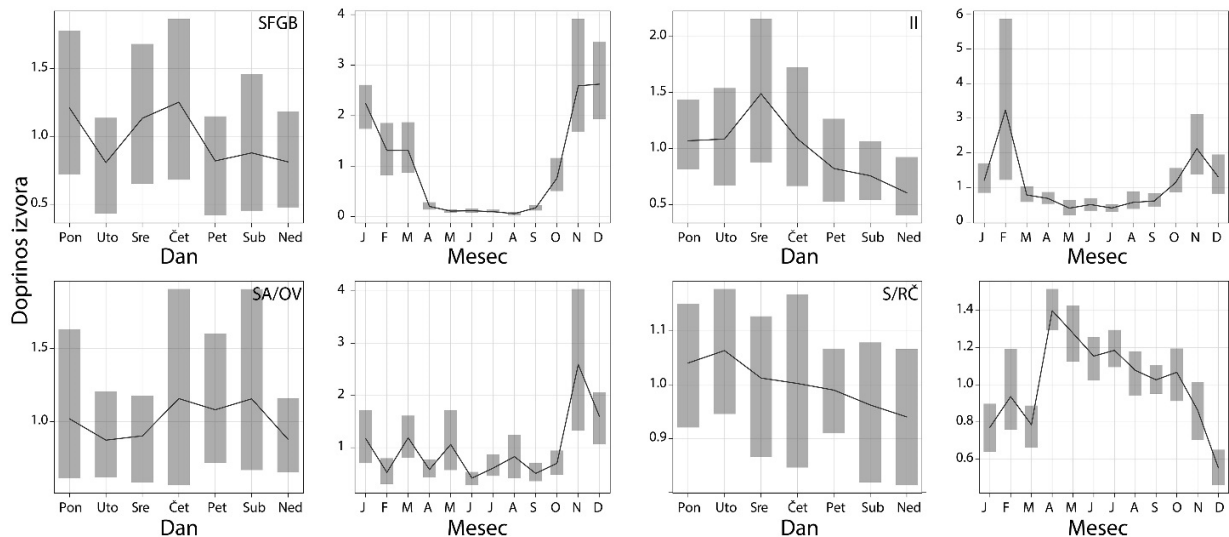
Tabela 6.1.3. *Parametri linearne regresije izmerenih koncentracija čađi, elemenata i jona i odgovarajućih koncentracija modeliranih pomoću Unmix ($y=ax+b$)*

| Merena veličina | a | b | r^2 |
|-----------------|------|-------|-------|
| Čađ | 1,04 | -1,50 | 0,66 |
| As | 1,01 | -0,04 | 0,93 |
| Cd | 1,01 | -0,01 | 0,96 |
| Cr | 0,56 | 3,10 | 0,28 |
| Mn | 0,91 | 0,34 | 0,50 |
| Ni | 0,96 | -0,38 | 0,63 |
| Pb | 0,98 | 0,33 | 0,84 |
| NO_3 | 0,99 | 0,28 | 0,90 |
| SO_4 | 1,01 | -0,20 | 0,91 |
| NH_4 | 1,00 | -0,06 | 0,98 |
| K^+ | 0,99 | 0,01 | 0,92 |
| BaP | 1,01 | -0,15 | 0,98 |

Izrazita sezonska zavisnost doprinosa ovog izvora (slika 6.1.1.1), značajna negativna korelacija sa ambijentalnom temperaturom ($r = -0,64$), kao i korelacija sa SO_4^{2-} (0,58), ukazuju na to da ovaj

6. Rezultati analize atmosferskih aerosola

profil potiče od sagorevanja različitih vrsta goriva za potrebe grejanja. U urbanoj zoni Beograda smešten je veliki broj raznovrsnih grejnih jedinica, od gradskih toplana, do individualnih kotlarnica i ložišta, kao i mnogobrojnih manjih proizvodnih pogona, što značajno utiče na veliko zagađenje vazduha naročito u hladnijem delu godine.



Slika 6.1.1.1. Dnevne i mesečne varijacije normalizovanih doprinosa izvora PM₁₀ rekonstruisanih pomoću modela Unmix

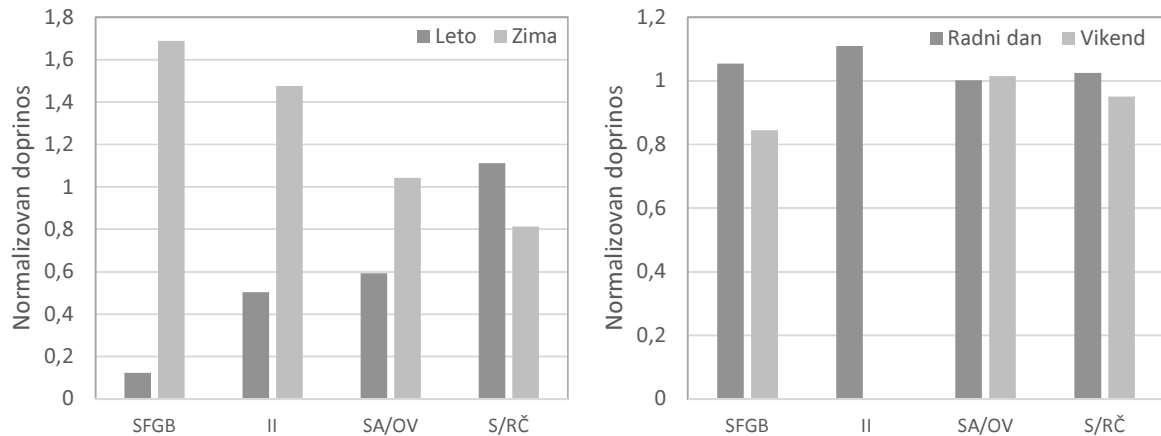
6.1.2 Industrijski izvori (II)

U drugom profilu dominiraju Cd i Pb (82,2 i 62,1%) koji u urbanoj sredini potiču iz većeg broja izvora, a osim što se mogu naći u produktima sagorevanja fosilnih goriva za potrebe industrije, nalaze se i u produktima industrije, naročito industrije metala i čelika, sagorevanja čvrstog otpada, kao i skladištenja elektronske opreme, baterija na bazi kadmijuma i plastike (Pacyna, 1984). Iz navedenih razloga ovaj profil, koji ukupnim koncentracijama doprinosi sa 16,2%, može se pripisati emisijama iz lokalnih industrijskih procesa. Značajan pad doprinosa izvora tokom vikenda odgovara očekivanoj aktivnosti (slika 6.1.2.1), dok je povećanje u hladnijem delu godine posledica ranije navedenih meteoroloških uslova (slika 6.1.1.1).

6.1.3 Sekundarni aerosoli i oksidovane vrste (SA/OV)

Veliki udeo NH₄⁺ (70,8%) i SO₄²⁻ (46,0%) jona, koji nastaju u reakcijama neutralizacije NH₃ i oksidacije SO₂, i nitrata (29,3%) pripada profilu koji se može pripisati sekundarnim aerosolima i oksidovanim vrstama. Formiranje amonijum nitrata i amonijum sulfata je izrazito nelinearan,

sezonski zavisan proces, koji uključuje produkte izduvnih gasova iz saobraćaja i produkte sagorevanja iz stacionarnih izvora (Almeida et al., 2005).



Slika 6.1.2.1. Srednji normalizovani doprinosi izvora tokom leta i zime (levo) i tokom radnih dana i vikenda (desno)

Prethodne studije ukazuju na povećanje fotohemijske produkcije amonijum sulfata tokom leta zbog većeg intenziteta sunčevog zračenja i suprotan trend nitrata, čije su koncentracije najveće tokom zime (Hasheminassab i Sina, 2013 i Hailin et al., 2008). Najveći doprinos ovog izvora registrovan je tokom zime (slika 6.1.2.1, levo), pošto su u tom periodu i koncentracije prekursora SO₂ i NO_x najveće. Uzimajući u obzir osobenosti mernog mesta i smanjenu disperziju zagađujućih materija, izostanak dnevnih varijacija i vikend efekta je očekivan (slika 6.1.2.1, desno). Pošto se depozicija sulfatnih aerosola odvija znatno sporije od amonijaka ili azotne kiseline, određeni udeo aerosola amonijum sulfata potiče i iz transporta (NOAA, 1999). U ukupnom doprinosu ovaj izvor učestvuje sa 16,1%.

6.1.4 Saobraćaj i resuspenzija čestica (S/RČ)

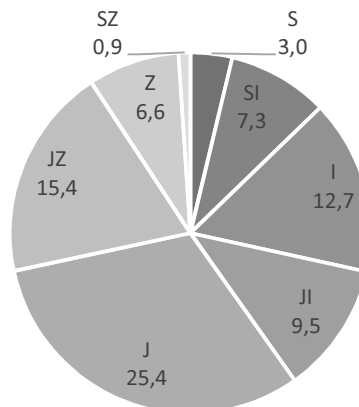
Značajan udeo Cr (84,4%), Mn (75,9%), Ni (64,1%) i čađi (47,6%) dodeljen je profilu koji u ukupnim koncentracijama učestvuje sa 32,6%. U odnosu na emisije iz kočionih sistema i sa guma vozila, koje su identifikovane kao važan izvor Cr, Mn, Ni i Pb, čestice koje se nalaze u izduvnim gasovima predstavljaju relativno mali deo ukupne emisije iz saobraćaja (Furusjö et al., 2007 i Hjortenkrans et al., 2007). Pošto su merenja vršena u prometnoj ulici, ispresecanoj mnogobrojnim raskrsnicama, u kojoj se saobraćaj odvija veoma sporo, uz česte gužve i zastoje, doprinos emisija iz kočionog sistema je posebno izražen (Johansson et al., 2009). S druge strane, aktivnost ljudi nije

vezana isključivo za radne dane, pa vikend efekat nije izražen u punoj meri (slika 6.1.2.1, desno). Dok saobraćaj varira tokom godine, procesi resuspenzije su intenzivniji tokom letnjih meseci, kada je zbog manje količine padavina smanjen obim mokre depozicije suspendovanih čestica, i kada je zemljište suvo i rastresito (slika 6.1.2.1, levo).

6.2 Analiza transporta

Za analizu transporta za period do 2011. godine korišćene su srednje dnevne masene koncentracije PM_{10} sa pridruženim trajektorijama izračunatim za svaka tri sata počev od ponoći po lokalnom vremenu za osam visina (100, 200, 300, 500, 750, 1000, 1500 i 2000 m) iznad površine tla. Za period od 2011. godine korišćene su srednje satne masene koncentracije sa pridruženim trajektorijama izračunatim za odgovarajući sat za isti skup visina. Zbog načina izbora reprezentativnih trajektorija opisanim u poglavlju 5.5, prikazani su rezultati od 2005. godine pošto su podaci o visini PGS raspoloživi od decembra 2004. godine.

Rezultati sektorske analize za period od 2005. do 2014. godine pokazuju da najveće zagađenje dolazi sa juga i jugozapada, a najmanje sa severa i severozapada, iako u zavisnosti od godine, značajan doprinos može biti i sa istoka i jugoistoka (slika 6.2.1).

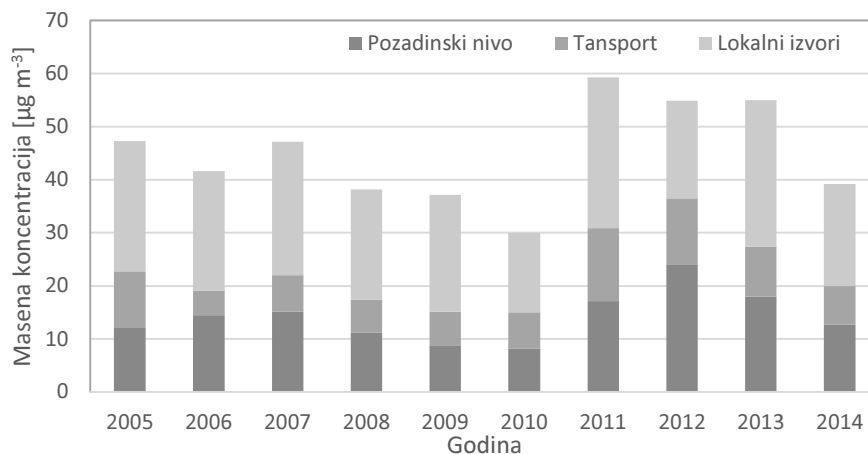


Slika 6.2.1. Doprinos transporta [$\mu\text{g m}^{-3}$] izmerenim masenim koncentracijama PM_{10} u zavisnosti od sektora

Međutim, najmanja učestanost pristizanja vazдушnih masa registrovana je upravo iz najzagađenijih sektora, što u velikoj meri umanjuje njihov doprinos izmerenim koncentracijama. Rezultati analize

pokazuju da je područje Beograda najčešće pod uticajem zagađenja sa istoka, zapada i severozapada, što je uglavnom obrazac koji se ponavlja za sve godine analiziranog perioda.

Na slici 6.2.2 prikazana je dinamika udela pozadinskog nivoa, transporta i doprinosa lokalnih izvora. Tokom analiziranog perioda pozadinski nivo kretao se u opsegu od 8 do 24 $\mu\text{g m}^{-3}$ (23 do 44% udela u izmerenim koncentracijama), transport u opsegu od 5 do 14 $\mu\text{g m}^{-3}$ (11 do 23%), dok je dominacija lokalnih izvora u opsegu od 15 do 28 $\mu\text{g m}^{-3}$ (34 do 60%) zabeležena tokom svih godina izuzev 2012. Posmatrano zbirno, udeo transporta, pozadinskog nivoa i lokalnih izvora u okolini mernog mesta iznosi oko 19, 31 i 50%, respektivno i ogovara njegovoj poziciji u ulici kanjonskog tipa.

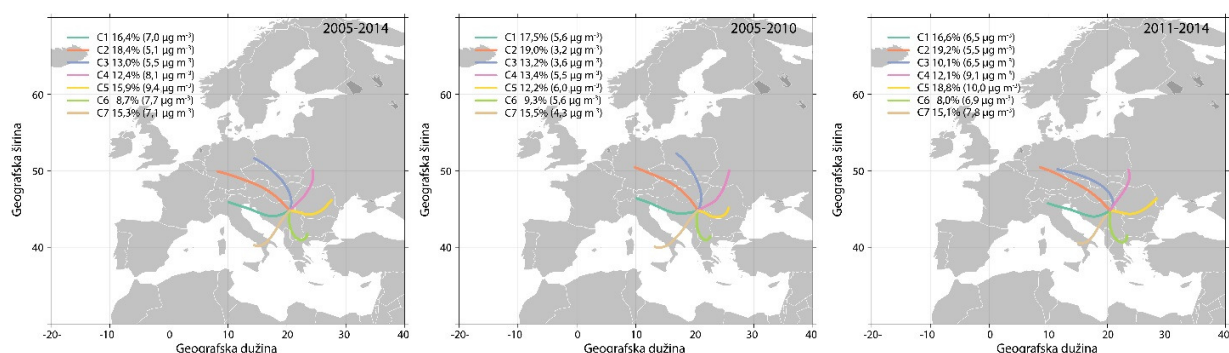


Slika 6.2.2. Udeo pozadinskog nivoa, transporta i lokalnih izvora u izmerenim masenim koncentracijama PM_{10}

U periodu do 2010. godine može se primetiti pad doprinosa lokalnih izvora PM_{10} koji se odrazio i na pad pozadinskog nivoa zagađenja, čime se može potvrditi ranije izneta pretpostavka da nastaje kao posledica sveobuhvatne rekonstrukcije termoenergetskog sistema i prelaska na daljinski sistem grejanja. Udeo lokalnog zagađenja, koje obuhvata lokalne izvore i pozadinski nivo, skoro je udvostručen 2011. godine ($45 \mu\text{g m}^{-3}$) u odnosu na prethodnu ($23 \mu\text{g m}^{-3}$). Ovako visok doprinos izmerenim koncentracijama zadržava se naredne dve godine, sve do 2014. u kojoj je zabeležen veliki pad na $32 \mu\text{g m}^{-3}$. Trend promena udela lokalnog zagađenja potvrđuje zaključak da do povećanja masenih koncentracija PM_{10} od 2011. godine u najvećoj meri dolazi zbog intenziviranja drumskog saobraćaja, kao i da pad tokom 2014. godine najverovatnije nastaje kao posledica njegovog smanjivanja zbog ekonomske krize i drastičnog pada standarda stanovništva.

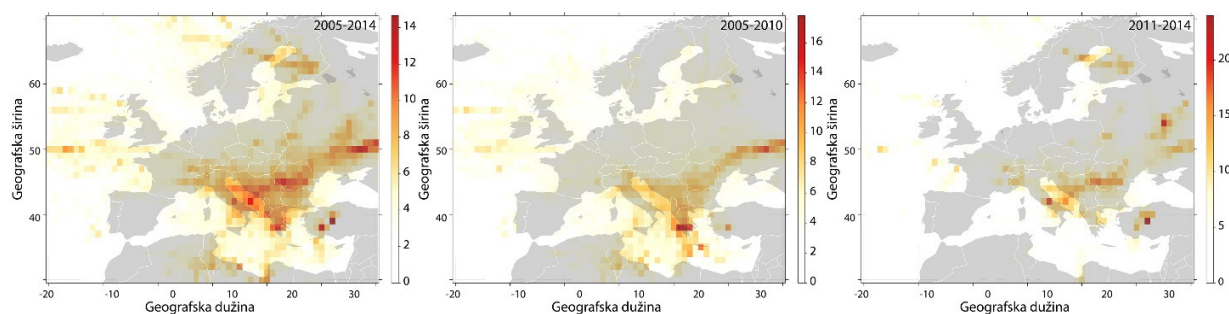
6. Rezultati analize atmosferskih aerosola

Nakon perioda stagnacije doprinosa transportovanog zagađenja izmerenim koncentracijama PM_{10} od 2007. do 2010. godine (oko $7 \mu\text{g m}^{-3}$), udeo transporta raste na oko $11 \mu\text{g m}^{-3}$ tokom 2011., nakon čega sledi linearni pad do nešto više od $7 \mu\text{g m}^{-3}$ tokom 2014. godine. Klaster analiza trajektorija za period do 2010. i od 2011. godine pokazuje da dominantna promena udela transporta potiče od značajnog povećanja učestanosti i odgovarajućih doprinosa izmerenim koncentracijama klastera C4 i C5 koji dolaze sa istoka i severoistoka, a neznatna i od klastera C3 koji dolazi sa severa (slika 6.2.3).



Slika 6.2.3. Srednja vrednost udela u izmerenim koncentracijama PM_{10} [$\mu\text{g m}^{-3}$] i učestanost pristizanja vazдушnih masa pridružene odgovarajućim klasterima trajektorija

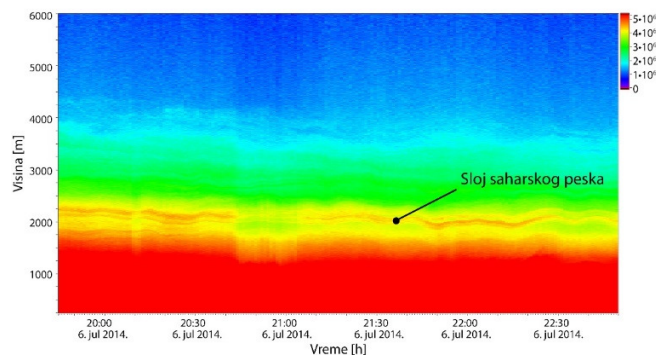
Na osnovu ovih rezultata može se zaključiti da je promena meteoroloških uslova na regionalnom nivou u periodu posle 2011. godine doprinela povećanju koncentracija PM_{10} u Beogradu za oko $4 \mu\text{g m}^{-3}$. Analiza rezultata modela PSCF i CWT pokazuje da ova razlika nastaje kao posledica uticaja različitih regionalnih i udaljenih izvora emisije tokom dva perioda (slika 6.2.4). Rezultati modela PSCF nisu prikazani da bi se izbegla prenatrpanost.



Slika 6.2.4. Identifikacija potencijalnih izvora emisije PM_{10} analizom trajektorija otežinjenih koncentracijama (CWT) [$\mu\text{g m}^{-3}$]

6. Rezultati analize atmosferskih aerosola

Dok je područje Beograda bilo pod uticajem zagađenja iz Italije, zemalja bivše Jugoslavije, Albanije, Grčke, Severne Afrike, Rumunije, Bugarske, Turske i Ruske federacije u periodu do 2011. godine, promena meteoroloških uslova dovodi do značajnog transporta PM_{10} iz zapadnog i severozapadnog dela Evrope (sever Italije i Francuska), kao i intenziviranja doprinosa izvora sa istoka i zapada (Rumunija i centralna Italija), ali i smanjenje doprinosa sa juga. Kao relativno česta pojava može se navesti primer transporta saharskog peska, čiji doprinos tokom epizoda povoljnih meteoroloških uslova može biti značajan (slika 6.2.5).



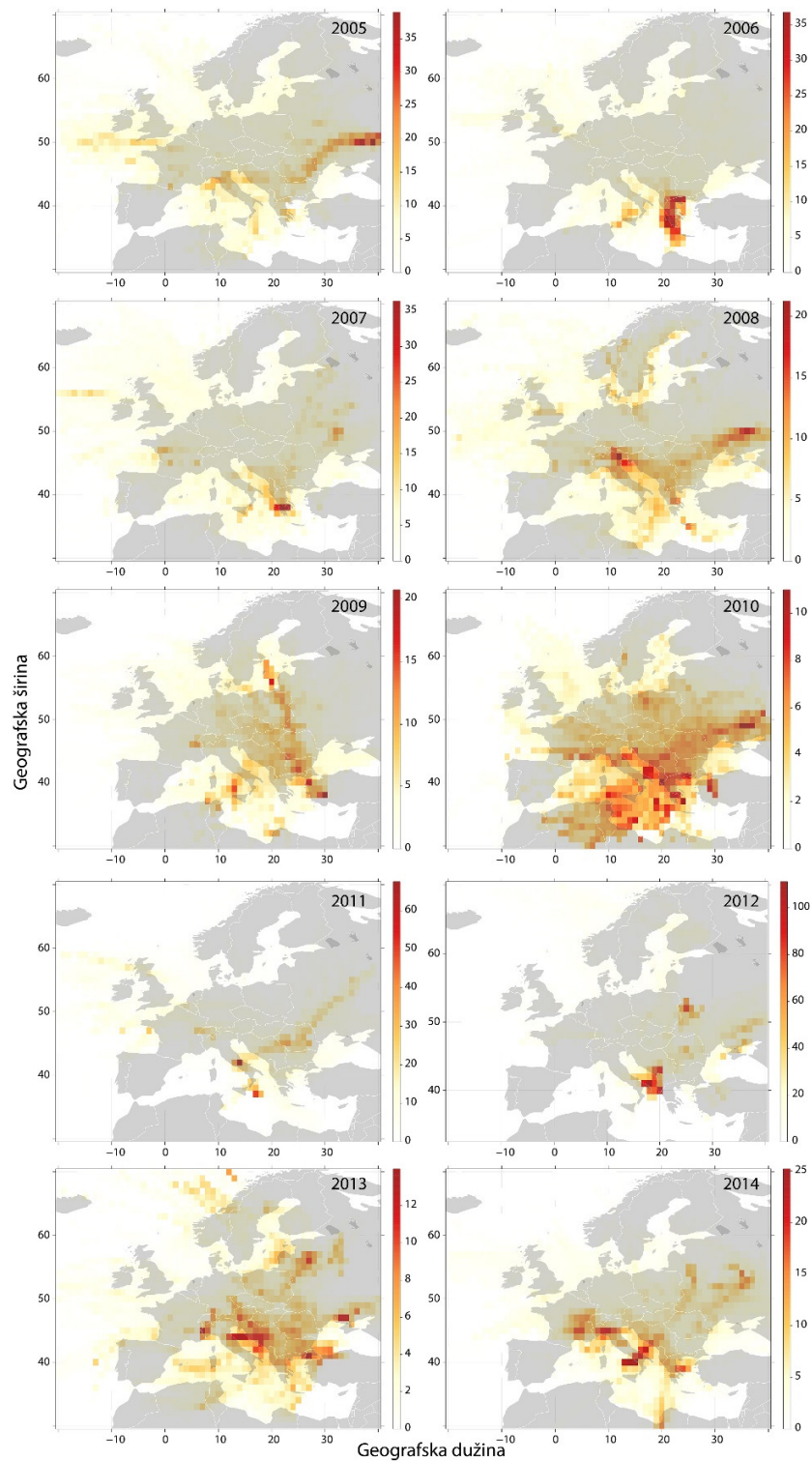
Slika 6.2.5. Signal korigovan sa R^2 na 355 nm tokom epizoda merenja u Beogradu pomoću Lidar sistema tokom jula 2014. godine

Uticaj transporta na merno mesto veoma se menjao u proteklih deset godina (slika 6.2.6). Može se zaključiti da porast njegovog doprinosa tokom 2011. i 2012. godine verovatno potiče od najznačajnijih izvora emisije koji se nalaze u Italiji, zemljama Zapadnog Balkana i Ruske federacije, kao i izvora emisije srednjeg intenziteta koji se nalaze u Rumuniji i Zapadnoj Evropi.

U zavisnosti od promene meteoroloških uslova i visine planetarnog graničnog sloja mešanja tokom sezona, može se primetiti značajna razlika u uticaju transporta na područje Beograda (slika 6.2.7). Kako se i očekuje, doprinosi izmerenim koncentracijama najveći su tokom jeseni i zime. Za razliku od proleća i zime, najznačajniji izvori tokom jeseni i leta ne nalaze se na velikoj udaljenosti od Beograda (Italija, Rumunija i Grčka, odnosno jug i istok, respektivno).

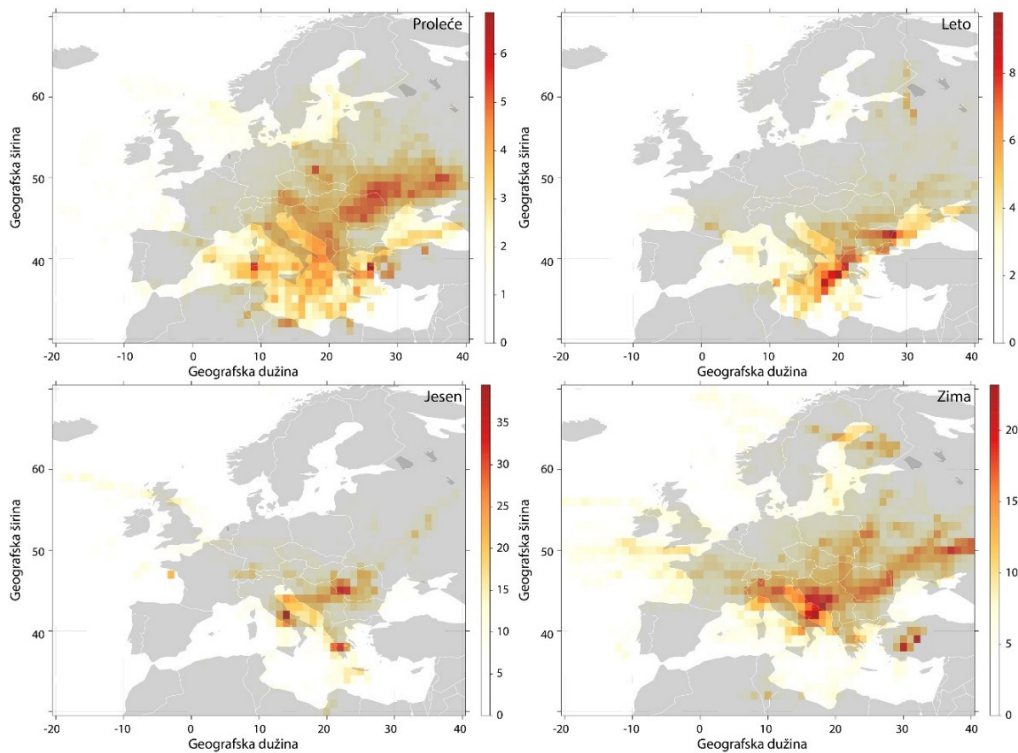
Na kraju, poređenjem mapa dobijenih primenom modela trajektorija otežinjenih koncentracijama sa koncentracijama izmerenim na lokalnim mernim stanicama (slika 6.2.8) (EEA, 2010) može se zaključiti da metoda selekcije trajektorija opisana u poglavlju 5.5 predstavlja značajno unapređenje načina analize transporta i njegovog uticaja na merno mesto.

6. Rezultati analize atmosferskih aerosola

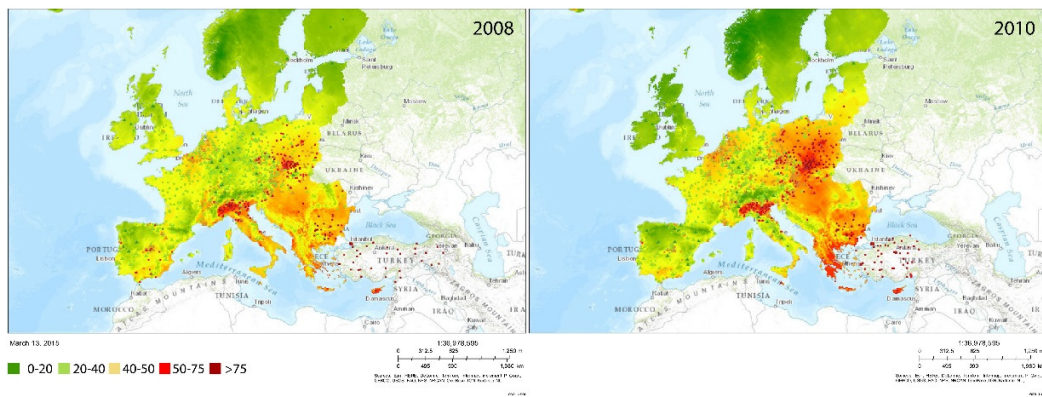


Slika 6.2.6. Mape potencijalnih izvora PM_{10} dobijene pomoću modela trajektorija otežinjenih koncentracijama (CWT) [$\mu\text{g m}^{-3}$]

6. Rezultati analize atmosferskih aerosola



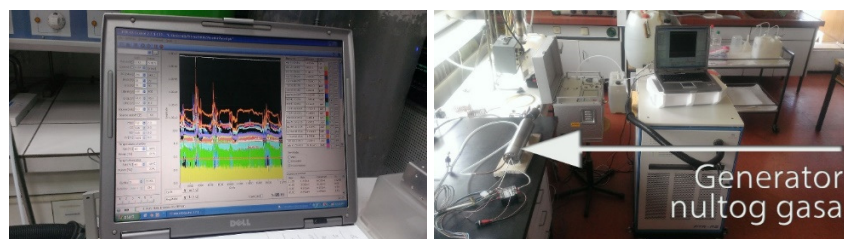
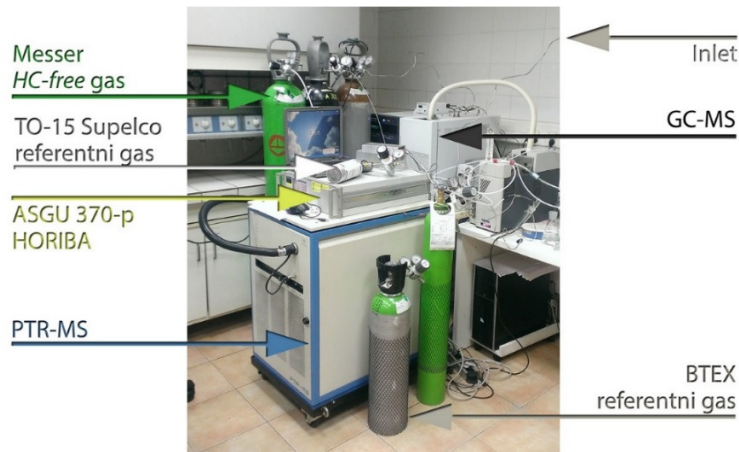
Slika 6.2.7. Sezonska zavisnost potencijalnih izvora PM_{10} dobijene pomoću modela trajektorija otežinjenih koncentracijama [$\mu\text{g m}^{-3}$]



Slika 6.2.8. Masene koncentracije PM_{10} izmerene na lokalnim mernim stanicama za 2008. i 2010. godinu [$\mu\text{g m}^{-3}$] (EEA, 2010)

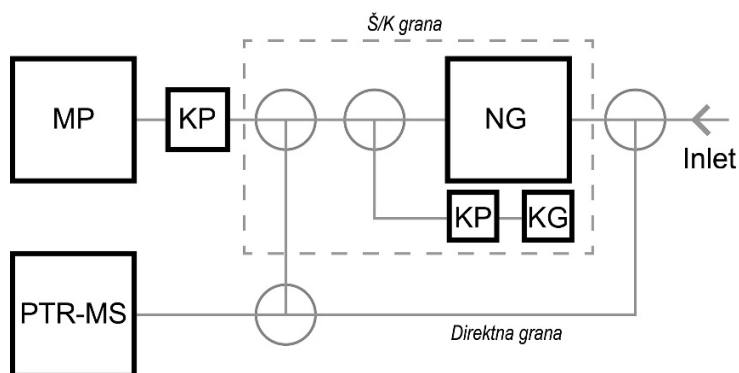
7 Rezultati analize isparljivih organskih jedinjenja

Koncentracije isparljivih organskih jedinjenja na 36 molekulske mase merene su uređajem PTR-MS u periodu od 22. januara do 24. marta 2014. godine u Gradskom zavodu za javno zdravlje Beograd (slika 6.1). Merenja su vršena kontinuirano, uz prekide za određivanje nivoa šuma (po 10 min, 4 puta dnevno) i kalibraciju (5 puta za ceo period). Na slici 7.1 prikazan je deo opreme korišćene za merenja (gore i dole levo) i kalibraciju uređaja PTR-MS (dole desno).



Slika 7.1. Deo opreme korišćen za merenja i kalibraciju uređaja PTR-MS

Merni sistem sastoji se od uređaja PTR-quad-MS, generatora nultog gasa razvijenog u Laboratoriji za fiziku okoline Instituta za fiziku Univerziteta u Beogradu, referentnog gasa i mešača gasova (*Horiba ASGU370-p*) povezanih na način prikazan na slici 7.2.



Slika 7.2. Eksperimentalna postavka: Š/K – grana za određivanje šuma i kalibraciju, direktna grana – za merenje koncentracija IOJ, MP – membranska pumpa, KP – kontroleri protoka, NG – generator nultog gasa, KG – kalibracioni gas

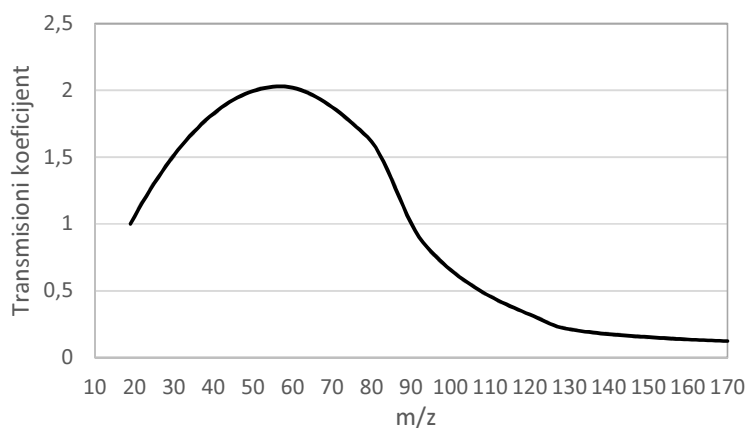
Inlet uređaja, pasivizirana čelična cev dužine 3 m unutrašnjeg prečnika 3 mm grejana na 70 °C, postavljena je na 3 m iznad površine tla. Podaci su dobijeni u ciklusima od oko 24 s, uz vreme integracije od 0,5 s za IOJ i kontrolne parametre m/z 21, m/z 30, m/z 32 i m/z 37, kao i 2 s za m/z 25. Vreme reakcije od 90 μ s i parametar E/N od 145 Td dobijeni su za pritisak u drift cevi u opsegu od 2,08 do 2,11 mbar, temperaturu od 60 °C i napon od 600 V. Odbroj prvog klastera $H_3O^+H_2O$ kretao su u opsegu od 1% do 7% srednjeg odbroja primarnih H_3O^+ jona od $5,1 \cdot 10^6$ cps.

Kalibracija uređaja urađena je na osnovu Taipale i koautora (2008) korišćenjem TO-15 *Supelco* gasne smeše (m/z 57, m/z 79, m/z 93, m/z 107 i m/z 121) razblažene nultim gasom (*Messer HC-free*) uz pomoć *Horiba ASGU 370-p* sistema do pet nivoa koncentracija u rasponu od 0,5 do 100 ppb. Konstante reakcije i transmisioni koeficijenti dati su u tabeli 7.1, dok je transmisiona kriva za kalibraciju urađenu 7. februara prikazana na slici 7.3. Izračunate normalizovane osetljivosti nalaze su u opsegu od 6,2 do 14,3 ncps ppb⁻¹. Granice detekcije srednjih satnih vrednosti manje su od 0,5 ppb, osim za metanol (2,0 ppb) i aceton (1,1 ppb). Signali od značaja, određeni pomoću metoda koji su razvili Galbally i koautori (2008), dobijeni su za 29 od 36 masa koje su korišćene za dalju analizu.

Tabela 7.1 Konstante reakcije i transmisioni koeficijenti korišćeni za kalibraciju

| Parametar | m/z 57 | m/z 79 | m/z 93 | m/z 107 | m/z 121 |
|--|--------|--------|--------|---------|---------|
| Konstanta reakcije [$10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$] | 1,73 | 1,97 | 2,12 | 2,28 | 2,47 |
| Transmisioni koeficijent | 2,06 | 1,57 | 0,82 | 0,49 | 0,31 |

Pored koncentracija IOJ, mereni su meteorološki parametri (pravac i brzina vetra, pritisak, temperatura, relativna vlažnost i intenzitet padavina) i koncentracije NO_x, NO₂, NO, SO₂, CO i PM₁₀ referentnim uređajima stanice za automatski monitoring Gradskog zavoda za javno zdravlje Beograd opisanim u poglavlju 4.



Slika 7.3. Relativna transmisiona kriva

7.1 Analiza isparljivih organskih jedinjenja

Zima 2013/2014. godine bila je veoma topla, sa srednjim, minimalnim i maksimalnim temperaturama višim od višegodišnjeg proseka, i suva, sa znatno nižom ukupnom količinom padavina od prosečne (RHMZb, 2014). Ovakve vremenske prilike u mnogome su nastale kao posledica pojave tri toplotna talasa, koji predstavljaju periode od najmanje 6 dana tokom kojih se maksimalna dnevna temperatura kreće u kategorijama od toplo, do vrlo toplo. Krajem decembra na većini meteoroloških stanica zabeležen je prvi talas, tokom prve dve dekade januara drugi, dok je treći registrovan u februaru.

Do 21. januara teritorija Srbije bila je pod uticajem toplih vazdušnih masa što je uslovalo suvo vreme. Nakon toga usledio je prodor vazdušnih masa iz zapadne Evrope na istok, što je u oblasti zapadnog Mediterana uslovalo pojavu ciklona i njegov prelazak preko teritorije Srbije, oblačno

vreme uz sporadičnu kišu. U periodu posle 24. januara dolazi do pada temperature, a kiša prelazi u sneg, kada dolazi i do formiranja manjeg snežnog pokrivača. Poslednja dva dana januara i prva dva dana februara obeležilo je formiranje izrazitog anticiklona sa poljem niskog pritiska što je u području Podunavlja i Pomoravlja dovelo do pojave jake Košave, koja je u južnom Banatu dostizala i snagu uragana, a u Vršcu i brzine do 170 km h^{-1} .

Početak februara karakteriše vetrovito, hladno i suvo vreme zbog postojanog gradijenta pritiska iznad Balkana izazvanog poljem visokog pritiska iznad istočne Evrope i poljem niskog pritiska iznad Mediterana. Tokom narednih dana dolazi do postepenog prestanka aktivnosti anticiklona što uslovljava slabljenje gradijenta pritiska i slabljenje Košave. Sredinom meseca u celoj Srbiji registrovane su padavine uz povećanje dnevnih temperatura čak i do $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, vrlo visokih za to doba godine. Od 21. februara dolazi do kretanja vazdušnih masa na velikim visinama sa severozapada što uslovljava hladnije vreme, ali uz temperature i dalje nešto više od proseka. Ukupna količina padavina tokom celog meseca manja je od prosečnih, a zabeleženo je svega nekoliko jutara sa temperaturom nižom od nule.

Prve dane marta karakteriše prodor relativno toplih i vlažnih vazdušnih masa i polje niskog pritiska, što povremeno dovodi do oblačnog vremena uz povremenu kišu. Nakon toga, 7. marta, dolazi do prodora ciklona sa Mediterana prema severu i severoistoku koji na Balkan donosi hladnije vazdušne mase uz porast vazdušnog pritiska, oblačno vreme i kišu. Period do 13. marta obeležen je jačanjem uticaja grebena, oblasti visokog pritiska, iznad severnih i zapadnih delova Balkana, dok na jugu i istoku i dalje prevladava ciklon sa Mediterana. Na severu Srbije vreme je bilo pretežno oblačno sa pojavom jutarnje magle, dok centralnu i južnu Srbiju karakterišu povećana oblačnost, povremena kiša i postepeni porast temperature. Nakon ovog perioda dolazi do kratkotrajne pojave sunčanog vremena i porasta temperatura, a od 16. marta, pa do kraja mernog perioda, oblačnog vremena sa padavinama.

U tabeli 7.1.1 dati su osnovni statistički parametri za merena jedinjenja i meteorološke parametre, kao i pretpostavljen hemijski identitet protonizovanih masa. Izmerene koncentracije IOJ su značajno niže u odnosu na prenaseljene metropole zemalja u razvoju širom sveta, ali i značajno više u odnosu na evropske. Na primer, srednje godišnje koncentracije benzena u Kairu (Egipat) (Khoder, 2007), Bombaju (Indija) (Srivastava et al., 2000), Kantonu (Kina) (Wan et al., 2011), Hong Kongu (Ho et al., 2004), kao i u nekim gradovima u Alžiru (Kerbachi et al., 2006) kreću se

7. Rezultati analize isparljivih organskih jedinjenja

u opsegu od 8,4 do 21,0 ppb, dok prema bazi podataka *European Environment Agency Database* (AirBase v.8, 2014), koncentracije ovog jedinjenja u zemljama Zapada i severne Evrope retko prelaze 1 ppb. U industrijskim oblastima koncentracije benzena i toluena, indikatora antropogenog zagađenja, kreću se i do 100 ppb (Fally et al., 2009).

Tabela 7.1.1. Statistički parametri srednjih satnih vrednosti koncentracija IOJ [ppb], njihov hemijski identitet, koncentracija PM_{10} , NO_x , NO_2 , NO , SO_2 [$\mu g m^{-3}$] i CO [$mg m^{-3}$] i meteoroloških parametara

| Merena veličina | Jedinjenje | Sr. vr. | Min. | Maks. | Medijana | 10 pr. kvantil | 25 pr. kvantil | 75 pr. kvantil | 90 pr. kvantil | St. dev. |
|-----------------------------|---------------------------------------|---------|--------|---------|----------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------|
| Brzina vetra [$m s^{-1}$] | | 1,69 | <GD | 6,15 | 1,47 | 0,34 | 0,82 | 2,23 | 3,29 | 1,19 |
| Pritisak [mbar] | | 1003,58 | 986,58 | 1018,24 | 1003,86 | 993,25 | 997,70 | 1009,88 | 1012,78 | 7,39 |
| Temperatura [$^{\circ}C$] | | 8,52 | -5,95 | 22,90 | 8,70 | -0,76 | 5,64 | 12,24 | 16,20 | 6,02 |
| Relativna vlažnost [%] | | 63,52 | 17,80 | 93,83 | 65,69 | 39,66 | 50,01 | 76,81 | 85,38 | 17,18 |
| PM_{10} | | 46,51 | <GD | 247,90 | 36,55 | 9,29 | 21,06 | 60,91 | 89,95 | 39,43 |
| NO_x | | 149,69 | 11,24 | 912,42 | 121,01 | 37,14 | 69,01 | 192,26 | 301,52 | 116,19 |
| NO_2 | | 62,94 | 8,86 | 239,09 | 54,96 | 21,36 | 34,13 | 83,66 | 115,61 | 38,17 |
| NO | | 86,76 | 1,19 | 673,33 | 58,67 | 11,12 | 26,75 | 113,09 | 205,61 | 88,32 |
| CO | | 0,68 | 0,16 | 3,42 | 0,59 | 0,36 | 0,44 | 0,81 | 1,10 | 0,38 |
| SO_2 | | 21,54 | 3,85 | 236,46 | 17,43 | 7,74 | 10,55 | 26,61 | 39,94 | 16,70 |
| etilbenzen | | 2,31 | <GD | 36,93 | 1,76 | 0,37 | 0,79 | 3,05 | 4,63 | 2,41 |
| mp-ksilen | | 8,99 | <GD | 124,62 | 6,86 | 1,41 | 3,63 | 11,35 | 17,25 | 9,52 |
| o-ksilen | | 1,88 | <GD | 18,52 | 1,46 | 0,28 | 0,66 | 2,69 | 3,79 | 1,72 |
| m/z 31 | formaldehid, fragmenti etanola | 0,45 | <GD | 5,98 | 0,28 | <GD | 0,06 | 0,61 | 1,04 | 0,61 |
| m/z 33 | metanol | 16,01 | <GD | 247,18 | 9,35 | 3,31 | 5,55 | 15,08 | 23,53 | 27,21 |
| m/z 41 | propilen, fragmenti izoprena | 1,89 | 0,34 | 19,88 | 1,66 | 0,80 | 1,18 | 2,25 | 2,94 | 1,43 |
| m/z 42 | acetoni-tril | 3,38 | 0,29 | 90,18 | 2,09 | 0,65 | 0,97 | 3,53 | 5,63 | 6,32 |
| m/z 43 | propilen, fragmenti sirćetne kiseline | 4,87 | 1,27 | 28,40 | 4,42 | 2,32 | 3,00 | 6,13 | 7,84 | 2,52 |
| m/z 45 | acetaldehid | 5,04 | 1,31 | 38,85 | 4,29 | 2,28 | 3,15 | 5,67 | 7,92 | 3,53 |
| m/z 47 | etanol, mravlja kiselina | 7,81 | <GD | 177,33 | 3,02 | <GD | 1,79 | 6,31 | 17,39 | 15,55 |
| m/z 49 | metan etiol | 0,08 | 0,01 | 5,42 | 0,04 | 0,01 | 0,02 | 0,06 | 0,12 | 0,25 |

7. Rezultati analize isparljivih organskih jedinjenja

| Nastavak tabele sa prethodne strane | | | | | | | | | | |
|-------------------------------------|---|------|------|-------|------|------|------|------|-------|------|
| m/z 51 | protonizovan metanol-voda klaster | 0,06 | 0,01 | 1,77 | 0,04 | 0,02 | 0,02 | 0,06 | 0,10 | 0,10 |
| m/z 55 | 1,3-butadien, 1,2-butadien, n-butanal, H ₃ O ⁺ (H ₂ O) ₂ | 0,94 | 0,22 | 12,23 | 0,85 | 0,48 | 0,63 | 1,10 | 1,32 | 0,74 |
| m/z 57 | akrolein, MTBE, buten, butanol, fragmenti heksenala | 1,94 | 0,26 | 28,82 | 1,63 | 0,75 | 1,10 | 2,24 | 2,92 | 1,93 |
| m/z 59 | aceton, glioksal, propanal | 7,16 | 0,24 | 30,79 | 5,67 | 1,61 | 3,15 | 9,70 | 15,57 | 5,42 |
| m/z 60 | tri metil amin, doprinos ¹³ C m/z 59 | 2,47 | 0,10 | 10,56 | 1,96 | 0,59 | 1,12 | 3,34 | 5,29 | 1,85 |
| m/z 61 | sirćetna kiselina, glikoaldehid | 4,85 | 1,36 | 25,98 | 4,48 | 2,58 | 3,36 | 5,73 | 7,24 | 2,36 |
| m/z 62 | doprinos ¹³ C m/z 61 | 0,70 | 0,14 | 2,28 | 0,65 | 0,30 | 0,41 | 0,85 | 1,18 | 0,37 |
| m/z 63 | dimetil sulfid, etil glikol | 1,93 | 0,05 | 7,64 | 1,65 | 0,40 | 0,87 | 2,55 | 3,72 | 1,40 |
| m/z 69 | izopren, 1-penten-3-ol, 2-metil-3-butene-2-ol | 0,79 | 0,16 | 13,21 | 0,70 | 0,34 | 0,50 | 0,96 | 1,20 | 0,75 |
| m/z 71 | metil vinil keton, metakrolein, pentanol | 0,63 | 0,11 | 5,32 | 0,58 | 0,29 | 0,41 | 0,76 | 0,94 | 0,39 |
| m/z 73 | metil etil keton, butanal, metil propanol, H ₃ O ⁺ (H ₂ O) ₃ | 0,87 | 0,17 | 7,89 | 0,78 | 0,46 | 0,60 | 1,02 | 1,32 | 0,52 |
| m/z 75 | propionska kiselina, hidroksiacetan, metil acetat | 1,28 | 0,26 | 45,29 | 0,97 | 0,54 | 0,72 | 1,30 | 1,80 | 2,09 |
| m/z 79 | benzen, fragmenti etilbenzena | 1,35 | 0,05 | 6,95 | 1,10 | 0,50 | 0,75 | 1,69 | 2,44 | 0,90 |
| m/z 81 | fragmenti monoterpena, fragmenti heksenala | 0,81 | 0,07 | 9,88 | 0,68 | 0,25 | 0,40 | 0,99 | 1,33 | 0,78 |

7. Rezultati analize isparljivih organskih jedinjenja

| Nastavak tabele sa prethodne strane | | | | | | | | | | |
|-------------------------------------|--|-------|------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|
| m/z 83 | karbonili, fragmenti heksenala, fragmenti heksenola, fragmenti heksanala, metil furan, izopren hidroksil karbonil | 14,40 | 0,37 | 92,44 | 10,16 | 3,05 | 5,42 | 20,46 | 31,65 | 11,99 |
| m/z 85 | etil vinil keton, pentanal, pentenon, nedefinisani produkti oksidacije monoterpena | 9,43 | 0,17 | 65,12 | 6,73 | 1,96 | 3,59 | 13,40 | 20,52 | 7,85 |
| m/z 87 | 2metil3buten2ol, C ₅ -karbonili, metil izobutil keton | 2,53 | 0,49 | 12,36 | 2,20 | 1,03 | 1,35 | 3,25 | 4,55 | 1,48 |
| m/z 93 | toluen | 3,36 | 0,19 | 29,66 | 2,63 | 1,15 | 1,73 | 4,21 | 6,11 | 2,62 |
| m/z 99 | heksenal, 3-methyl-3-peten-2-on, nedefinisani produkti oksidacije monoterpena | 0,49 | <GD | 2,32 | 0,43 | 0,17 | 0,24 | 0,66 | 0,91 | 0,31 |
| m/z 101 | heksanal, cis-3-hexenol, izopren hidroperoksid | 1,25 | 0,37 | 5,34 | 1,05 | 0,58 | 0,72 | 1,50 | 2,33 | 0,71 |
| m/z 105 | stiren, peroksi izobutiril nitrat | 0,53 | 0,11 | 16,39 | 0,43 | 0,22 | 0,30 | 0,58 | 0,76 | 0,81 |
| m/z 117 | nedefinisani produkti oksidacije monoterpena | 0,83 | 0,21 | 2,68 | 0,79 | 0,36 | 0,51 | 1,05 | 1,35 | 0,40 |
| m/z 121 | C ₉ -aromatici, kumen | 4,32 | 0,28 | 24,96 | 3,13 | 1,19 | 1,72 | 5,56 | 8,59 | 3,88 |
| m/z 135 | C ₁₀ -aromatici | 0,97 | 0,09 | 9,11 | 0,83 | 0,30 | 0,50 | 1,28 | 1,65 | 0,78 |
| m/z 137 | monoterpeni, α -, β -pinen | 0,89 | <GD | 8,50 | 0,65 | 0,19 | 0,34 | 1,15 | 1,67 | 0,90 |

GD – granica detekcije

U prikazanoj studiji, srednje koncentracije izoprena, jednog od najvažnijih biogenih IOJ, kao i koncentracije oksidovanih IOJ veće su od onih koje se mogu naći u literaturi (Seco et al., 2013) što je verovatno posledica blizine Botaničke bašte i zadržavanja ovih jedinjenja usled slabog provetravanja u ulici kanjonskog tipa. Međutim, iako se često koristi kao pokazatelj doprinosa emisija iz biosfere, izopren zapravo u značajnoj meri potiče i iz saobraćaja (Reinmann et al., 2000;

Borbon et al., 2001 i Von Schneidemesser et al., 2011) i industrije (Leuchner i Rappenglück, 2010) koji su najverovatniji izvori ovog jedinjenja u urbanoj sredini Beograda. Iz tih razloga Von Schneidemesser i koautori (2011) dodaju da bi pri proceni biogenih emisija trebalo razmatrati i koncentraciju monoterpena i njihovih oksidovanih produkata koji se detektuju na m/z 81.

Kao što se može videti u tabeli 7.1.1, reaktivna jedinjenja iz grupe BTEX predstavljaju značajnu frakciju svih merenih IOJ, sa najvišim koncentracijama izmerenim za toluen. Visoke korelacije između etilbenzena, izomera ksilena i neorganskih gasnih oksida, koji nastaju u procesima sagorevanja, ukazuju na to da etilbenzen i ksileni potiču dominantno iz saobraćaja. Za razliku od njih, benzen i toluen imaju malo ili značajno niže korelacije sa neorganskim gasnim oksidima (0,36 – 0,86), što govori o tome da potiču iz saobraćaja, ali i iz drugih izvora, kao što su upotreba rastvarača u industriji i isparenja naftnih derivata. U atmosferi benzen ima manji fotohemijski potencijal od toluena, ksilena i etilbenzena, i duži životni vek u prisustvu OH radikala (benzen oko 9,5 dana, toluen oko 2,1 dan) (Słomińska et al., 2014). Zbog relativno kratkog životnog veka, transport ksilena i etilbenzena najčešće je ograničen na 15 do 20 km od izvora (Ilgen et al., 2001).

Od ispitivanih neorganskih gasnih oksida, SO₂ se izdvaja po jedinstvenom nedeljnom i dnevnom obrascu varijacija i niskim korelacijama ili čak odsustvom korelacija sa jedinjenjima BTEX grupe, što ukazuje na to da potiče iz jedinstvenog izvora sagorevanja, u ovom slučaju najverovatnije od sagorevanja uglja za potrebe grejanja.

Osim BTEX, srednje vrednosti koncentracija C₉-aromatika, jedinjenja detektovanih na masama m/z 83 (metil furan, fragmenti heksenala i heksanala) i 85 (etil vinil keton, proizvodi oksidacije monoterpena), etanola i oksidovanih jedinjenja koja uključuju aceton, acetaldehid, sirćetnu kiselinu i njene fragmente na m/z 43, su umereno ili značajno više od očekivanih. Na osnovu istraživanja Valach i koautora (2014), više koncentracije IOJ tokom zime su u izvesnoj meri posledica i niskog planetarnog graničnog sloja mešanja koji umanjuje razblaživanje i difuziju zagađujućih materija. Takođe, pokazano je da je za određena jedinjenja, kao na primer za ona detektovana na masama m/z 83 i 85, doprinos prekograničnog transporta veoma izražen, pa ne iznenađuje što su srednje vrednosti njihovih koncentracija veoma visoke (tabela 7.1.2). Kada su u pitanju oksidovane vrste, na visoke koncentracije ovih jedinjenja makar delimičan uticaj imala je topografija mernog mesta, gde je zbog blokova zgrada sa obe strane puta, produženo zadržavanje zagađujućih materija (Kwak i Baik, 2012).

7. Rezultati analize isparljivih organskih jedinjenja

Tabela 7.1.2. Udeo pozadinskog nivoa, transporta i lokalne produkcije u koncentracijama IOJ [ppb], NO_x, NO₂, NO, SO₂ [μg m⁻³] i CO [mg m⁻³] dobijen pomoću sektorske analize trajektorija

| Merena veličina | Jedinjenje | Sr. vr. | Pozadinski nivo | Pozadinski nivo [%] | Transport | Transport [%] | Lokalna produkcija | Lokalna produkcija [%] |
|-----------------|--|---------|-----------------|---------------------|-----------|---------------|--------------------|------------------------|
| NO _x | | 149,69 | 72,35 | 48,33 | 16,85 | 11,26 | 60,49 | 40,41 |
| NO ₂ | | 62,94 | 43,56 | 69,21 | 12,48 | 19,83 | 6,90 | 10,96 |
| NO | | 86,76 | 23,24 | 26,78 | 7,74 | 8,93 | 55,78 | 64,29 |
| CO | | 0,68 | 0,30 | 44,02 | 0,11 | 16,52 | 0,27 | 39,46 |
| SO ₂ | | 21,54 | 10,35 | 48,04 | 1,95 | 9,07 | 9,24 | 42,89 |
| etilbenzen | | 2,31 | 0,46 | 19,71 | 0,63 | 27,27 | 1,23 | 53,02 |
| mp-ksilen | | 8,99 | 2,96 | 32,95 | 1,83 | 20,33 | 4,20 | 46,73 |
| o-ksilen | | 1,88 | 0,29 | 15,57 | 0,54 | 28,64 | 1,05 | 55,79 |
| m/z 31 | formaldehid, fragmenti etanola | 0,45 | 0,12 | 26,62 | 0,19 | 41,76 | 0,14 | 31,62 |
| m/z 33 | metanol | 16,01 | 4,17 | 26,07 | 3,95 | 24,66 | 7,89 | 49,27 |
| m/z 41 | propilen, fragmenti izoprena | 1,89 | 0,78 | 41,38 | 0,45 | 23,67 | 0,66 | 34,96 |
| m/z 42 | acetonitril | 3,38 | 0,72 | 21,35 | 0,71 | 21,14 | 1,94 | 57,51 |
| m/z 43 | propilen, fragmenti sirćetne kiseline | 4,87 | 2,73 | 56,08 | 0,94 | 19,25 | 1,20 | 24,66 |
| m/z 45 | acetaldehid | 5,04 | 2,59 | 51,41 | 0,73 | 14,50 | 1,72 | 34,09 |
| m/z 47 | etanol, mravlja kiselina | 7,81 | 1,53 | 19,55 | 0,72 | 9,24 | 5,56 | 71,21 |
| m/z 49 | metan etiol | 0,08 | 0,03 | 31,74 | 0,00 | 5,12 | 0,05 | 63,15 |
| m/z 51 | protonizovan metanol-voda klaster | 0,06 | 0,02 | 30,26 | 0,01 | 15,53 | 0,03 | 54,22 |
| m/z 55 | 1,3-butadien, 1,2-butadien, n-butanal, H ₃ O ⁺ (H ₂ O) ₂ | 0,94 | 0,45 | 47,95 | 0,20 | 21,79 | 0,28 | 30,26 |
| m/z 57 | akrolein, MTBE, buten, butanol, fragmenti heksenala | 1,94 | 0,66 | 33,87 | 0,51 | 26,23 | 0,78 | 39,90 |
| m/z 59 | aceton, glioksal, propanal | 7,16 | 3,03 | 42,35 | 1,38 | 19,27 | 2,75 | 38,38 |
| m/z 60 | tri metil amin, doprinos ¹³ C m/z 59 | 2,47 | 1,09 | 43,95 | 0,46 | 18,61 | 0,93 | 37,44 |
| m/z 61 | sirćetna kiselina, glikoaldehid | 4,85 | 2,84 | 58,63 | 0,86 | 17,66 | 1,15 | 23,71 |

7. Rezultati analize isparljivih organskih jedinjenja

| Nastavak tabele sa prethodne strane | | | | | | | | |
|-------------------------------------|--|-------|------|-------|------|-------|------|-------|
| m/z 62 | doprinis ¹³ C m/z 61 | 0,70 | 0,43 | 62,18 | 0,11 | 15,48 | 0,16 | 22,35 |
| m/z 63 | dimetil sulfid, etil glikol | 1,93 | 1,31 | 68,13 | 0,22 | 11,42 | 0,39 | 20,45 |
| m/z 69 | izopren, 1-penten-3-ol, 2-metil-3-butene-2-ol | 0,79 | 0,33 | 41,07 | 0,19 | 23,81 | 0,28 | 35,13 |
| m/z 71 | metil vinil keton, metakrolein, pentanol | 0,63 | 0,23 | 37,33 | 0,15 | 24,11 | 0,24 | 38,56 |
| m/z 73 | metil etil keton, butanal, H ₃ O ⁺ (H ₂ O) ₃ | 0,87 | 0,50 | 56,86 | 0,15 | 16,98 | 0,23 | 26,16 |
| m/z 75 | propionska kiselina, hidroksiacetan, metil acetat | 1,28 | 0,49 | 38,03 | 0,24 | 18,86 | 0,55 | 43,11 |
| m/z 79 | benzen, fragmenti etilbenzena | 1,35 | 0,31 | 23,19 | 0,33 | 24,45 | 0,71 | 52,36 |
| m/z 81 | fragmenti monoterpena, fragmenti heksenala | 0,81 | 0,20 | 24,95 | 0,21 | 26,24 | 0,40 | 48,82 |
| m/z 83 | karbonili, fragmenti heksenala, fragmenti heksenola, fragmenti heksanala, metil furan, izopren hidroksil karbonil | 14,40 | 4,68 | 32,48 | 4,20 | 29,19 | 5,52 | 38,33 |
| m/z 85 | etil vinil keton, pentanal, pentanon, nedefinisani produkti oksidacije monoterpena | 9,43 | 3,07 | 32,54 | 2,73 | 28,96 | 3,63 | 38,49 |
| m/z 87 | 2metil3buten2ol, C ₅ -karbonili, metil izobutil keton | 2,53 | 1,22 | 47,99 | 0,55 | 21,90 | 0,76 | 30,11 |
| m/z 93 | toluen | 3,36 | 0,83 | 24,70 | 0,98 | 29,31 | 1,54 | 45,99 |
| m/z 99 | heksenal, 3-methyl-3-peten-2-on, nedefinisani produkti oksidacije monoterpena | 0,49 | 0,13 | 26,61 | 0,13 | 26,97 | 0,23 | 46,42 |
| m/z 101 | heksanal, cis-3-hexenol, izopren hidroperoksid | 1,25 | 0,60 | 48,41 | 0,26 | 21,14 | 0,38 | 30,44 |
| m/z 105 | stiren, peroksi izobutiril nitrat | 0,53 | 0,20 | 38,74 | 0,10 | 19,42 | 0,22 | 41,84 |
| m/z 117 | nedefinisani produkti oksidacije monoterpena | 0,83 | 0,34 | 40,81 | 0,24 | 28,34 | 0,26 | 30,84 |

7. Rezultati analize isparljivih organskih jedinjenja

| Nastavak tabele sa prethodne strane | | | | | | | | |
|-------------------------------------|--|------|------|-------|------|-------|------|-------|
| m/z 121 | C ₉ -aromatici, kumen | 4,32 | 0,84 | 19,54 | 1,54 | 35,67 | 1,94 | 44,79 |
| m/z 135 | C ₁₀ -aromatici | 0,97 | 0,25 | 25,97 | 0,31 | 31,43 | 0,41 | 42,60 |
| m/z 137 | monoterpeni, α -, β -pinen | 0,89 | 0,15 | 17,17 | 0,25 | 27,91 | 0,49 | 54,92 |

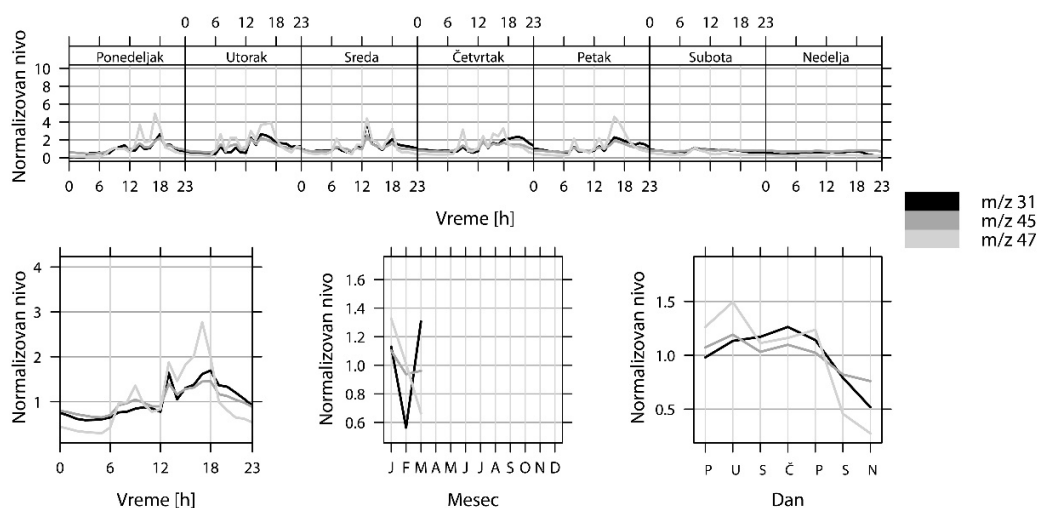
Iako su izobarne interferencije možda najveći nedostatak metode PTR-MS, na osnovu istraživanja Warneke i koautora (2003) može se zaključiti da nekoliko značajnih jedinjenja kao što su metanol, acetonitril, acetaldehid, aceton, stiren i jedinjenja BTEX grupe ne pokazuju značajne interferencije. Na primer, na masi m/z 93 na kojoj se registruje toluen, jedine interferencije koje se mogu javiti potiču od hloraacetona, koji se ne nalazi u visokim koncentracijama u atmosferi, kao i od biogenih jedinjenja, α - i β -pinena, koja se samo delom registruju na pomenutoj masi. Iz ovih razloga veoma je važno poznavati neke osobenosti mernog mesta, naročito potencijalne izvore emisije, jer u slučaju dominacije antropogenih izvora, najveća verovatnoća je da će se na masi m/z 93 registrovati toluen. Iako se na pojedinim masama može naći više jedinjenja, detektovani signali ne potiču od svih podjednako. Tako se na primer, na masi m/z 59 registruju aceton i propanal, a na masi m/z 73 butanal i MEK. Međutim, pošto je životni vek aldehida u atmosferi relativno kratak, signali na ovim masama najverovatnije će biti posledica prisustva ketona. Životni vek propanala (9 h) značajno je kraći od životnog veka acetona (5 nedelja), a zbog velikog broja biogenih i antropogenih izvora, koncentracija acetona u atmosferi znatno premašuje koncentracije propanala, pa se može smatrati da su pod uobičajenim okolnostima, merenja acetona neznatno podložna interferencijama.

Prilikom tumačenja rezultata PTR-MS merenja, posebnu pažnju treba obratiti na pojavu fragmenata ili oksidovanih proizvoda. Na primer, pojedini fragmenti etanola registruju se na masi m/z 31 zajedno sa formaldehidom (Inomata i Tanimoto, 2009), zbog čega m/z 31 i 47 međusobno dobro koreliraju ($r = 0,65$) (tabela 7.1.3). S druge strane, acetaldehid, registrovan na m/z 45, ima visoke korelacije sa etanolom i njegovim fragmentima (0,81), a sva tri jedinjenja pokazuju slične varijacije na dnevnom i nedeljnom nivou (slika 7.1.1). Dnevne varijacije opisuju postepen porast tokom radnog vremena sa tri do četiri izražena pika koji su posledica povremenih epizoda intenzivne emisije. Koncentracije ovih jedinjenja se tokom noći i vikenda smanjuju na minimum što ukazuje da su njihovi izvori posledica antropogenih aktivnosti. Do sada je nekoliko autora

7. Rezultati analize isparljivih organskih jedinjenja

istraživalo izvore ovog jedinjenja u atmosferi (Singh et al., 2004 i Naik et al., 2010), dok poslednja istraživanja (Kirstine i Galbally, 2012) pokazuju da najveći procenat etanola potiče od emisija iz biljaka, a manji od biljnog otpada, sagorevanja biomase, antropogenih aktivnosti i atmosferskih reakcija. Ovo jedinjenje nestaje iz atmosfere uglavnom kroz reakcije oksidacije sa hidroksil radikalima, dok se mali deo gubi kroz procese mokre i suve depozicije. Najverovatniji izvor etanola u prikazanoj kampanji epizodnog merenja predstavljaju emisije iz laboratorija Gradskog zavoda za javno zdravlje Beograd u kojima se etanol koristi kao rastvarač i antiseptik, što takođe potvrđuju rezultati TSA prema kojima je 71,2% doprinosa lokalnog porekla (tabela 7.1.2).

Za razliku od etanola, acetaldehid potiče iz više izvora, od kojih je 34,1% lokalnog porekla, dok 51,4% pripada pozadinskom nivou (tabela 7.1.2), zbog čega tokom epizode jakog vetra (30. januar – 2. februar) nije primećena značajna promena koncentracije.



Slika 7.1.1. Dnevne, nedeljne i mesečne varijacije koncentracija jedinjenja na masi m/z 31, acetaldehida (m/z 45) i etanola (m/z 47)

Prema Millet et al. (2010), najvažniji izvor acetaldehida predstavlja oksidacija alkana, alkena i etanola (128 Tg godišnje), dok manji udeo potiče od oksidacije izoprena. Iza navedenih slede i drugi izvori kao što su raspadanje biljnog materijala (23 Tg godišnje), sagorevanje goriva (3 Tg godišnje) i direktna antropogena emisija (2 Tg godišnje). U ovom slučaju acetaldehid najverovatnije potiče od emisije iz laboratorija i fotohemijskih reakcija koje su naročito prisutne u uslovima slabih vazдушnih strujanja.

Sa porastom temperature u martu dolazi do intenzivnijih atmosferskih reakcija zbog čega doprinosi etanola opadaju, dok doprinosi acetaldehida pokazuju postepen porast.

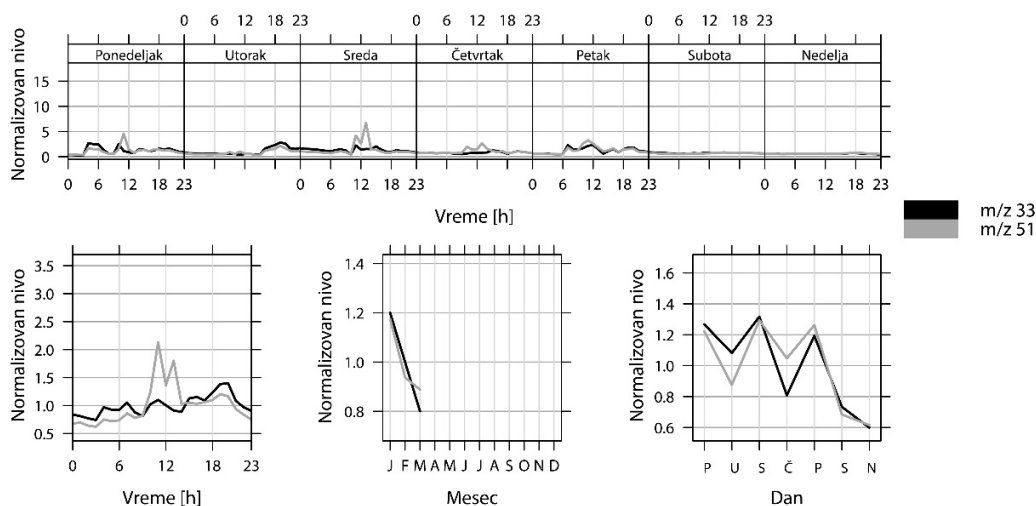
Osim fragmenata etanola, signal na masi m/z 31 delimično potiče i od formaldehida. Njegov životni vek u atmosferi iznosi svega nekoliko sati tokom dana, a najveći izvori predstavljaju fotohemijske reakcije alkana, alkena, aromatičnih ugljovodonika i izoprena, iza kojih slede i drugi, manje značajni izvori, kao što su na primer sagorevanje goriva i biomase, kao i biogene emisije (Fortems-Cheiney et al., 2012). Značajan udeo jedinjenja registrovanih na masi m/z 31 potiče iz laboratorijskih emisija (31,6%) ili čini deo pozadinskog nivoa (26,6%), dok je najveći deo (41,8%) transportovan (tabela 7.1.2). Nedeljne varijacije jedinjenja kao što su formaldehid i acetaldehid, koji najvećim delom potiču iz fotohemijskih reakcija, takođe mogu reflektovati antropogene aktivnosti, naročito u urbanim oblastima, jer antropogene emisije čine najvažniji izvor prekursora fotohemijskih reakcija (slika 7.1.1).

Osim korelacije sa svojim vodenim klasterom (m/z 51, $r = 0,59$), metanol (m/z 33) ne korelira ni sa jednim drugim jedinjenjem (tabela 7.1.3). Prema istraživanjima Jacob i koautora (2005), atmosferski životni vek ovog jedinjenja kreće se oko 10 dana, a njegov najveći izvor na globalnom nivou predstavlja emisija biljnog sveta (128 Tg godišnje), iza čega slede atmosferske reakcije oksidacije metana (38 Tg godišnje), raspadanje biljaka (23 Tg godišnje) i sagorevanje biomase (13 Tg godišnje). Mala količina metanola potiče iz saobraćaja i industrijskih izvora (4 Tg godišnje), iako su u naseljenim oblastima ovi izvori značajni. I pored redukcije signala zbog interferencija sa kiseonikom $^{17}O^{16}O$ (Taipale et al., 2008), tokom epizodnog merenja izmerene su relativno visoke koncentracije metanola (16 ppb), a prema rezultatima TSA, najveći udeo ovog jedinjenja potiče iz lokalnih izvora (49,3%), najverovatnije od isparenja iz laboratorije i saobraćaja, jer se na nedeljnom nivou opaža pad koncentracija tokom vikenda. Koncentracije metanola ne pokazuju izražene promene na dnevnom nivou, tokom noći su niže, dok postepen porast počinje od jutarnjih sati i nastavlja se do večeri (slika 7.1.2).

Osim što pokazuje korelaciju sa metanolom, jedinjenja registrovana na m/z 51 imaju veoma visoku korelaciju (0,79) i sa jedinjenjima registrovanim na m/z 49, što govori o tome da je signal na m/z 51, osim vodenog klastera metanola, posledica prisustva i drugih jedinjenja na ovoj masi. Jedinjenja na masama m/z 51 i 49 dele isti izvor i pretežno su lokalnog karaktera (54,2% i 63,1%, respektivno) (tabela 7.1.2), a njihova koncentracija raste tokom radnog vremena i tokom radnih dana, što

7. Rezultati analize isparljivih organskih jedinjenja

ukazuje na antropogeno poreklo (slika 7.1.2). U vremenskim serijama oba jedinjenja naročito se izdvaja nekoliko kratkih epizoda intenzivne emisije koje se poklapaju, pa se može pretpostaviti da potiču od fragmentacije jedinjenja sa većom masom.



Slika 7.1.2. Dnevne, nedeljne i mesečne varijacije koncentracija metanola (m/z 33) i jedinjenja na masi m/z 51

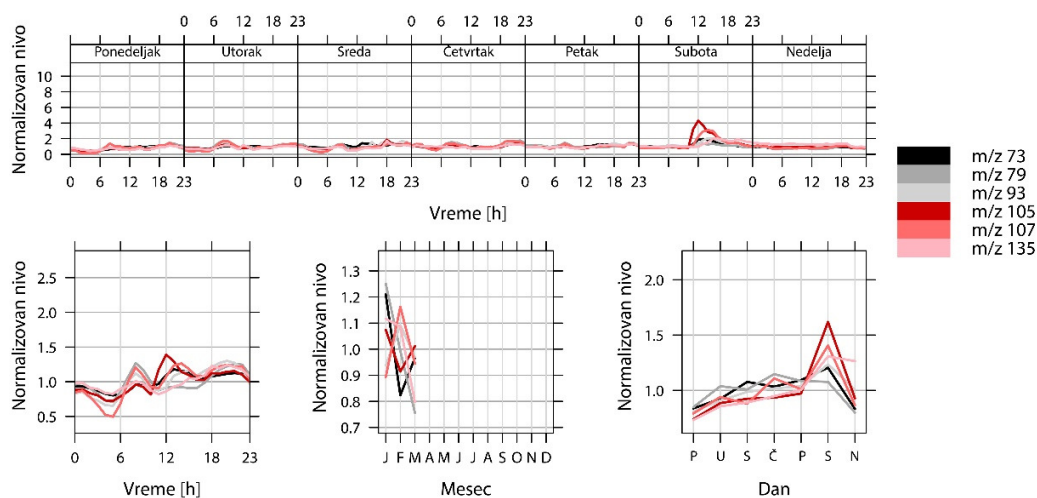
Acetonitril (m/z 42) predstavlja jedinjenje koje se uzima kao jedinstven pokazatelj procesa sagorevanja biomase. Ne pokazuje korelacije sa drugim jedinjenjima, a relativno visoka srednja koncentracija od 3,37 ppb govori o tome da je merno mesto pod uticajem emisija iz procesa sagorevanja, pre svega sagorevanja biomase za potrebe grejanja. Kao izvori acetonitrila od manjeg značaja spominju se okeani, koji igraju i glavnu ulogu u procesima uklanjanja ovog jedinjenja iz atmosfere, zbog čega su njegove koncentracije u priobalnim područjima i iznad velikih vodenih površina veoma niske (de Gouw et al., 2003a i de Gouw et al, 2003b). Iako pojedina istraživanja kao moguć izvor acetonitrila navode i emisije iz saobraćaja, Holzinger i koautori (2001) pokazuju da je njegov doprinos na globalnom nivou veoma mali. Na osnovu rezultata TSA (tabela 7.1.2), najveći udeo ovog jedinjenja je lokalnog porekla (57,5%), dok se u vremenskoj seriji mogu uočiti visoki pikovi koji predstavljaju kratke epizode intenzivnih emisija. Koncentracije acetonitrila značajno opadaju prema kraju mernog perioda, što je očekivano zbog porasta temperature, dok je na dnevnom nivou porast primetan u poslepodnevnim i večernjim satima.

Jedinjenja registrovana na masi m/z 75 pokazuju umerene korelacije ($r = 0,44$) samo sa jedinjenjima koja se detektuju na masi m/z 43 (fragmenti sirćetne kiseline i propilen) (tabela 7.1.3).

Pošto propionska kiselina i butanol koji se mogu detektovati na m/z 75 daju fragmente na m/z 57 (Kar et al., 2009), odsustvo korelacija u ovom slučaju govori o tome da signal detektovan na m/z 75 ne potiče od navedenih jedinjenja, već verovatnije od hidroksiacetona, koji može nastati u fotohemijskim reakcijama IOJ ili kao proizvod sagorevanja biomasa (Fu et al., 2008) i predstavlja jedan od prekursora sirćetne kiseline (Paulot et al., 2011). Osim dva izolovana događaja koja su uzrokovala izuzetno visoke pikove u vremenskoj seriji, tokom čitavog perioda signal registrovan na m/z 75 je relativno ujednačen. Rezultati TSA pokazuju da najveći deo ovog jedinjenja potiče iz lokalnih izvora, verovatno od sagorevanja biomase za potrebe grejanja (tabela 7.1.2).

Jedinjenja BTEX grupe, stiren (m/z 105), C_{10} -aromatici (m/z 135) i metil etil keton (m/z 73, MEK) su međusobno dobro korelisani, što potvrđuje da se radi o jedinjenjima koja dele iste antropogene izvore (tabela 7.1.3). Rezultati TSA pokazuju da sva jedinjenja, osim MEK, dominantno potiču iz lokalnih izvora koji uključuju saobraćaj i objekte hemijske i petrohemijske industrije, kao i naftnu rafineriju u Pančevu (tabela 7.1.2). Osim toga, udeo transporta u koncentracijama toluena i C_{10} -aromatika je (29,3 i 31,4% respektivno), dok najveći deo MEK (56,9%) pripada pozadinskom nivou zagađenja. Kao glavni izvori jedinjenja BTEX grupe u literaturi navode se izduvni gasovi, procesi sagorevanja fosilnih goriva i biomase za potrebe grejanja ili industrije, isparenja sa benzinskih pumpi, isparenja iz naftne industrije i druge antropogene aktivnosti (Cerón-Bretón et al., 2014). Zbog većeg broja mogućih izvora, varijacije na dnevnom i nedeljnom nivou ni za jedno jedinjenje nisu naročito izražene, već postoji blag porast tokom radne nedelje i radnog vremena, dok tokom noći i vikenda nivo koncentracija koji je postignut zahvaljujući antropogenim aktivnostima, postepeno opada (slika 7.1.3). Na relativno ujednačenom nedeljnom nivou koncentracija koji opisuje antropogene aktivnosti, izdvaja se pik u subotu (10:00 – 14:00 h) koji je posledica jedinstvenog incidenta tokom čitavog mernog perioda. Naime, iz neutvrđenog razloga 1. marta je registrovan veoma značajan porast koncentracija toluena, stirena i C_2 -benzena (izomeri ksilena i etilbenzen) do 29,7; 16,39 i 61,3 ppb, respektivno, koji daleko prevazilazi njihove prosečne dnevne vrednosti (3,4, 0,5 i 3,1 ppb).

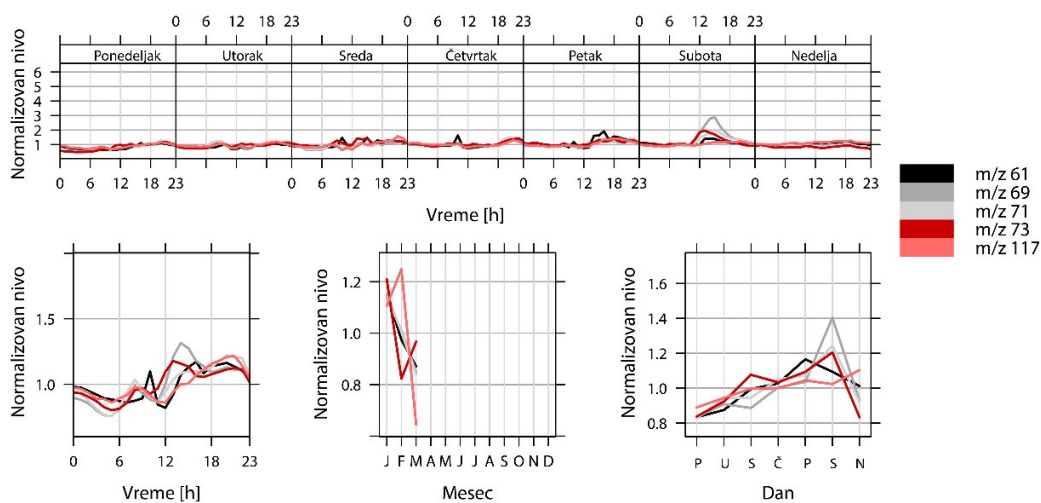
7. Rezultati analize isparljivih organskih jedinjenja



Slika 7.1.3. Dnevne, nedeljne i mesečne varijacije koncentracija MEK (m/z 73), benzena (m/z 79), toluena (m/z 93), stirena (m/z 105), ksilena i etilbenzena (m/z 107) i C_{10} -aromatika (m/z 135)

Veoma rasprostranjeno jedinjenje, koje najvećim delom pripada pozadinskom nivou zagađenja (58,6%), je sirćetna kiselina, čiji se životni vek u zavisnosti od temperature i koncentracije OH radikala procenjuje na oko 2,3 dana (Paulot et al., 2011). Budžet sirćetne kiseline na globalnom nivou iznosi 1400 Gmol godišnje, od čega jedna trećina potiče od primarnih izvora, kao što su sagorevanje biomase i fosilnih goriva, i prirodne emisije iz zemljišta i vegetacije, dok veći deo potiče od fotohemijskih reakcija, pre svega reakcija peroksil radikala, koji uglavnom nastaje od izoprena i acetaldehida. Relativno niska, ali i dalje приметna korelacija između sirćetne kiseline i jedinjenja koje se registruje na m/z 62 (0,47) ukazuje na to da je jedinjenje na m/z 62 makar delimično sirćetna kiselina sa izotopima kiseonika ili vodonika. S druge strane, značajne korelacije sirćetne kiseline sa izoprenom, MEK, jedinjenjima registrovanim na m/z 71 (metil vinil keton i metakrolein – MVK/MAKR) i m/z 117, ne moraju ukazivati na to da sva jedinjenja potiču iz istog izvora, pre svega zato što su njihovi dnevni i nedeljni profili prilično ujednačeni, bez приметnih varijacija, pa podudaranje može biti i posledica slučajnosti (slika 7.1.4). Od navedenih jedinjenja, iz istog izvora verovatno potiču izopren i MVK/MAKR, koji su međusobno visoko korelisani (0,91), jer MAKR predstavlja oksidovani proizvod izoprena (Warneke et al., 2001).

7. Rezultati analize isparljivih organskih jedinjenja



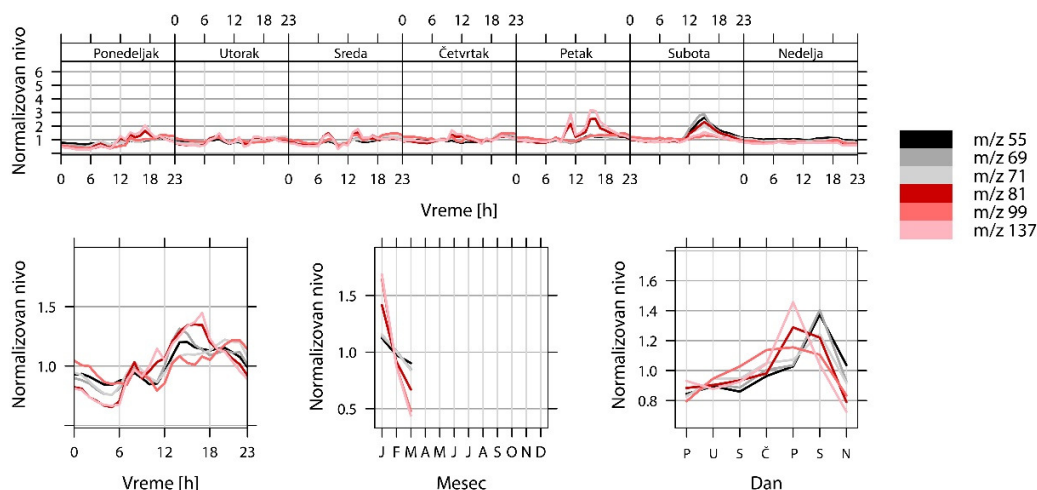
Slika 7.1.4. Dnevne, nedeljne i mesečne varijacije koncentracija sirćetne kiseline (m/z 61), izoprena (m/z 69), MVK/MAKR (m/z 71), MEK (m/z 73) i jedinjenja na masi m/z 117

Od ostalih biogenih jedinjenja, monoterpeni (m/z 137) pokazuju visoku korelaciju (0,88) sa svojim fragmentima koji se registruju na m/z 81, a nešto nižu korelaciju (0,58) sa signalom koji se registruje na m/z 99 i potiče od heksanala, oksidacionih proizvoda monoterpena i/ili od drugih neidentifikovanih jedinjenja. Vremenske serije masa na kojima se registruju biogena jedinjenja (m/z 69, 71, 81, 99 i 137) među sobom pokazuju značajne korelacije, veće od 0,50, pa se može pretpostaviti da izopren (m/z 69), i ako potiče iz saobraćaja ili industrijskih izvora, u prikazanoj studiji makar delom potiče i od okolne zimzelene vegetacije (slika 7.1.5).

Pošto pokazuju relativno dobru korelaciju (0,56), neidentifikovana jedinjenja detektovana na masi m/z 99 verovatno potiču i od procesa fragmentacije molekula protonizovane mase m/z 117. Uzimajući u obzir veću energiju električnog polja u reakcionoj komori od 145 Td, kao i činjenicu da je srednja koncentracija jedinjenja na masi m/z 117 (0,83 ppb) veća od koncentracije jedinjenja na m/z 99 (0,49 ppb), može se zaključiti da je verovatnije da jedinjenje registrovano na m/z 99 nastaje kao posledica fragmentacije (dehidratacije) jedinjenja na m/z 117, nego da jedinjenje registrovano na m/z 117 predstavlja vodeni klaster jedinjenja na m/z 99. Prema Maleknia i koautorima (2007), jedinjenje koje je registrovano na m/z 117 može da potiče od protonizovanog dimera acetona (m/z 59), iako u prikazanom slučaju odsustvo korelacija ukazuje na to da ova dva jedinjenja najverovatnije nisu povezana. S druge strane, kao što se može videti iz tabele 7.1.3, jedinjenje na m/z 99 pokazuje najvišu korelaciju (0,79) sa jedinjenjem registrovanim na m/z 101, koje se u literaturi najčešće identifikuje kao heksanal. Međutim, pošto jedinjenja na m/z 99 i 101

7. Rezultati analize isparljivih organskih jedinjenja

pokazuju korelacije sličnog opsega sa C₉-aromaticima (0,53-0,57), i sa indikatorima biogenih emisija (0,48-0,58), moguće je da su na masama m/z 99 i 101 delom registrovana i neka jedinjenja antropogenog porekla.



Slika 7.1.5. Dnevne, nedeljne i mesečne varijacije koncentracija jedinjenja na masi m/z 55; izoprena (m/z 69); MVK/MAKR (m/z 71); fragmentima monoterpena (m/z 81), heksanala, oksidacionih proizvoda monoterpena i/ili drugih neidentifikovanih jedinjenja (m/z 99) i monoterpena (m/z 137)

Među jedinjenja za koja se ne može utvrditi poreklo sa sigurnošću, spadaju i m/z 83 (metil furan, heksenal i fragmenti heksanala), 85 (etil vinil keton i oksidacioni produkti monoterpena) i 87 (metil butenol i metil izobutil keton). Iako se signali na ovim masama obično pripisuju biogenim jedinjenjima, dve činjenice osporavaju ovakvu mogućnost. Prvo, biogena jedinjenja ne mogu se naći u urbanim sredinama u koncentracijama od 2,53 do 14,40 ppb, naročito ne u zimskom periodu. Drugo, korelacije jedinjenja na m/z 83, 85 i 87 sa C₉-aromaticima su više (0,58-0,61) od korelacija sa monoterpenima (0,36-0,39). Iz tih razloga verovatnije je da su na ovim masama registrovana antropogena jedinjenja, kao na primer ciklopentan (m/z 83) i tiofen (m/z 85), poreklom iz rafinerije nafte, i pentanal (m/z 87), poreklom iz hemijske industrije.

7.2 Identifikacija mogućih izvora emisije

U cilju identifikacije mogućih izvora emisije, receptorski modeli PMF i Unmix primenjeni su na 1169 jednočasovnih srednjih koncentracija 24 IOJ i 5 neorganskih gasnih oksida (tabela 7.2.1) (Stojić et al., 2015b).

7. Rezultati analize isparljivih organskih jedinjenja

Tabela 7.2.1. Profili izvora dobijeni pomoću modela PMF i Unmix [%]

| Jedinjenja | LL | | SFG | | IND/RN | | S | | PI/BE | | OV | |
|--|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------------|------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | Unmix | PMF | Unmix | PMF | Unmix | PMF ₁ | PMF ₂ | Unmix | PMF | Unmix | PMF | Unmix |
| NO _x | 3,6 | 14,7 | 32,8 | 0,3 | 0 | 0 | 52,7 | 46,6 | 0 | 0 | 32,3 | 17,0 |
| NO ₂ | 4,8 | 23,5 | 36,1 | 0,3 | 0 | 0 | 12,0 | 25,7 | 0 | 0 | 64,2 | 33,4 |
| NO | 2,9 | 8,8 | 30,8 | 0 | 0 | 0,3 | 79,5 | 59,6 | 0 | 0 | 11,3 | 6,7 |
| CO | 2,6 | 16,6 | 23,5 | 6,3 | 8,6 | 13,5 | 21,6 | 53,5 | 28,7 | 7,7 | 13,3 | 4,1 |
| SO ₂ | 2,9 | 68,9 | 69,5 | 0 | 19,3 | 0,9 | 7,0 | 8,3 | 6,2 | 0 | 17,1 | 0 |
| etilbenzen | 2,3 | 6,3 | 1,3 | 4,6 | 0 | 80,3 | 0 | 82,9 | 1,3 | 0 | 7,5 | 13,5 |
| mp-ksilen | 1,9 | 0 | 2,4 | 0 | 0 | 54,8 | 12,3 | 89,0 | 18,5 | 0 | 14,4 | 6,7 |
| o-ksilen | 2,0 | 11,6 | 9,2 | 3,3 | 0 | 72,3 | 12,9 | 78,0 | 0 | 0 | 0 | 10,8 |
| m/z 41 (propilen, fragmenti izoprena) | 3,4 | 10,2 | 2,8 | 24,7 | 17,3 | 7,1 | 8,1 | 33,0 | 29,5 | 21,7 | 20,4 | 21,9 |
| m/z 43 (propilen, fragmenti sirćetne kiseline) | 2,8 | 8,0 | 3,5 | 31,4 | 18,2 | 4,6 | 0 | 11,7 | 26,7 | 26,3 | 29,3 | 37,5 |
| m/z 45 (acetaldehid) | 23,4 | 19,1 | 12,8 | 14,6 | 7,7 | 4,1 | 0,1 | 18,3 | 30,7 | 14,4 | 31,4 | 23,4 |
| m/z 47 (etanol) | 86 | 24 | 0 | 26,8 | 7,5 | 0 | 0 | 0,2 | 22,2 | 2,6 | 27 | 3,7 |
| m/z 57 (MTBE) | 3,5 | 6,7 | 0 | 24,5 | 17,6 | 8,8 | 7,3 | 31,8 | 38 | 29,7 | 14,7 | 17,4 |
| m/z 59 (aceton) | 5,8 | 0 | 2,5 | 76,1 | 44,1 | 3,6 | 5,4 | 0 | 0 | 1,3 | 14,9 | 46,3 |
| m/z 61 (sirćetna kiselina) | 2,9 | 9,6 | 6,2 | 31,7 | 25,9 | 3,0 | 0 | 13,8 | 34,3 | 27,2 | 21,4 | 24 |
| m/z 71 (MVK) | 2,6 | 15,9 | 9,9 | 21,7 | 25,5 | 5,8 | 5,9 | 29,8 | 40,4 | 29,6 | 10,3 | 2,6 |
| m/z 73 (MEK) | 2 | 16,9 | 12,6 | 17,9 | 15,9 | 7,7 | 0 | 26 | 36,3 | 28,4 | 21,2 | 15 |
| m/z 75 (propionska kiselina, hidroksiaceton) | 2,4 | 14,7 | 6,9 | 22,8 | 21,5 | 5,0 | 0 | 20,9 | 42,0 | 35,8 | 15,6 | 12,5 |
| m/z 79 (benzen) | 1,1 | 18,6 | 15,1 | 5,9 | 13,6 | 14,5 | 11,9 | 44,4 | 49,0 | 25,9 | 0 | 0 |
| m/z 81 (fragmenti monoterpena) | 5,5 | 15,4 | 0 | 31,2 | 21,5 | 1,4 | 4,5 | 12,1 | 43,4 | 57,9 | 4,1 | 3,1 |
| m/z 83 | 0,8 | 0 | 0 | 80,8 | 69,5 | 0 | 5,1 | 0 | 9 | 9 | 5,1 | 20,7 |
| m/z 85 | 0,7 | 0 | 0 | 80,8 | 69,1 | 0,1 | 5,3 | 0 | 8,8 | 9,4 | 5 | 20,7 |
| m/z 87 | 1,5 | 5,8 | 3,1 | 58,9 | 59,4 | 2,3 | 2,8 | 5,3 | 19,2 | 12,8 | 10,9 | 17,9 |
| m/z 93 (toluen) | 0,9 | 12,5 | 1,1 | 12 | 11,9 | 10,6 | 13,7 | 49,5 | 41,8 | 29 | 9,4 | 7,6 |
| m/z 99 | 3,2 | 25,7 | 18,8 | 30,1 | 39,5 | 0 | 0 | 8,2 | 43,1 | 30,3 | 1,2 | 0 |
| m/z 101 | 4,3 | 18,5 | 18,8 | 40,9 | 52,4 | 0 | 0 | 0,7 | 31,5 | 23,8 | 9,2 | 0 |
| m/z 105 (stiren) | 1,5 | 12,8 | 8,7 | 21,8 | 24,7 | 4,6 | 6,1 | 29,2 | 44,6 | 31,6 | 10 | 4,1 |
| m/z 121 (C ₉ -aromatici) | 0,1 | 19,3 | 4,3 | 29,4 | 65,8 | 1,3 | 8,2 | 20 | 41,8 | 9,9 | 0 | 0 |
| m/z 137 (monoterpeni) | 6,5 | 16,2 | 0 | 39,2 | 27 | 0 | 0,1 | 2,6 | 44,5 | 63,9 | 0 | 0 |
| Srednji doprinos | 6,3 | 14,5 | 11,5 | 25,4 | 23,6 | 10,6 | 9,7 | 27,6 | 25,2 | 18,2 | 14,5 | 12,8 |

Stabilnost rešenja i parametri linearne regresije prikazani su u tabelama 7.2.2-4.

7. Rezultati analize isparljivih organskih jedinjenja

Tabela 7.2.2. Apsolutne vrednosti profila rekonstruisanih izvora emisije NO_x , NO_2 , NO , SO_2 [$\mu g m^{-3}$], CO [$mg m^{-3}$] i IOJ [ppb] pomoću modela Unmix i stabilnost rešenja dobijena bootstrap metodom

| Jedinjenje LL | IND/RN | | | SFG | | | S | | | PI/BE | | | OV | | | | | | | | | | | |
|---------------|--------|---------|------|---------|--------|---------|-------|---------|--------|---------|-------|---------|--------|---------|-------|---------|--------|---------|------|---------|-------|-------|-------|-------|
| | Profil | 25 p.k. | M | 75 p.k. | Profil | 25 p.k. | M | 75 p.k. | Profil | 25 p.k. | M | 75 p.k. | Profil | 25 p.k. | M | 75 p.k. | Profil | 25 p.k. | M | 75 p.k. | | | | |
| NO_x | 6,81 | 5,55 | 7,45 | 9,22 | 61,73 | 53,76 | 66,73 | 75,69 | 0 | 0 | 0 | 0,24 | 87,65 | 63,74 | 86,91 | 99,76 | 0 | 0 | 0 | 0 | 31,89 | 17,62 | 30,40 | 39,86 |
| NO_2 | 3,45 | 2,68 | 3,42 | 4,34 | 26,07 | 23,15 | 24,93 | 27,64 | 0 | 0 | 0 | 0 | 18,65 | 12,50 | 17,24 | 22,72 | 0 | 0 | 0 | 0 | 24,10 | 19,72 | 24,71 | 28,69 |
| NO | 3,36 | 2,54 | 3,88 | 5,11 | 35,67 | 30,36 | 41,54 | 50,14 | 0 | 0 | 0 | 1,18 | 69,00 | 50,35 | 67,22 | 79,29 | 0 | 0 | 0 | 0 | 7,80 | 0 | 4,76 | 13,59 |
| CO | 0,02 | 0,01 | 0,02 | 0,02 | 0,16 | 0,12 | 0,16 | 0,19 | 0,06 | 0,05 | 0,07 | 0,07 | 0,36 | 0,29 | 0,34 | 0,37 | 0,05 | 0,03 | 0,05 | 0,09 | 0,03 | 0,01 | 0,03 | 0,05 |
| SO_2 | 0,64 | 0,42 | 0,69 | 0,90 | 15,59 | 13,94 | 15,38 | 16,59 | 4,34 | 3,36 | 4,32 | 5,33 | 1,87 | 0,74 | 1,79 | 3,01 | 0,01 | 0 | 0,43 | 1,55 | 0 | 0 | 0 | 0,84 |
| etilbenzen | 0,06 | 0,05 | 0,07 | 0,10 | 0,04 | 0 | 0,06 | 0,17 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2,26 | 2,00 | 2,14 | 2,29 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,37 | 0,32 | 0,45 | 0,59 |
| mp-ksilen | 0,20 | 0,15 | 0,24 | 0,33 | 0,24 | 0,13 | 0,36 | 0,63 | 0 | 0 | 0 | 0 | 9,07 | 8,01 | 8,55 | 9,17 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,68 | 0,51 | 0,84 | 1,20 |
| o-ksilen | 0,04 | 0,04 | 0,06 | 0,07 | 0,20 | 0,15 | 0,23 | 0,30 | 0 | 0 | 0 | 0,02 | 1,71 | 1,51 | 1,60 | 1,73 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,24 | 0,20 | 0,31 | 0,40 |
| m/z 41 | 0,06 | 0,05 | 0,07 | 0,09 | 0,05 | 0 | 0,04 | 0,11 | 0,32 | 0,30 | 0,33 | 0,38 | 0,61 | 0,47 | 0,55 | 0,63 | 0,40 | 0,32 | 0,41 | 0,49 | 0,41 | 0,35 | 0,42 | 0,48 |
| m/z 43 | 0,13 | 0,09 | 0,15 | 0,19 | 0,17 | 0 | 0,11 | 0,32 | 0,87 | 0,84 | 0,92 | 1,00 | 0,56 | 0,36 | 0,50 | 0,61 | 1,26 | 1,03 | 1,28 | 1,48 | 1,80 | 1,60 | 1,81 | 1,98 |
| m/z 45 | 1,14 | 1,02 | 1,15 | 1,26 | 0,62 | 0,42 | 0,56 | 0,70 | 0,37 | 0,33 | 0,43 | 0,50 | 0,89 | 0,70 | 0,80 | 1,00 | 0,70 | 0,58 | 0,71 | 0,86 | 1,14 | 1,03 | 1,21 | 1,35 |
| m/z 47 | 6,52 | 5,95 | 6,45 | 7,23 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,57 | 0,43 | 0,53 | 0,61 | 0,01 | 0 | 0,03 | 0,15 | 0,20 | 0,03 | 0,17 | 0,25 | 0,28 | 0,18 | 0,26 | 0,34 |
| m/z 57 | 0,06 | 0,05 | 0,07 | 0,09 | 0 | 0 | 0,03 | 0,07 | 0,32 | 0,30 | 0,35 | 0,39 | 0,57 | 0,44 | 0,51 | 0,59 | 0,54 | 0,43 | 0,52 | 0,61 | 0,31 | 0,26 | 0,32 | 0,39 |
| m/z 59 | 4,35 | 3,12 | 4,05 | 4,98 | 1,90 | 0 | 0,42 | 3,01 | 33,18 | 29,07 | 33,75 | 39,41 | 0 | 0 | 0 | 0,66 | 0,98 | 0,05 | 2,18 | 4,69 | 34,87 | 29,42 | 34,96 | 40,78 |
| m/z 61 | 0,13 | 0,10 | 0,13 | 0,17 | 0,28 | 0,12 | 0,23 | 0,38 | 1,19 | 1,11 | 1,21 | 1,35 | 0,63 | 0,43 | 0,57 | 0,67 | 1,25 | 1,15 | 1,26 | 1,42 | 1,10 | 0,96 | 1,10 | 1,25 |
| m/z 71 | 0,02 | 0,01 | 0,02 | 0,02 | 0,06 | 0,05 | 0,06 | 0,07 | 0,16 | 0,14 | 0,16 | 0,17 | 0,18 | 0,14 | 0,16 | 0,18 | 0,18 | 0,16 | 0,19 | 0,20 | 0,02 | 0,00 | 0,02 | 0,03 |
| m/z 73 | 0,02 | 0,01 | 0,02 | 0,02 | 0,11 | 0,07 | 0,10 | 0,12 | 0,13 | 0,12 | 0,14 | 0,15 | 0,22 | 0,17 | 0,20 | 0,23 | 0,24 | 0,22 | 0,25 | 0,28 | 0,13 | 0,11 | 0,15 | 0,18 |
| m/z 75 | 0,02 | 0,02 | 0,03 | 0,04 | 0,07 | 0,02 | 0,05 | 0,09 | 0,23 | 0,20 | 0,23 | 0,26 | 0,22 | 0,17 | 0,20 | 0,23 | 0,38 | 0,36 | 0,39 | 0,44 | 0,13 | 0,10 | 0,13 | 0,17 |
| m/z 79 | 0,02 | 0,01 | 0,02 | 0,03 | 0,23 | 0,16 | 0,23 | 0,28 | 0,21 | 0,16 | 0,20 | 0,23 | 0,68 | 0,58 | 0,64 | 0,71 | 0,40 | 0,34 | 0,40 | 0,47 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| m/z 81 | 0,05 | 0,04 | 0,05 | 0,06 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,18 | 0,17 | 0,20 | 0,23 | 0,10 | 0,06 | 0,09 | 0,11 | 0,49 | 0,42 | 0,46 | 0,54 | 0,03 | 0 | 0,01 | 0,04 |
| m/z 83 | 0,13 | 0,01 | 0,13 | 0,25 | 0 | 0 | 0 | 0 | 10,97 | 10,09 | 10,88 | 11,89 | 0 | 0 | 0 | 0,03 | 1,42 | 0,95 | 1,34 | 1,66 | 3,28 | 1,92 | 2,82 | 3,58 |
| m/z 85 | 0,07 | 0 | 0,08 | 0,15 | 0 | 0 | 0 | 0 | 7,24 | 6,68 | 7,18 | 7,87 | 0 | 0 | 0 | 0,06 | 0,99 | 0,65 | 0,92 | 1,19 | 2,17 | 1,28 | 1,90 | 2,42 |
| m/z 87 | 0,04 | 0,02 | 0,04 | 0,06 | 0,08 | 0 | 0,07 | 0,15 | 1,50 | 1,39 | 1,48 | 1,62 | 0,13 | 0,08 | 0,14 | 0,21 | 0,32 | 0,26 | 0,32 | 0,40 | 0,45 | 0,31 | 0,41 | 0,50 |
| m/z 93 | 0,03 | 0,01 | 0,06 | 0,08 | 0,04 | 0 | 0,06 | 0,24 | 0,41 | 0,37 | 0,47 | 0,57 | 1,70 | 1,35 | 1,55 | 1,74 | 0,99 | 0,81 | 1,04 | 1,19 | 0,26 | 0 | 0,18 | 0,41 |
| m/z 99 | 0,02 | 0,01 | 0,02 | 0,02 | 0,11 | 0,06 | 0,09 | 0,12 | 0,22 | 0,19 | 0,22 | 0,24 | 0,05 | 0,03 | 0,05 | 0,07 | 0,17 | 0,13 | 0,16 | 0,21 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| m/z 101 | 0,05 | 0,04 | 0,05 | 0,07 | 0,23 | 0,13 | 0,20 | 0,26 | 0,63 | 0,58 | 0,64 | 0,68 | 0,01 | 0 | 0,01 | 0,05 | 0,29 | 0,20 | 0,28 | 0,38 | 0 | 0 | 0 | 0,03 |
| m/z 105 | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,01 | 0,04 | 0,03 | 0,04 | 0,05 | 0,11 | 0,11 | 0,12 | 0,13 | 0,14 | 0,11 | 0,12 | 0,14 | 0,15 | 0,13 | 0,15 | 0,16 | 0,02 | 0 | 0,02 | 0,04 |
| m/z 121 | 0 | 0 | 0,01 | 0,07 | 0,27 | 0,03 | 0,31 | 0,55 | 4,18 | 3,78 | 4,11 | 4,54 | 1,27 | 0,90 | 1,03 | 1,33 | 0,63 | 0,39 | 0,79 | 1,03 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| m/z 137 | 0,07 | 0,06 | 0,07 | 0,09 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,28 | 0,26 | 0,31 | 0,35 | 0,03 | 0 | 0,02 | 0,05 | 0,67 | 0,55 | 0,62 | 0,72 | 0 | 0 | 0 | 0 |

p.k. – procentni kvantil, M – medijana

7. Rezultati analize isparljivih organskih jedinjenja

Tabela 7.2.3. Apsolutne vrednosti profila rekonstruisanih izvora emisije NO_x , NO_2 , NO , SO_2 [$\mu g m^{-3}$], CO [$mg m^{-3}$] i IOJ [ppb] pomoću modela PMF i stabilnost rešenja dobijena bootstrap metodom

| Jedinjenje | INF/RN | | | SFG | | | S ₁ | | | S ₂ | | | PI/BE | | | OV | | | | | | | | |
|------------|--------|---------|-------|---------|--------|---------|----------------|---------|--------|----------------|------|---------|--------|---------|-------|---------|--------|---------|------|---------|-------|-------|-------|-------|
| | Profil | 25 p.k. | M | 75 p.k. | Profil | 25 p.k. | M | 75 p.k. | Profil | 25 p.k. | M | 75 p.k. | Profil | 25 p.k. | M | 75 p.k. | Profil | 25 p.k. | M | 75 p.k. | | | | |
| NO_x | 21,93 | 17,11 | 20,27 | 23,44 | 0,39 | 1,24 | 2,87 | 4,86 | 0 | 0,97 | 2,79 | 3,76 | 78,50 | 79,41 | 80,89 | 81,71 | 0 | 0 | 0,69 | 3,38 | 48,05 | 41,53 | 46,68 | 49,40 |
| NO_2 | 14,47 | 15,39 | 17,30 | 19,24 | 0,18 | 0 | 0 | 1,95 | 0 | 0 | 0 | 2,03 | 7,38 | 7,02 | 9,37 | 12,51 | 0 | 0 | 0 | 0,02 | 39,48 | 32,87 | 36,92 | 40,53 |
| NO | 7,60 | 0 | 4,86 | 7,01 | 0 | 0 | 1,88 | 3,37 | 0,25 | 0 | 0,57 | 2,38 | 68,43 | 62,98 | 66,17 | 69,40 | 0 | 0 | 0 | 1,55 | 9,74 | 4,83 | 10,22 | 13,03 |
| CO | 0,11 | 0,07 | 0,11 | 0,14 | 0,04 | 0,03 | 0,05 | 0,06 | 0,09 | 0,03 | 0,05 | 0,08 | 0,14 | 0,13 | 0,14 | 0,16 | 0,19 | 0,10 | 0,14 | 0,17 | 0,09 | 0,08 | 0,09 | 0,11 |
| SO_2 | 13,94 | 9,72 | 14,93 | 17,67 | 0 | 0 | 0,49 | 1,57 | 0,18 | 0 | 0,13 | 0,52 | 1,41 | 0 | 0,92 | 1,78 | 1,25 | 0,03 | 1,63 | 3,12 | 3,45 | 0 | 2,97 | 5,31 |
| etilbenzen | 0,14 | 0,11 | 0,14 | 0,21 | 0 | 0,06 | 0,09 | 0,12 | 1,76 | 0,67 | 0,97 | 1,35 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,03 | 0 | 0 | 0,06 | 0,16 | 0,10 | 0,22 | 0,30 |
| mp-ksilen | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4,44 | 1,67 | 2,46 | 3,46 | 0,99 | 0,80 | 1,20 | 1,46 | 1,50 | 0,56 | 0,97 | 1,51 | 1,17 | 0,18 | 1,30 | 2,27 |
| o-ksilen | 0 | 0,06 | 0,16 | 0,25 | 0,06 | 0,02 | 0,06 | 0,10 | 1,25 | 0,39 | 0,65 | 1,01 | 0,22 | 0,08 | 0,14 | 0,22 | 0 | 0 | 0 | 0,03 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| m/z 41 | 0,17 | 0,11 | 0,18 | 0,26 | 0,42 | 0,35 | 0,38 | 0,43 | 0,12 | 0,05 | 0,07 | 0,11 | 0,14 | 0,14 | 0,16 | 0,18 | 0,50 | 0,28 | 0,39 | 0,46 | 0,35 | 0,29 | 0,37 | 0,46 |
| m/z 43 | 0,35 | 0,22 | 0,41 | 0,58 | 1,39 | 1,09 | 1,26 | 1,43 | 0,20 | 0,07 | 0,14 | 0,23 | 0 | 0 | 0,01 | 0,05 | 1,17 | 0,64 | 0,90 | 1,14 | 1,29 | 1,08 | 1,34 | 1,73 |
| m/z 45 | 0,83 | 0,67 | 0,87 | 1,22 | 0,64 | 0,47 | 0,61 | 0,78 | 0,18 | 0,09 | 0,15 | 0,22 | 0 | 0,03 | 0,09 | 0,18 | 1,34 | 0,69 | 0,99 | 1,24 | 1,37 | 1,15 | 1,40 | 1,63 |
| m/z 47 | 0,75 | 0,57 | 0,78 | 1,11 | 0,83 | 0,63 | 0,77 | 0,90 | 0 | 0 | 0,01 | 0,08 | 0 | 0 | 0 | 0,04 | 0,69 | 0,35 | 0,49 | 0,68 | 0,84 | 0,69 | 0,87 | 1,14 |
| m/z 57 | 0,11 | 0,01 | 0,10 | 0,23 | 0,40 | 0,32 | 0,37 | 0,42 | 0,14 | 0,05 | 0,08 | 0,12 | 0,12 | 0,12 | 0,15 | 0,18 | 0,62 | 0,32 | 0,45 | 0,56 | 0,24 | 0,18 | 0,27 | 0,38 |
| m/z 59 | 0 | 0 | 0 | 1,82 | 42,22 | 30,28 | 37,98 | 41,02 | 1,99 | 0 | 0,48 | 1,46 | 3,01 | 0 | 0,51 | 2,06 | 0 | 0 | 0 | 0 | 8,27 | 5,59 | 9,65 | 15,76 |
| m/z 61 | 0,43 | 0,27 | 0,48 | 0,72 | 1,43 | 1,14 | 1,30 | 1,51 | 0,14 | 0,05 | 0,11 | 0,19 | 0 | 0 | 0 | 0,03 | 1,55 | 0,78 | 1,18 | 1,41 | 0,97 | 0,70 | 0,96 | 1,37 |
| m/z 71 | 0,10 | 0,05 | 0,09 | 0,14 | 0,13 | 0,10 | 0,12 | 0,15 | 0,04 | 0,01 | 0,02 | 0,03 | 0,04 | 0,03 | 0,04 | 0,05 | 0,24 | 0,13 | 0,20 | 0,23 | 0,06 | 0,06 | 0,07 | 0,08 |
| m/z 73 | 0,14 | 0,10 | 0,15 | 0,20 | 0 | 0,11 | 0,13 | 0,17 | 0,06 | 0,02 | 0,04 | 0,07 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,30 | 0,16 | 0,23 | 0,29 | 0,17 | 0,15 | 0,20 | 0,24 |
| m/z 75 | 0,14 | 0,09 | 0,15 | 0,22 | 0,22 | 0,17 | 0,20 | 0,25 | 0,05 | 0,02 | 0,03 | 0,05 | 0 | 0 | 0 | 0,01 | 0,41 | 0,21 | 0,33 | 0,37 | 0,15 | 0,11 | 0,17 | 0,22 |
| m/z 79 | 0,23 | 0,08 | 0,20 | 0,33 | 0,07 | 0 | 0,07 | 0,12 | 0,18 | 0,06 | 0,10 | 0,16 | 0,15 | 0,11 | 0,15 | 0,19 | 0,61 | 0,33 | 0,47 | 0,56 | 0 | 0 | 0 | 0,05 |
| m/z 81 | 0,11 | 0,03 | 0,10 | 0,16 | 0,21 | 0,15 | 0,20 | 0,23 | 0,01 | 0 | 0,01 | 0,02 | 0,03 | 0,02 | 0,03 | 0,04 | 0,30 | 0,16 | 0,24 | 0,29 | 0,03 | 0,02 | 0,04 | 0,07 |
| m/z 83 | 0 | 0 | 0 | 0,32 | 10,74 | 9,46 | 10,35 | 12,47 | 0 | 0 | 0,03 | 0,13 | 0,67 | 0,07 | 0,31 | 0,56 | 1,20 | 0,38 | 0,77 | 1,37 | 0,67 | 0,06 | 0,73 | 1,19 |
| m/z 85 | 0 | 0 | 0,01 | 0,21 | 7,07 | 6,26 | 6,79 | 8,21 | 0,01 | 0 | 0,02 | 0,09 | 0,46 | 0,07 | 0,23 | 0,39 | 0,77 | 0,22 | 0,51 | 0,86 | 0,44 | 0,01 | 0,48 | 0,80 |
| m/z 87 | 0,14 | 0,10 | 0,18 | 0,26 | 1,45 | 1,29 | 1,40 | 1,69 | 0,06 | 0,03 | 0,04 | 0,07 | 0,07 | 0,02 | 0,05 | 0,08 | 0,47 | 0,22 | 0,34 | 0,42 | 0,27 | 0,22 | 0,27 | 0,36 |
| m/z 93 | 0,36 | 0,14 | 0,36 | 0,54 | 0,35 | 0,23 | 0,32 | 0,46 | 0,31 | 0,12 | 0,19 | 0,30 | 0,40 | 0,35 | 0,41 | 0,50 | 1,21 | 0,67 | 0,94 | 1,09 | 0,27 | 0,20 | 0,27 | 0,41 |
| m/z 99 | 0,12 | 0,07 | 0,13 | 0,18 | 0,14 | 0,11 | 0,14 | 0,17 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,01 | 0,20 | 0,10 | 0,16 | 0,19 | 0 | 0 | 0,02 | 0,03 |
| m/z 101 | 0,21 | 0,13 | 0,23 | 0,34 | 0 | 0,38 | 0,46 | 0,53 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,36 | 0,18 | 0,27 | 0,34 | 0 | 0,10 | 0,13 | 0,16 |
| m/z 105 | 0,06 | 0,02 | 0,06 | 0,08 | 0,10 | 0,07 | 0,09 | 0,11 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,04 | 0,20 | 0,11 | 0,16 | 0,19 | 0,05 | 0,04 | 0,05 | 0,06 |
| m/z 121 | 1 | 0,17 | 0,54 | 0,86 | 0,96 | 0,70 | 1,14 | 1,69 | 0,04 | 0 | 0,07 | 0,13 | 0,27 | 0,16 | 0,25 | 0,34 | 1,37 | 0,71 | 1,00 | 1,22 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| m/z 137 | 0,12 | 0,04 | 0,11 | 0,18 | 0,29 | 0,21 | 0,28 | 0,32 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,01 | 0,02 | 0,33 | 0,16 | 0,24 | 0,32 | 0 | 0 | 0 | 0,01 |

p.k. – procentni kvantil, M – medijana

Tabela 7.2.4. Parametri linearne regresije izmerenih koncentracija IOJ i neorganskih gasova i odgovarajućih koncentracija modeliranih pomoću Unmix i PMF ($y=ax+b$)

| Jedinjenje | Unmix | | | PMF | | |
|-----------------|-------|--------|----------------|------|-------|----------------|
| | a | b | r ² | a | b | r ² |
| NO _x | 1,05 | -47,42 | 0,87 | 1,00 | -0,93 | 0,99 |
| NO ₂ | 0,94 | -5,15 | 0,71 | 0,92 | 3,67 | 0,96 |
| NO | 1,08 | -38,16 | 0,79 | 0,99 | 0,31 | 0,99 |
| CO | 0,96 | 0,04 | 0,87 | 0,88 | 0,05 | 0,88 |
| SO ₂ | 0,99 | -1,11 | 0,72 | 0,64 | 6,47 | 0,70 |
| etilbenzen | 0,97 | -0,34 | 0,82 | 0,86 | 0,19 | 0,92 |
| mp-ksilen | 1,00 | -1,35 | 0,91 | 0,68 | 1,98 | 0,85 |
| o-ksilen | 0,94 | -0,18 | 0,81 | 0,92 | -0,01 | 0,87 |
| m/z 41 | 1,07 | -0,16 | 0,77 | 0,32 | 1,09 | 0,46 |
| m/z 43 | 0,96 | 0,22 | 0,75 | 0,51 | 1,94 | 0,56 |
| m/z 45 | 0,95 | 0,30 | 0,82 | 0,24 | 3,17 | 0,27 |
| m/z 47 | 1,00 | -0,17 | 1,00 | 0,01 | 2,99 | 0,04 |
| m/z 57 | 1,04 | -0,08 | 0,66 | 0,20 | 1,25 | 0,29 |
| m/z 59 | 1,02 | -5,05 | 0,67 | 0,54 | 16,55 | 0,56 |
| m/z 61 | 0,82 | 0,97 | 0,71 | 0,55 | 1,88 | 0,50 |
| m/z 71 | 0,99 | 0,01 | 0,89 | 0,52 | 0,28 | 0,62 |
| m/z 73 | 0,91 | 0,09 | 0,72 | 0,42 | 0,44 | 0,48 |
| m/z 75 | 0,92 | 0,11 | 0,56 | 0,05 | 0,92 | 0,06 |
| m/z 79 | 1,03 | -0,23 | 0,81 | 0,72 | 0,27 | 0,85 |
| m/z 81 | 0,99 | -0,07 | 0,86 | 0,25 | 0,48 | 0,37 |
| m/z 83 | 1,06 | -2,52 | 0,93 | 0,70 | 2,89 | 0,77 |
| m/z 85 | 1,06 | -1,76 | 0,93 | 0,70 | 1,98 | 0,76 |
| m/z 87 | 0,99 | 0,03 | 0,93 | 0,79 | 0,43 | 0,80 |
| m/z 93 | 1,10 | -0,45 | 0,68 | 0,43 | 1,47 | 0,58 |
| m/z 99 | 1,03 | -0,08 | 0,75 | 0,63 | 0,16 | 0,71 |
| m/z 101 | 0,87 | 0,18 | 0,72 | 0,56 | 0,43 | 0,56 |
| m/z 105 | 0,96 | 0,02 | 0,81 | 0,10 | 0,40 | 0,17 |
| m/z 121 | 0,89 | -1,33 | 0,70 | 0,25 | 2,18 | 0,38 |
| m/z 137 | 1,02 | -0,21 | 0,82 | 0,27 | 0,49 | 0,40 |

Pošto se Unmix zasniva na analizi svojstvenih vrednosti korelacione matrice ulaznih varijabli i ne dozvoljava otežinjavanje individualnih tačaka, vrednost jednaka polovini granice detekcije metode za svako jedinjenje korišćena je za izmerene koncentracije ispod granice detekcije. Broj ulaznih varijabli izabran je korišćenjem kombinacije pokušaja i grešaka sa ciljem maksimiziranja broja ulaznih varijabli koje daju fizički interpretabilna rešenja. Izvršena je i dodatna provera ivica rešenja modela Unmix u G-prostoru na osnovu Paatero i koautora (2005). Nakon testiranja rotacione slobode rešenja modela PMF, odabrana je vrednost $F_{peak} = 0,2$.

Za potrebe analize prekograničnog transporta, trajektorije unazad računate su za šest visina (350, 500, 750, 1000, 1500 i 2000 m) iznad površine tla odabranih na osnovu Lidar merenja (Mijić et al., 2013). Visina PGS dobijena je kombinovanjem rezultata epizodnih Lidar merenja (Banks et al., 2014) u okviru mreže EARLINET (merna stanica Beograd) i izračunatih vrednosti korišćenjem programa MeteoInfo (Wang, 2014) i GDAS1 baze podataka. Nedostajući podaci dobijeni su linearnom interpolacijom.

Od više rezultata modela Unmix i PMF, u razmatranje su uzeta rešenja sa po šest faktora, pošto su dala fizički interpretabilne profile i doprinose ukupnim izmerenim koncentracijama. Povećanje broja faktora na sedam ili više, dovelo je do deljenja profila i izdvajanja onih koji obuhvataju samo određene odnose neorganskih gasnih oksida (NO_x , SO_2 i CO). Slično tome, rešenje sa pet i manje faktora nije dalo interpretabilne rezultate pošto su najveći doprinosi velikog broja jedinjenja svrstani u samo jedan faktor.

Šest profila koje je rekonstruisao Unmix pripisano je emisiji iz saobraćaja (S_U), isparenjima naftnih derivata i rafineriji nafte (IND/RN_U), petrohemijskoj industriji i biogenoj emisiji (PI/BE_U), oksidovanim vrstama (OV_U), sagorevanju fosilnih goriva (SFG_U) i lokalnoj laboratoriji (LL_U). Iako je PMF dao slična rešenja, izostaje ono vezano za lokalnu laboratoriju.

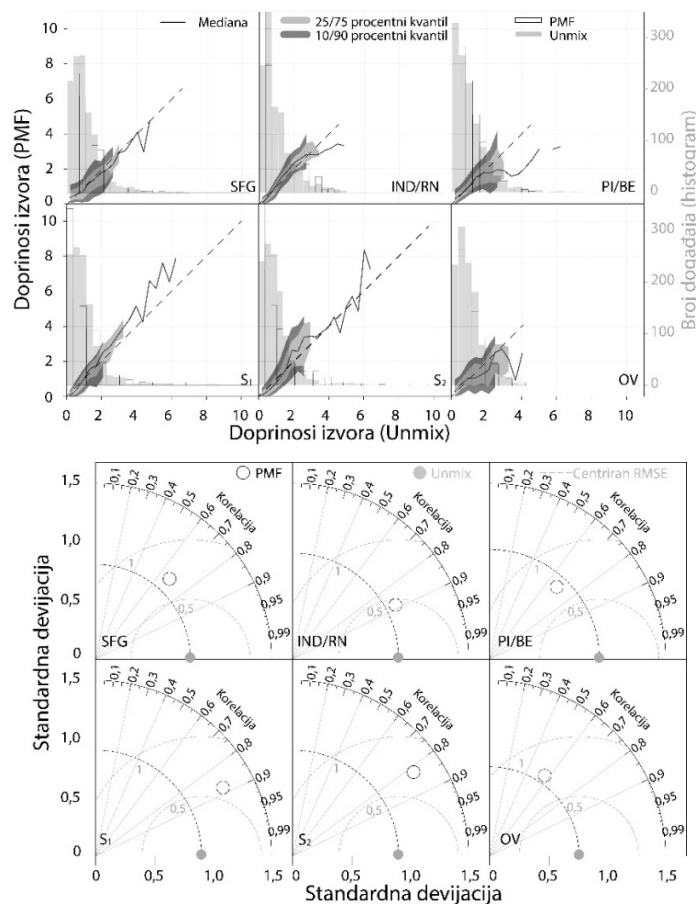
Uprkos određenim razlikama, statistički testovi (tabela 7.2.5), evaluacija modela i Tejlorovi dijagrami (slika 7.2.1) pokazuju veoma dobro slaganje između modela. Pošto je neophodno postići da receptorski modeli daju nenegativne doprinose s jedne, a dobro fituju srednje vrednosti s druge strane, male vrednosti modeliranih doprinosa uglavnom su precenjene, dok su velike potcenjene (Henry and Christensen, 2010) što dovodi do značajnijih razlika u predviđanju u oblasti velikih doprinosa. Najveće korelacije (r u opsegu od 0,83 do 0,88), dobijene su između faktora koji su

7. Rezultati analize isparljivih organskih jedinjenja

pripisani saobraćaju (S_U , S_{P1} i S_{P2}), kao i onih pripisanih isparenjima naftnih derivata i rafineriji nafte (0,89).

Tabela 7.2.5. Evaluacija modela Unmix i PMF – statistički testovi

| Izvor | FAC2 | NMB | RMSE | COE | IOA |
|---|--------|---------|--------|--------|--------|
| Sagorevanje fosilnih goriva | 0,6005 | -0,0054 | 0,6832 | 0,1384 | 0,5692 |
| Isparenja naftnih derivata/ rafinerija nafte | 0,7648 | 0,0030 | 0,4413 | 0,5304 | 0,7652 |
| Saobraćaj 1 | 0,6689 | 0,0161 | 0,5908 | 0,3344 | 0,6672 |
| Saobraćaj 2 | 0,5766 | 0,0119 | 0,7045 | 0,1846 | 0,5923 |
| Petrohemijska industrija/ biogena emisija | 0,6809 | 0,0002 | 0,6917 | 0,3043 | 0,6522 |
| Oksidovane vrste | 0,6382 | 0,0004 | 0,7228 | 0,0828 | 0,5414 |



Slika 7.2.1. Evaluacija modela Unmix i PMF na osnovu normalizovanih doprinosa (srednja vrednost = 1) (gore) i Tejlorovi dijagrami (dole)

Kao što se može primetiti, ni jedan model nije dao rešenje čiji bi se faktor mogao pripisati ekskluzivno biogenoj emisiji, iako je botanička bašta, sa velikom površinom koju obuhvata i velikim brojem biljnih vrsta, smeštena na svega oko 150 m severoistočno od mernog mesta. Štaviše, jedan od osnovnih biogenih trasera, izopren, nije dodeljen ni jednom od profila. Srednja koncentracija ovog jedinjenja od 0,79 ppb viša je od očekivane, najverovatnije kao posledica antropogenih izvora u urbanim zonama sa intenzivnim saobraćajem (Schneidemesser et al., 2011) što jeste slučaj sa ovim mernim mestom. Posmatrajući uopšteno, emisija iz biosfere u urbanoj sredini praktično je zanemarljiva, naročito tokom zime. Ipak, njen uticaj na kvalitet vazduha nedavno je zapažen zbog efekta urbanih „toplotnih ostrva“ na veoma reaktivna jedinjenja biogenog porekla u kompleksnim oksidativnim atmosferskim uslovima sa obiljem prekursora. Na primer, u oblastima sa veoma gustom vegetacijom relativno velike brzine reakcija biogenih IOJ mogu dovesti do formiranja značajno većih koncentracija ozona u odnosu na oblasti sa izvorima emisije iz saobraćaja (Baker et al., 2008).

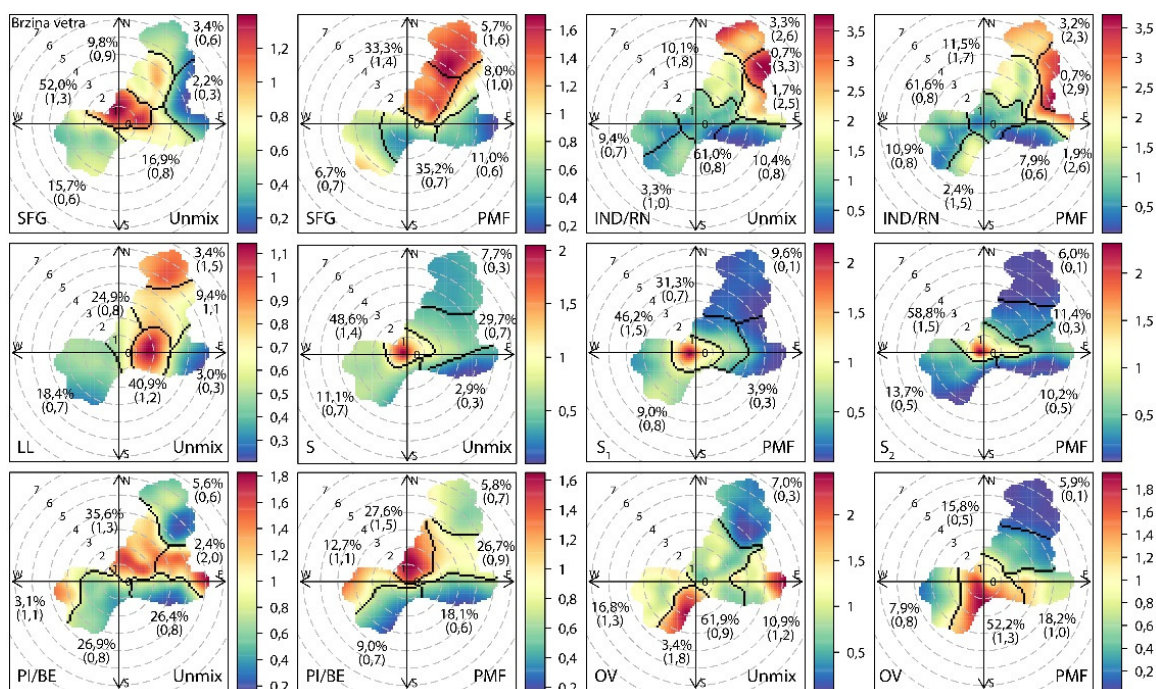
7.2.1 Lokalna laboratorija (LL)

Najmanji doprinos izmerenim koncentracijama (6,3%) pridružen je Unmix profilu u kome dominira etanol, veoma čest rastvarač i antiseptik, zastupljen sa 86,0%. Veliki doprinos izvora u zoni malih brzina vetra (65,8%) (slika 7.2.2), kao i značajno niži doprinosi tokom vikenda u odnosu na radne dane (slike 7.2.3 i 7.2.4) i period od 164,4 h (oko 7 dana) (slika 7.2.5) ukazuju da je izvor lociran u samoj okolini mernog mesta i da se može pripisati hemijskoj laboratoriji Gradskog zavoda za javno zdravlje (LL).

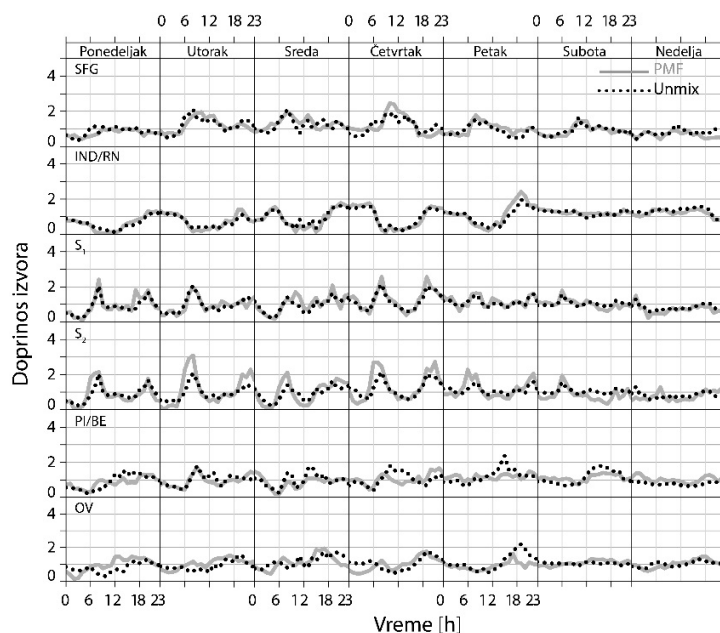
Dnevne varijacije izvora tokom radnih dana prate dnevne aktivnosti laboratorije, uz porast u jutarnjim časovima, do pada popodne nakon završetka radnog vremena (7:00-18:00 h) (slika 7.2.4). Manji jutarnji pik koji se pojavljuje prvog dana vikenda verovatno je posledica nekoliko radnih subota tokom mernog perioda.

Pored etanola, u ovom profilu učestvuje i acetaldehid sa 23,4% koji pokazuje značajnu korelaciju sa izvorom ($r = 0,78$). Ostatak njegovog doprinosa raspoređen je na faktore pridružene saobraćaju i rafineriji nafte. Kao što je već pokazano, nasuprot etanolu, nije pokazao značajnu promenu tokom epizode snažnog SI vetra krajem januara i početkom februara, što ukazuje da njegovo poreklo nije samo lokalno, već da ovo jedinjenje pripada i regionalnom pozadinskom nivou.

7. Rezultati analize isparljivih organskih jedinjenja

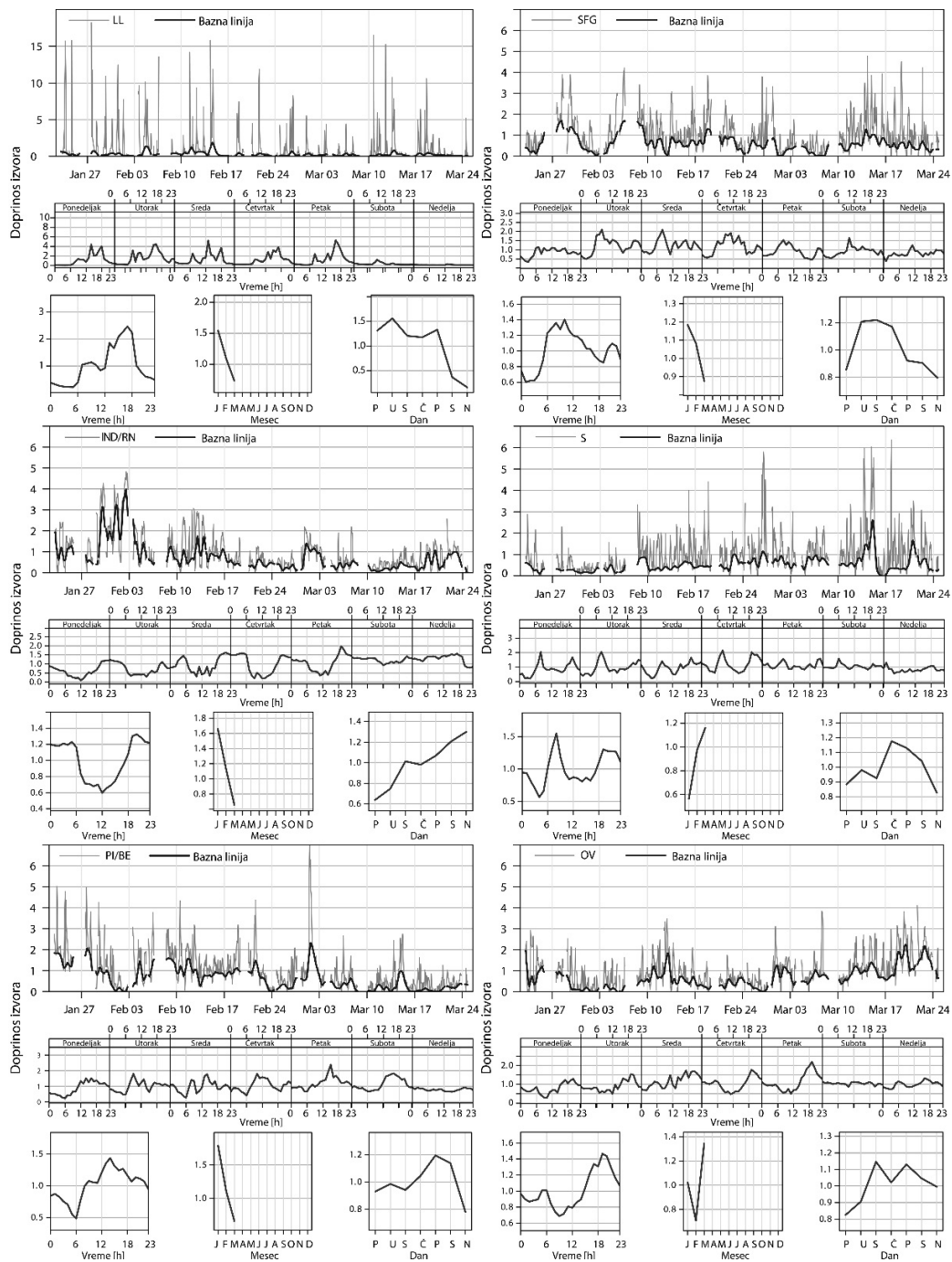


Slika 7.2.2. Zavisnost normalizovanih doprinosa izvora (srednja vrednost = 1) od brzine i pravca vetra, i polarna klaster analiza



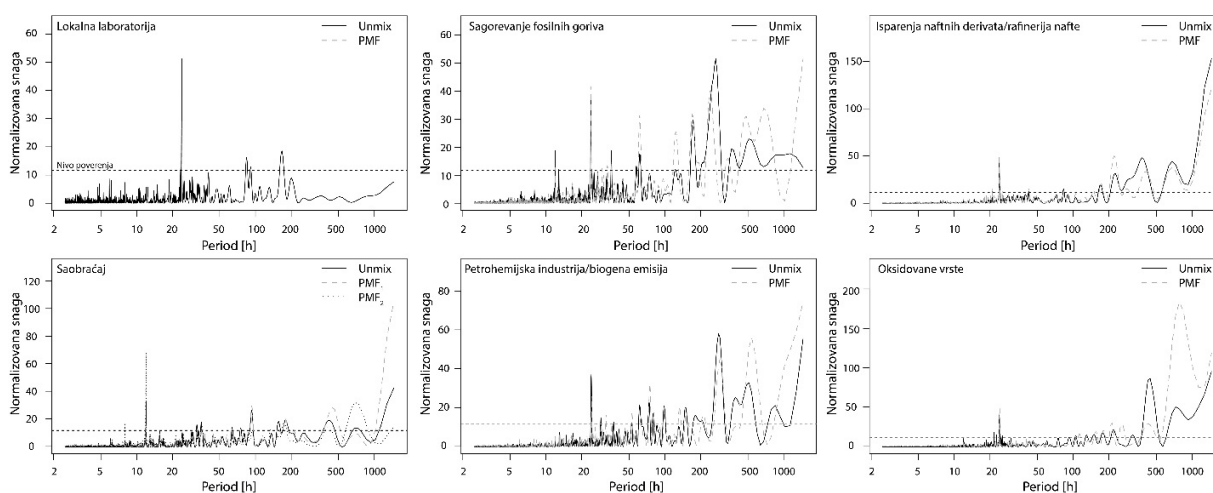
Slika 7.2.3. Dnevne varijacije normalizovanih doprinosa izvora (srednja vrednost = 1) rekonstruisanih pomoću modela Unmix i PMF

7. Rezultati analize isparljivih organskih jedinjenja



Slika 7.2.4. Dnevne, nedeljne i mesečne varijacije normalizovanih doprinosa izvora (srednja vrednost = 1) rekonstruisanih pomoću modela Unmix i bazna linija dobijena primenom funkcije rolling.ball za parametre $w_m = w_s = 6$

7. Rezultati analize isparljivih organskih jedinjenja



Slika 7.2.5. Lomb-Scargle periodogram normalizovanih doprinosa izvora (srednja vrednost = 1) rekonstruisanih pomoću modela Unmix i PMF

Iako etanol i acetonitril pokazuju veoma slične dnevne i mesečne varijacije kao i formaldehid, ovo jedinjenje je s namerom isključeno iz analize zbog značajne povratne reakcije sa vodom u drift cevi uređaja PTR-MS i slabe osetljivosti merenja (Inomata et al., 2008).

Primetno smanjenje doprinosa izvora od januara do marta verovatno je povezano sa nekoliko kratkotrajnih epizoda intenzivne emisije jedinjenja početkom mernog perioda, a ne sa efektivnim padom aktivnosti.

7.2.2 Sagorevanje fosilnih goriva (SFG)

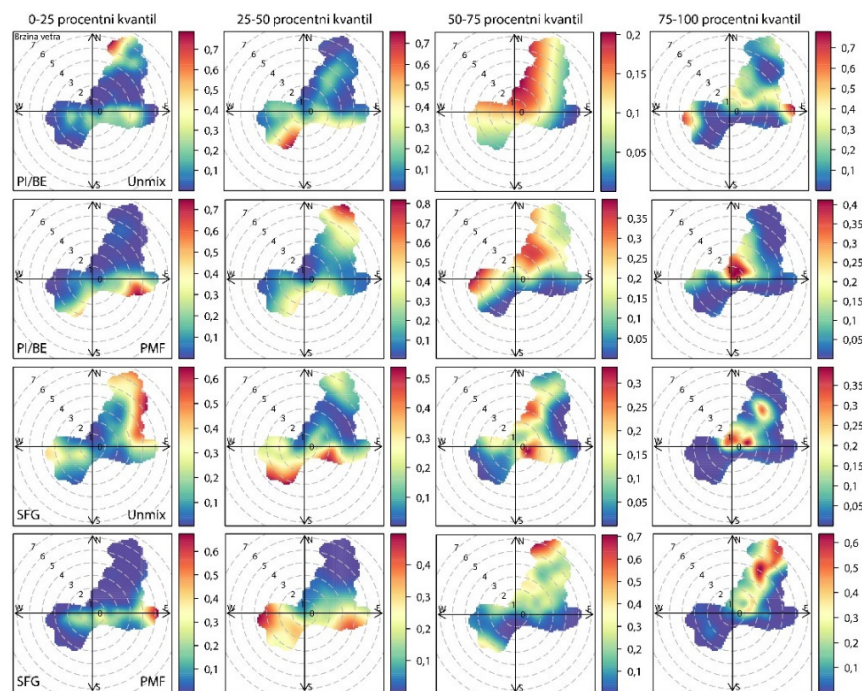
Uz emisiju iz saobraćaja, očekivano je da u urbanoj sredini, naročito zimi, sagorevanje fosilnih goriva značajno doprinosi koncentracijama zagađujućih materija u vazduhu (14,5 i 11,5% u slučaju PMF i Unmix). Može se videti da acetonitril, traser sagorevanja biomase, nije pripisan ni jednom od izvora, iako je njegova srednja koncentracija od 3,4 ppb znatno viša u odnosu na pozadinski nivo od oko 0,2 ppb (Zheng et al., 2013). Njegove dnevne varijacije karakteriše stalni porast do popodneva i večeri, što pre odražava sagorevanje fosilnih goriva za potrebe grejanja, nego emisiju iz saobraćaja. Iz tih razloga može se pretpostaviti da su dominantni izvori ovog jedinjenja sagorevanje biogoriva u domaćinstvima ili toplanama koje koriste fosilna goriva.

Jedinjenja sa značajnim doprinosom, NO_x , NO, NO_2 i CO, učestvuju sa 15 do 36%, dok najzastupljeniji SO_2 sa oko 69% ujedno i najbolje korelira sa ovim faktorom ($r = 0,72$ i $r = 0,79$, u slučaju PMF i Unmix). Nešto slabija korelacija azotovih oksida i CO (od 0,47 do 0,55) ukazuje na

7. Rezultati analize isparljivih organskih jedinjenja

to da ova jedinjenja potiču i iz drugih izvora. Takođe, nešto manji udeo benzena, acetaldehida, metil etil ketona i stirena pripisan je ovom izvoru (18,6-15,1%, 19,1-12,8%, 16,9-12,6% i 12,8-8,7% respektivno).

Varijacije doprinosa izvora ne pokazuju razlike između radnih dana i vikenda tokom celog perioda, dok dnevni obrazac karakterišu istaknuti jutarnji i pikovi u kasno popodne (6:00-11:00 i 19:00-20:00 h). Nizak odnos T/B od oko 0,17 (manji od 0,5) ukazuje na sagorevanje fosilnih goriva, drveta i uglja (Johansson et al., 2004), dok najveća zastupljenost SO₂ ukazuje na osnovni tip goriva koje se koristi – ugalj, pošto u odnosu na ostala fosilna goriva sadrži više sumpora. Doprinos izvora opada od januara prema martu u skladu sa povećanjem temperatura i smanjenjem intenziteta grejanja (slika 7.2.4). Rezultati CBPF analize (slika 7.2.6), zavisnost doprinosa izvora od pravca i brzine vetra, kao i polarna klaster analiza (slika 7.2.2) ukazuju na to da lokalno zagađenje koje potiče od individualnih grejnih jedinica stambenih kuća u neposrednoj okolini mernog mesta dominira nad emisijom iz toplana ili industrije, što se može objasniti činjenicom da je sagorevanje u lokalnim kotlarnicama manje efikasno (Barletta et al., 2005) i dovodi do veće emisije.



Slika 7.2.6. Funkcija polarne uslovne verovatnoće (CBPF) normalizovanih doprinosa izvora (srednja vrednost = 1) u četiri opsega procentnih kvantila

Tokom epizode jakog SI vetra dolazi do drastičnog pada doprinosa izvora, što potvrđuje njegov izrazito lokalni karakter.

Za razliku od Zapadne Evrope, energetske sektor u Jugoistočnoj Evropi dominantno je baziran na termoelektranama koje koriste ugljen, uz emisije iz nekih industrijskih procesa, predstavljaju najveće izvore SO_2 (Biernacki et al., 2012). Većina termoelektrana u Srbiji koristi lignit, bez odgovarajuće opreme za kontrolu uticaja na zagađenje vazduha. Zbog visokog sadržaja vlage i niske energetske efikasnosti, lignit spada u ugljen najnižeg ranga koji tokom sagorevanja proizvodi najviše zagađujućih materija. Nažalost, sistemi odsumporavanja dima, koji predstavljaju najčešće korišćenu tehnologiju za smanjenje koncentracija SO_2 , verovatno neće biti instalirani u bliskoj budućnosti, pošto zahtevaju znatna finansijska ulaganja i promene trenutno operativnih jedinica. Pored toga, u Srbiji je oko 50% domaćinstava priključeno na sisteme daljinskog grejanja, dok preostala koriste kotlove u svojim kućama ili zgradama. Veoma je važno naglasiti da se značajan procenat domaćinstava, čak u i Beogradu, oslanja na sagorevanje čvrstog goriva kao što su ugljen i mazut, čiji produkti sagorevanja ozbiljno narušavaju kvalitet vazduha. Iz ovog razloga bi se očekivalo da procenjeni doprinosi izvora sagorevanja čvrstih fosilnih goriva u zimskoj sezoni premašuju 15%, međutim, ni termoelektrane ni lokalna ložišta nisu radili svojim punim kapacitetima zbog visoke prosečne temperature od $8,5\text{ }^\circ\text{C}$ tokom zime 2014. godine.

Iako su dnevne, nedeljne i mesečne varijacije rešenja koja su dali PMF i Unmix skoro identične, klaster analiza PMF rešenja otkriva značajan uticaj izvora lociranih na S/SI kojih nema u rešenju koje je dao Unmix. Doprinos S/SI klastera bio je izrazito visok tokom duvanja snažnog SI vetra (do $20,6\text{ m s}^{-1}$) kada su, kao posledica regionalnog transporta, koncentracije C_9 -aromatika bile i po nekoliko puta veće. S druge strane, i C_9 -aromatici i biogena jedinjenja (monoterpeni i produkti njihove fragmentacije na $m/z\ 81$) umereno doprinose PMF rešenju, dok su u rešenju koje je dao Unmix veoma slabo zastupljeni (4,3%), pa se veći doprinos SFG_P iz pravca S/SI pri srednjim brzinama vetra može pripisati Botaničkoj bašti. Rezultati sektorske analize trajektorija pokazuju da je udeo transporta u ukupnom doprinosu ovog izvora do 19% (tabela 7.2.6).

Tabela 7.2.6. Udeo pozadinskog nivoa, transporta i lokalne produkcije [%] u koncentracijama IOJ dobijen na osnovu sektorske analize trajektorija

| Izvor | Pozadinski nivo | | Transport | | Lokalna produkcija | |
|---|-----------------|-------|-----------|-------|--------------------|-------|
| | Unmix | PMF | Unmix | PMF | Unmix | PMF |
| Lokalna laboratorija | 15,95 | | 5,37 | | 78,68 | |
| Sagorevanje fosilnih goriva | 33,65 | 14,07 | 17,45 | 19,00 | 48,90 | 66,93 |
| Isparenja naftnih derivata/ rafinerija nafte | 28,01 | 25,92 | 30,54 | 27,45 | 41,45 | 46,64 |
| Saobraćaj | 22,67 | 19,89 | 25,05 | 17,06 | 52,28 | 63,05 |
| Petrohemijska industrija/ biogena emisija | 4,79 | 5,23 | 26,71 | 22,64 | 68,50 | 72,13 |
| Oksidovane vrste | 78,64 | 81,76 | 6,83 | 10,77 | 14,53 | 7,47 |

7.2.3 Isparenja naftnih derivata/rafinerija nafte (IND/RN)

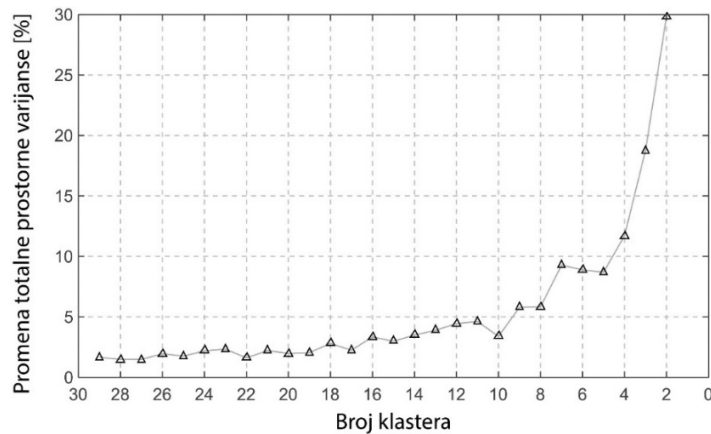
Sastav profila ovog izvora određen modelima PMF i Unmix je skoro identičan, kao i ukupni doprinos izmerenim koncentracijama (23,6 i 25,4%), dok je korelacija između rešenja veoma velika ($r = 0,89$). Jedina značajnija razlika pojavljuje se u odnosu na aceton i C₉-aromatike. Veći doprinos acetona (76%) IND/RN_P u rešenju koje je dao Unmix dodat je faktoru koji se može povezati sa oksidovanim vrstama, dok je dominantan udeo C₉-aromatika u IND/RN_U, u rešenju koje je dao PMF dodat faktoru koji se može povezati sa petrohemijskom industrijom.

Tokom radnih dana (slika 7.2.3) doprinosi ovog izvora pokazuju najniže vrednosti u podne, rast do maksimuma u 18:00 h i visoke koncentracije tokom noći. Sličan obrazac prate i koncentracije acetona i C₉-aromatika (Anderson et al., 1994), pošto do njihove razgradnje dolazi u reakcijama sa OH radikalima koja se zimi događa jedino oko podneva. Leuchner i Rappenglück (2010) su pokazali da na emisije vezane za industriju i saobraćaj i visoke vrednosti izmerenih koncentracija tokom večeri i noći utiče spuštanje PGS. S druge strane, izostanak smanjenja doprinosa tokom vikenda verovatno potiče od snižene oksidacione sposobnosti zbog smanjenog intenziteta emisija iz saobraćaja ili zbog velikog porasta doprinosa profilu tokom epizode ekstremno jakog vetra 1. i 2. februara koja se dogodila u subotu i nedelju.

Za razliku od drugih faktora, i PMF i Unmix rešenja pokazuju pozitivnu korelaciju sa brzinom vetra ($r \approx 0,4$) što upućuje na to da određeni deo izvora nije lokalnog porekla. Primenom sektorske analize trajektorija utvrđeno je da 27,5, odnosno 30,5% potiče od regionalnog transporta (tabela 7.2.6).

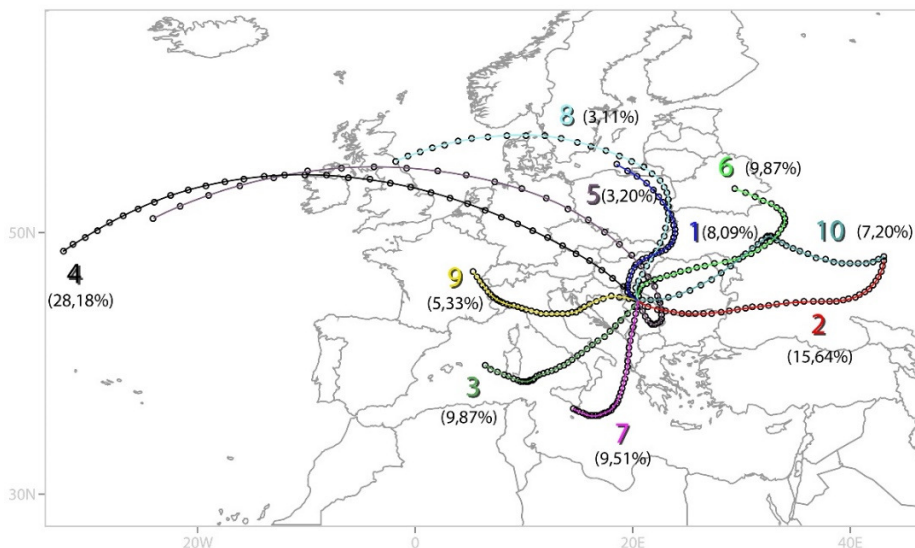
7. Rezultati analize isparljivih organskih jedinjenja

Primenom klaster analize trajektorija identifikovano je deset dominantnih putanja pristizanja vazdušnih masa na područje Beograda tokom mernog perioda. Optimalni broj klastera određen je na osnovu promene totalne prostorne varijanse (TPV) (slika 7.2.7), ali i na osnovu poređenja oblika klastera sa trajektorijama koje mu pripadaju.



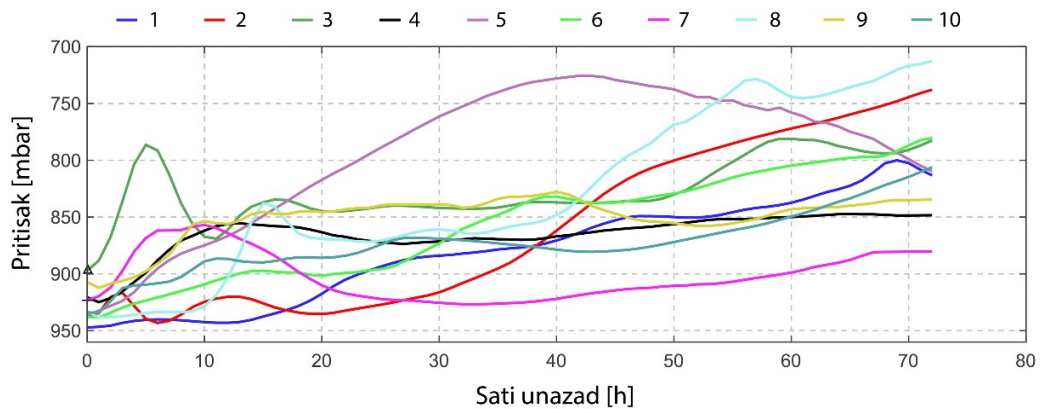
Slika 7.2.7. Promena totalne prostorne varijanse

Iako se na osnovu TPV može zaključiti da bi i 8, odnosno 5, mogao biti reprezentativan broj, rešenje sa 10 klastera daje najbolje slaganje sa trajektorijama. Različiti regioni preko kojih prelaze (slika 7.2.8), kao i različiti vertikalni profili ukazuju na veoma raznovrsne sinoptičke uslove koji dovode do transporta IOJ (slika 7.2.9).



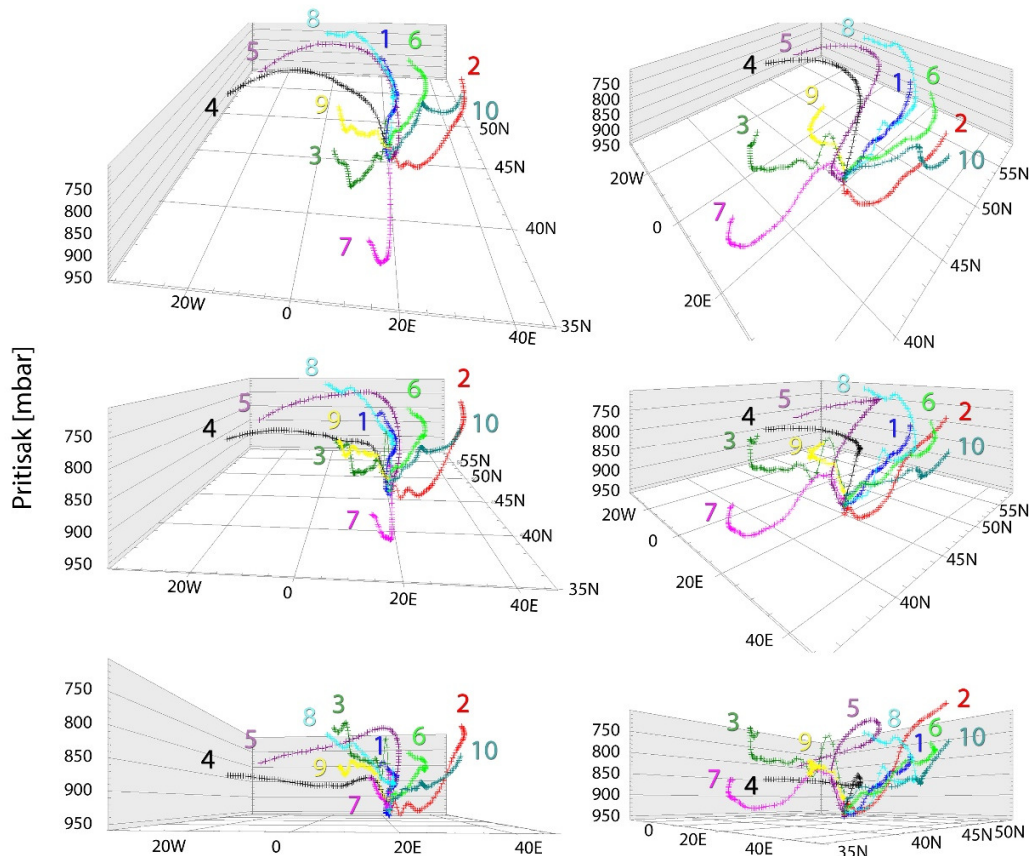
Slika 7.2.8. Klasteri i njihovi doprinosi dobijeni analizom trajektorija

7. Rezultati analize isparljivih organskih jedinjenja



Slika 7.2.9. Vertikalni profili klastera trajektorija

Ova raznolikost je naročito uočljiva u trodimenzionalnom prikazu klastera (slika 7.2.10).

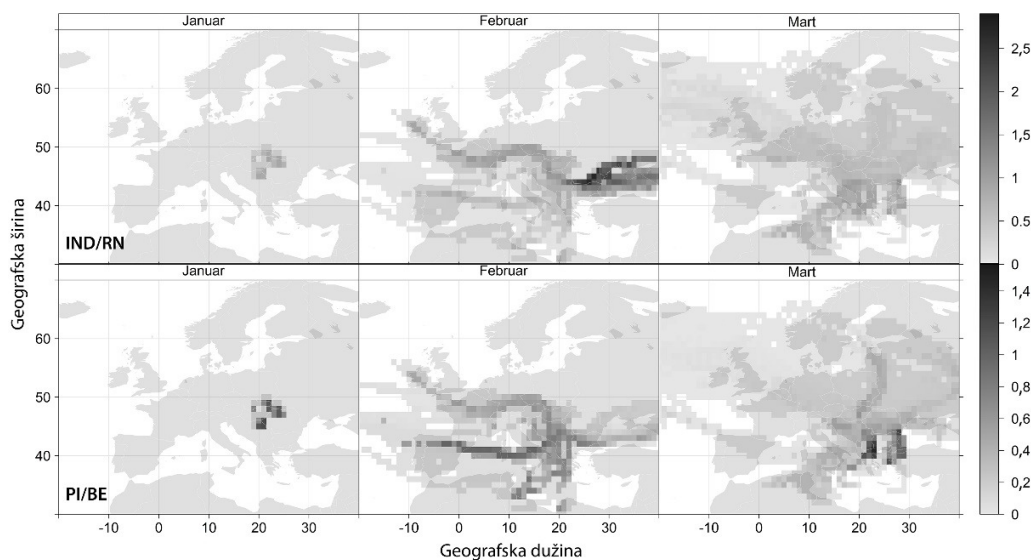


Slika 7.2.10. Trodimenzionalni prikaz klastera

Može se primetiti da je tokom mernog perioda mesto receptora uglavnom bilo pod uticajem vazdušnih masa sa zapada (blizu 50%; klasteri 3, 4, 5, 8 i 9) i istoka (nešto manje od 33%; klasteri

7. Rezultati analize isparljivih organskih jedinjenja

2, 6 i 10). Dolazeći sa zapada, klaster 4, kome pripada najveći broj trajektorija (28%), veoma malo menja svoju visinu, a prelazeći preko teritorija Velike Britanije, Holandije, Nemačke, Austrije i Mađarske, zemalja koje značajno učestvuju u emisiji IOJ, donosi znatnu količinu zagađujućih materija, što se može videti na osnovu rezultata CWT analize (slika 7.2.11).



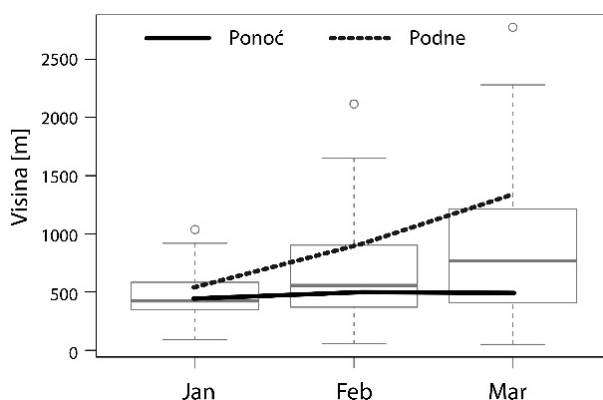
Slika 7.2.11. Potencijalni izvori emisije dobijeni na osnovu modela koncentracijama otežjenih trajektorija (CWT) za Unmix rešenja izvora isparenja naftnih derivata/rafinerija nafte i petrohemijska industrija/biogeni emisija

S druge strane, iako manje učestale, trajektorije pridružene klasterima 3 (oko 10%), 7 (9%) i 9 (5%), koje prelaze preko teritorija Francuske, Italije, Hrvatske, Bosne, Grčke i Albanije, u velikoj meri doprinose zagađenju vazduha, naročito u februaru. Na njihovom putu nalaze se i termoelektrane „Nikola Tesla“, kao i termoelektrana i ugljenokop „Kolubara“ i „Veliki Crljeni“. Dolazeći sa istoka, visina klastera 6 i 10 se postepeno smanjuje prema mestu receptora, dok klaster 2 preko teritorija Rumunije i Bugarske prelazi na relativno maloj visini, pa je i količina zagađujućih materija koju donosi sa ovog područja značajno veća, što se može videti na osnovu rezultata CWT analize.

Najmanji broj trajektorija dolazi sa severa (8%), a značajnijem zagađenju vazduha doprinose u martu. Kao što se može videti sa slike 7.2.8, tokom mernog perioda nije došlo do prodora vazdušnih masa sa jugoistoka. Ipak, važno je naglasiti da zbog specifičnog oblika, klaster 5, koji na područje

severno od Beograda dolazi sa severozapada, na mesto receptora preko Rumunije i Bugarske pristiže iz pravca jugoistoka.

Na slici 7.2.11 date su samo mape potencijalnih izvora dobijene primenom modela CWT na doprinose koje je dao Unmix, pošto su rezultati koje je dao PMF skoro identični. Rezultati PSCF (nisu prikazani da bi se izbegla prenatrpanost) i CWT ukazuju da je zbog male visine planetarnog graničnog sloja u januaru (slika 7.2.12) merno mesto bilo izloženo uticajima samo regionalnih emisija iz Mađarske, Rumunije i Slovačke. Ekspanzija PGS tokom dana, kao i promena meteoroloških prilika u februaru dovode do značajnog prodora vazdušnih masa iz SZ i SI/I sektora, naročito iz Rumunije. Dalje povećanje visine PGS u martu i promena meteoroloških uslova dovode i do promene uticaja, tako da su dominantni izvori emisije locirani na J/JI.



Slika 7.2.12. Promena srednje dnevne i noćne visine planetarnog graničnog sloja tokom mernog perioda. Box plotovima prikazani su 10, 25, 50, 75 i 90 procentni kvantili, dok krug predstavlja maksimum visine.

Važno je naglasiti da vazdušne mase koje dolaze iz pravca S/SI uvek prelaze preko rafinerije nafte smeštene u predgrađu Pančeva, udaljenog oko 13 km od mernog mesta. Ova rafinerija predstavlja jedno od najvećih postrojenja u regionu sa kapacitetom od 4,8 miliona tona sirove nafte i raznovrsnom petrohemijskom proizvodnjom.

Što se tiče sastava profila, u zavisnosti od doprinosa, ponašanja i korelacija, jedinjenja mogu biti podeljena u dve grupe. Prvu grupu, koju čine aceton, C₉-aromatici i jedinjenja izmerena na masama m/z 83, 85, 87, 99 i 101, odlikuju veliki doprinosi (do 81%). Pored oksidacije biogenih prekursora, najvažniji izvor acetona (22% na globalnom nivou) povezan je sa atmosferskom oksidacijom izoalkana sa malim brojem ugljenikovih atoma (C₃-C₅) koji potiču od isparavanja goriva i različitih

industrijskih procesa prerade nafte i gasa (Jacob et al., 2002). S druge strane, 5% acetona koji potiče iz antropogenih izvora može se pripisati sagorevanju biomase. Međutim, doprinosi iz ovih procesa praktično su zanemarljivi u odnosu na industrijske ili procese isparavanja, pošto ne postoji korelacija sa neorganskim gasnim oksidima (r u granicama od -0,07 do -0,02). Takođe, relativno visok odnos T/B od 1,95 podržava tezu da izvor ovih jedinjenja nije sagorevanje biomase.

Signali detektovani na masama m/z 83, 85 i 87, koji između sebe pokazuju odličnu korelaciju (r u granicama od 0,97 do 0,99), mogu se pripisati velikom broju jedinjenja koja potiču iz različitih izvora, kao na primer, biogenih, antropogenih, a mogu nastati i u brojnim atmosferskim procesima od kojih su oksidacija metil furana i izoprena najčešće spominjani u literaturi. Međutim, velike srednje vrednosti koncentracija (od 2,53 do 14,40 ppb) i bolja korelacija sa C_9 -aromaticima (0,58 i 0,61 kod PMF, odnosno Unmix rešenja) nego sa monoterpenima (0,36 i 0,39) ukazuju na njihovo antropogeno poreklo, pa ova jedinjenja mogu biti ciklopentan (m/z 83) i tiofen (m/z 85) pošto se nalaze u isparenjima nafte. Iako se signali detektovani na masama m/z 99 i 101 mogu pripisati heksenalu i heksanalu iz biogenih izvora, u ovom slučaju njihovo poreklo treba razmotriti s oprezom, pošto su korelacije sa antropogenim C_9 -aromaticima (0,53 i 0,57) i biogenim traserima (0,48 i 0,58) gotovo identične, dok dnevne varijacije i razlika u doprinosu tokom radnih dana i vikenda ukazuju na značajnije antropogene aktivnosti.

Druga grupa jedinjenja potiče iz izduvnih gasova vozila, isparenja nafte i gasa, kao i emisija iz hemijske industrije: benzen, toluen, propilen, MTBE, stiren, sirćetna kiselina i jedinjenja detektovana na masama m/z 43, 71, 73 i 75. Izuzev sirćetne kiseline, udeo ostalih jedinjenja u faktoru ne prelazi 25%.

7.2.4 Saobraćaj (S)

U Beogradu je registrovano oko pola miliona automobila i oko 120 hiljada drugih tipova motornih vozila, što ovaj izvor zagađujućih materija čini jednim od najdominantnijih. Profil koji je rekonstruisao model Unmix sa dominantnim udelom benzena (44,4%), toluena (49,5%), o-ksilena (78,0%), mp-ksilena (89,0%) i etilbenzena (82,9%), kao i gasova koji nastaju prilikom sagorevanja CO (53,5%), NO (59,6%), NO_x (46,6%) i NO₂ (25,7%), može se pripisati emisiji iz saobraćaja. S druge strane, PMF pridružuje dva faktora ovom izvoru (SP₁ i SP₂). Iako su rešenja oba modela veoma slična, postoje i razlike, naročito u srednjem doprinosu ukupnim koncentracijama, koji za Unmix i PMF (posmatran zbirno) iznosi 27,6 i 20,31%. Razlika potiče od udela metil terc-butil

etra (MTBE), C₉-aromatika i jedinjenja detektovanih na masama m/z 71 i 73 u rešenju koje je dao Unmix, dok ih model PMF pridružuje i drugim faktorima, naročito onima koji se pripisuju petrohemijskoj industriji i isparenjima naftnih derivata. IOJ detektovana na masama m/z 71 i 73 dobro koreliraju sa propilenom, MTBE, benzenom, toluenom i stirenom, ali i sa traserima biogenih emisija (monoterpeni i izopren). Ipak, iako se mogu emitovati iz različitih izvora, poreklo jedinjenja na ovim masama mora biti delimično antropogeno, naročito u ovom profilu koji ne sadrži biogena IOJ. S druge strane, dominantan udeo benzena, toluena i stirena Unmix dodeljuje saobraćaju, dok u rešenju koje je dao PMF dominantno učestvuju u profilu vezanom za petrohemijsku industriju, pa je doprinos ovog profila u PMF rešenju za 6,3% veći.

Udeo jedinjenja karakterističnih za emisiju iz dizel motora (SO₂, propilen i stiren) nešto je niži, naročito u profilima koje je dao PMF, pa se može zaključiti da je doprinos emisije iz benzinskih motora značajniji u urbanim zonama, što je u skladu sa istraživanjem Watson et al. (2001). Često korišćen indikator za određivanje vrste izvora, odnos T/B, iznosi 2,16; 2,22 i 2,49 za S_{P1}, S_{P2} i S_U respektivno, i dobro se slaže sa ranijim istraživanjima (u opsegu 2 do 5, Lough et al., 2005) emisija iz saobraćaja u urbanim sredinama tokom zime (oko 2,2 prema Leuchner i Rappenglück, 2010), pošto se očekuje da bude veći u odnosu na emisije iz sagorevanja čvrstih fosilnih goriva. U odnosu na sve ostale faktore, korelacije sa CO, NO, NO_x, NO₂ i PM₁₀ su najbolje, što ukazuje da procesi sagorevanja predstavljaju osnovni mehanizam emisije iz ovog izvora. Pored toga, sve bolje usklađivanje dnevnih varijacija ovih vrsta sa dnevnim varijacijama faktora od januara prema martu, ukazuju na postepeno smanjenje uticaja sagorevanja čvrstih goriva sa početka, i dominaciju emisija iz saobraćaja, prema kraju mernog perioda.

Negativna korelacija faktora sa brzinom vetra (oko -0,45), zavisnost njegovih doprinosa od pravca i brzine vetra (slika 7.2.2), polarna klaster analiza (46-59%), kao i rezultati sektorske analize trajektorija (52-63%) (tabela 7.2.6) ukazuju na dominantno lokalni karakter ovog izvora, što je i očekivano u ulici kanjonskog tipa u urbanoj sredini. Još jedna potvrda izrazite ograničenosti izvora na neposrednu okolinu mernog mesta proizilazi iz drastičnog pada koncentracija jedinjenja koja dominiraju u ovom faktoru, kao i njegovih doprinosa, tokom epizode ekstremno jakog vetra krajem januara i početkom februara.

Dnevne varijacije profila slede obrazac promena u intenzitetu saobraćaja, sa izrazitim pikom tokom jutarnjeg i nešto razvučenijim tokom popodnevnog saobraćajnog špica, najverovatnije zbog

spuštanja planetarnog graničnog sloja (7:00-10:00 i 18:00-22:00 h) (slika 7.2.3) (Bon et al., 2011). Može se primetiti i određeni pad doprinosa tokom vikenda, karakterističan za antropogene aktivnosti, ali i slabo izražen sedmodnevni pik (slika 7.2.5). Iako su, kao rezultat smanjenog intenziteta fotohemijskih reakcija, povećane koncentracije jedinjenja karakterističnih za emisiju iz saobraćaja očekivane tokom zime, primećuje se njihov porast u februaru i martu, što se može povezati sa porastom intenziteta saobraćaja ili, što je više verovatno, sa promenom dominantnog pravca duvanja vetra sa SI na J/JZ, i značajnog uticaja zagađenijih oblasti.

7.2.5 Petrohemijaska industrija/biogeni emisija (PI/BE)

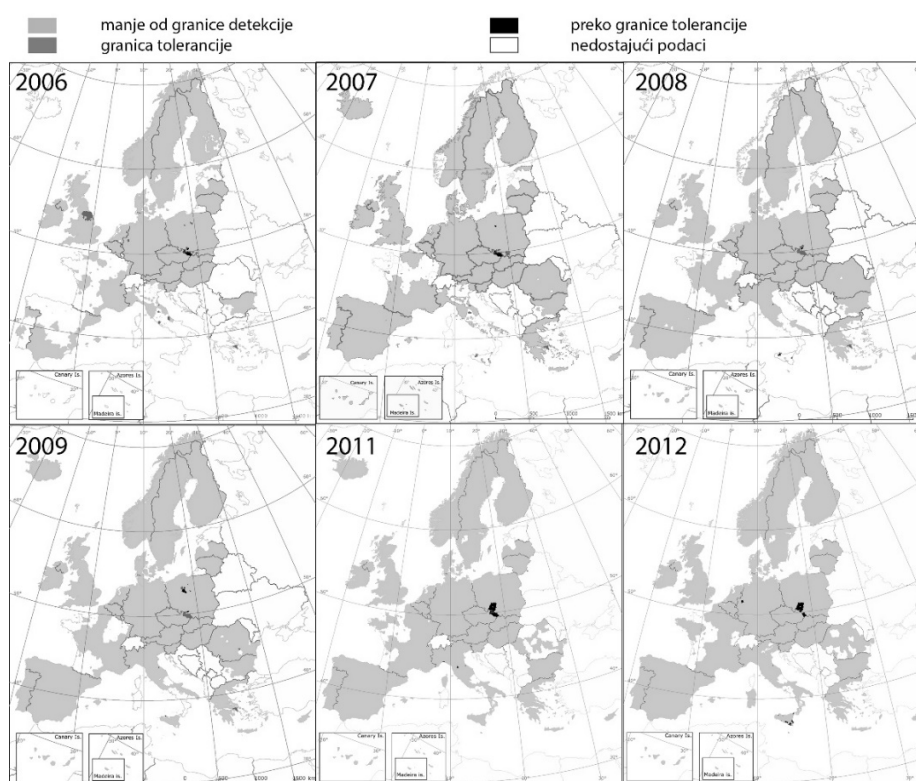
Pored azotare i rafinerije nafte, u Pančevu se nalazi „Petrohemija“, fabrika koja godišnje proizvede više od šest stotina hiljada tona hemikalija uključujući propilen, 1,3-butadien koji je među najzastupljenijim aditivima benzina, MBTE, kao i mnogobrojne polimere plastike i gume. Uticaj petrohemijskog kompleksa na Beograd je očigledan, uz doprinos od 18,2, odnosno 25,2% na osnovu rešenja modela Unmix i PMF. Rekonstruisani profili sastoje se od propilena, MTBE, benzena, toluena, stirena, metakroleina, MEK, sirćetne i propionske kiseline, jedinjenja koja se proizvode hidrokarboksilacijom etilena. Udeli pojedinačnih IOJ koja ulaze u sastav faktora nešto su veći u slučaju rešenja koje je dao PMF. Signali detektovani na masama m/z 71, 73, 99 i 101 u literaturi najčešće se pripisuju MVK/MACR, MEK, heksenalu i heksanalu, iako njihov identitet i poreklo treba razmotriti s oprezom. Ova jedinjenja pokazala su dobru korelaciju sa monoterpenima što upućuje na neantropogeno poreklo. Jedan od glavnih biogenih trasera, izopren, iako nije dodeljen ni jednom od profila, pokazuje najveće korelacije upravo sa PI/BE. Atmosfersko vreme života izoprena veoma je kratko, sa glavnim oksidativnim produktom na masi m/z 71 (Jordan et al., 2009). Ovom izvoru, izuzev CO, nisu pridruženi neorganski gasni oksidi, pa se može zaključiti da u njemu dominiraju procesi isparavanja.

Iako postoje manje razlike u dinamici izvora, kod oba profila primećuje se dnevni minimum u ranim jutarnjim časovima koji prati stabilan rast tokom radnih sati (slika 7.2.3). Povišene vrednosti tokom radnih dana i subotom, razblažuju se tokom noći i nedeljom.

Petrohemijski kompleks, identifikovan kao potencijalni izvor zagađenja vazduha u Beogradu, nalazi se svega 13 km severoistočno od mernog mesta, što je u saglasnosti sa rezultatima CBPF analize (slika 7.2.6) na osnovu koje se može zaključiti da postoji značajni doprinos izvora srednje snage iz ovog pravca za srednje brzine vetra. Dakle, promena preovlađujućeg pravca vetra sa SI u

7. Rezultati analize isparljivih organskih jedinjenja

januaru na Z, JZ i I u martu, značajno je uticala na smanjenje doprinosa ovog izvora. Udeo transporta tokom celog perioda, koji je na osnovu sektorske analize trajektorija 23, odnosno 27% za Unmix i PMF (tabela 7.2.6), konstanto je rastao od januara (slika 7.2.4), da bi koncentracije tokom marta bile pod mnogo većim uticajem regionalnog, naročito iz Grčke, ali i transporta sa velikih udaljenosti iz pravca SI, a manje pod uticajem emisija iz petrohemijske industrije (slika 7.2.11). Doprinos sa SI najverovatnije potiče iz oblasti u Poljskoj, u kojoj je prethodnih godina identifikovano prekoračenje propisane granične vrednosti benzena ($5 \mu\text{g m}^{-3}$, *Directive 2008/50/EC*, 2008) (slika 7.2.13).



Slika 7.2.13. Koncentracije benzena u Evropi u periodu od 2006. do 2012. godine

Na osnovu rezultata, najveći udeli biogenih trasera, monoterpena i produkata njihove oksidacije, dodeljeni su IND/RN i PI/BE izvorima, razdvojenim značajnim doprinosom regionalnog i transporta sa velikih udaljenosti, najverovatnije iz razloga što vazdušne mase iz pravca SI na putu do mernog mesta uvek prelaze preko botaničke bašte.

7.2.6 Oksidovane vrste (OV)

U uslovima stagnacije vazdušnih masa kakva postoji u ulici kanjonskog tipa, dolazi do povećanja koncentracija jedinjenja sa dužim vremenom života u atmosferi (Kwak and Baik, 2012). Ovaj profil sastoji se od acetaldehida, acetona, sirćetne kiseline, MEK i jedinjenja detektovanih na masama m/z 43 i 75 koja se mogu pripisati fragmentima sirćetne kiseline i hidroksiacetonu (tabela 7.2.1). Sva jedinjenja spadaju u grupu oksidovanih IOJ koja nastaju u atmosferskim reakcijama ugljovodonika i drugih prekursora. Njihov udeo u profilu kreće se od umerenog do značajnog. Manji doprinos propilena, MTBE i IOJ detektovanih na masama m/z 83, 85 i 87 pridružen je ovom izvoru. Što se tiče razlike u zastupljenosti pojedinih jedinjenja u rešenjima koje su dali receptorski modeli, veći doprinos NO_x , NO_2 i SO_2 pridružen je PMF profilu, dok je veći doprinos acetona uključen u rešenje koje je dao Unmix. Pored toga, udeo acetaldehida i etanola koji jedini čine faktor pripisan lokalnoj laboratoriji, u rešenju koje je dao PMF podjednako su raspoređeni u sve faktore izuzev saobraćaja. Veći doprinos ovih jedinjenja stvorenih u lokalnu naročito se vidi na osnovu polarne klaster analize (slika 7.2.2).

Na dnevnom nivou dolazi do konstantnog povećanja doprinosa sve do 18:00 h kao posledica porasta temperature i intenziviranja fotohemijjskih reakcija, što važi i za čitav period, pošto su srednji doprinosi ukupnim koncentracijama (12,8 i 14,5% za rešenje koje je dao Unmix, odnosno PMF) konstantno rasli od januara do marta (slika 7.2.4). Izuzev NO_x i NO, drugi neorganski gasni oksidi i PM_{10} ne pokazuju korelacije sa ovim izvorom, pa se može zaključiti da jedinjenja koja su u njemu zastupljena ne nastaju u procesima sagorevanja.

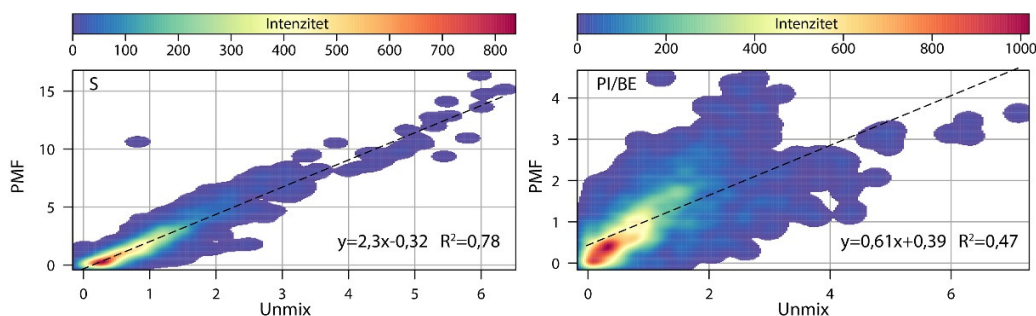
Na osnovu zavisnosti doprinosa od pravca i brzine vetra (slika 7.2.2), kao i rezultata sektorske analize trajektorija (tabela 7.2.6), može se zaključiti da se zaista radi o lokalnom izvoru. Manji doprinosi mogu biti transportovani iz sektora SI/I, najverovatnije kao posledica emisije iz azotare, koja se nalazi u industrijskoj zoni uz petrohemijski kompleks.

Korelacija između profila koje su rekonstruisali Unmix i PMF najmanja je od svih ($r = 0,57$), ali je ipak značajna.

7.3 Prognoza doprinosa izvora primenom multivarijativnih metoda

Klasifikacione i regresione MVA metode primenjene su za prognozu doprinosa izvora rekonstruisanih pomoću modela Unmix i PMF koji potiču od industrije i saobraćaja (slika 7.3.1),

predviđanje pojave potencijalno opasnih nivoa koncentracija, kao i njihove dinamike u zavisnosti od meteoroloških parametara i koncentracija neorganskih gasnih oksida. Iako je analiza urađena za S_{P1} i S_{P2} , kao i S_P zbirno, predstavljeni su rezultati samo za S_{P2} da bi se pokazalo sa kolikom preciznošću se prognoza može dobiti (Stojić et al., 2015c).

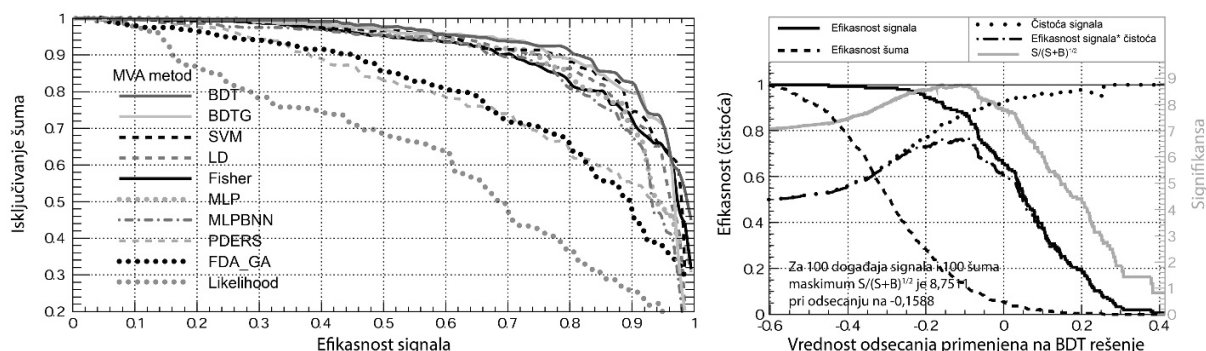


Slika 7.3.1. Odnos doprinosa izvora rekonstruisanih pomoću modela PMF i Unmix

7.3.1 Klasifikacione multivarijativne metode

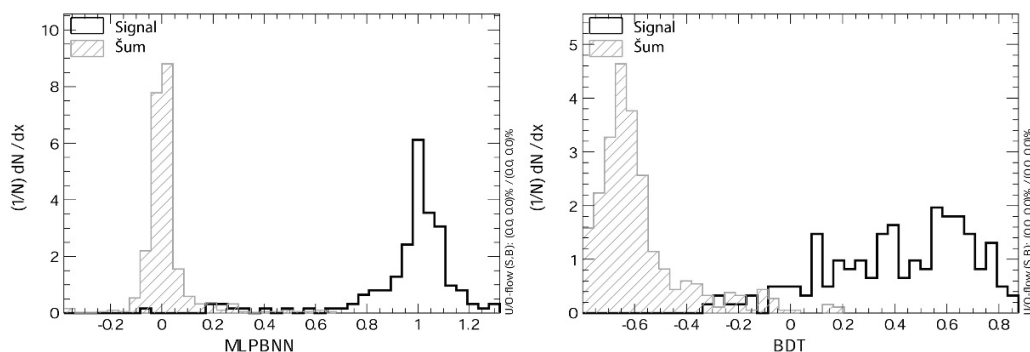
Vrednosti potencijalno opasnih nivoa doprinosa izvora klasifikovane su na sledeći način: za one koje spadaju u 40% najviših vrednosti uzima se da zahtevaju povišen stepen opreza, dok su one koje spadaju u 25% najviših uzete kao ekstremno visoke – alarmne vrednosti. Ova podela uzeta je arbitrarno. Pre treninga MVA i analize njihovih performansi, ulazne veličine koje nisu pokazale značajnu korelaciju sa doprinosima izvora, isključene su iz analize. Takođe, u slučaju dobre korelacije između dve ulazne promenljive, jedna je isključena, tako da je broj meteoroloških parametara koji imaju značajan uticaj na doprinose sveden na dva po izvoru. Za oba profila pripisana saobraćaju, brzina vetra rangirana je kao prvi, dok je drugorangirani parametar temperatura. U slučaju profila pripisanih industriji, za rešenje koje je dao PMF prvi i drugi rangiran bili su temperatura i brzina vetra, a pritisak i temperatura za rešenje koje je dao Unmix. Određivanje performansi klasifikacionih modela urađeno je na osnovu *Receiver Operating Characteristic* (ROC) krive (slika 7.3.2, levo). Model sa najvećom površinom ispod krive smatra se onim sa najboljim performansama, pošto je u tom slučaju postignuta najveća efikasnost signala (bliska jedinici), a ujedno i najveće razdvajanje šuma od predviđenih doprinosa izvora. Uopšteno gledajući, bolje performanse dobijene su kada su kao ulazne veličine korišćeni meteorološki parametri i koncentracije NGO (tabela 7.3.1), što je i očekivano pošto neorganski gasni oksidi u značajnoj meri doprinose i jednom i drugom izvoru.

7. Rezultati analize isparljivih organskih jedinjenja



Slika 7.3.2. ROC kriva dobijena primenom različitih MVA na doprinose izvora Sp_2 (25%) (levo), i efikasnost i optimalna vrednost odsecanja za evaluaciju BDT modela (desno) bazirane na meteorološkim podacima kao ulaznim veličinama

U slučaju Sp_2 dobijeno je skoro potpuno razdvajanje signala i šuma kada su korišćene obe grupe ulaznih veličina, dok je BDT model najbolju prognozu visokih nivoa zagađenja daje uz korišćenje samo meteoroloških parametara (slika 7.3.3). Nešto lošija predviđanja dobijena su za S_U i oba profila povezana sa industrijom. Ovaj rezultat mogao bi biti popravljen korišćenjem dodatnih varijabli kao ulaznih veličina.



Slika 7.3.3. Rešenje TMVA za MLPBNN (levo) i BDT (desno) u slučaju Sp_2 i meteoroloških parametara kao ulaznih veličina

Kao što se može videti na slici 7.3.2 (desno), optimalna vrednost odsecanja određena je na osnovu vrednosti signifikanse. Poređenje performansi modela sprovedeno je pomoću evaluacije efikasnosti signala (tabela 7.3.1). Iz tog razloga, preciznija predviđanja dobijena su u slučaju za one histerezisne krive, sačinjene od doprinosa izvora i efikasnost šuma, kod kojih je površina koju obuhvataju veća.

7. Rezultati analize isparljivih organskih jedinjenja

U slučaju da je dopušteno svega 10% inhibicije šuma za prognozu baziranu na meteorološkim parametrima i koncentracijama NGO, sve epizode visokih doprinosa S_{P2} bile bi ispravno identifikovane kao vrednosti za okidanje alarma (tabela 7.3.1). Međutim, u slučaju da se koriste samo meteorološki parametri, procenat preciznog određivanja ovih vrednosti pada na 81%. U slučaju zagađenja koje potiče od industrije, dobijaju se veoma dobre prognoze, nešto bolje u slučaju rešenja koje je dao Unmix na bazi meteoroloških parametara.

Tabela 7.3.1. MVA metode najboljih performansi za predviđanje vrednosti okidanja alarma (25%) i nivo opreza (40%) (uz 10% inhibicije šuma)

| Izvor | M-NGO-Pret* | | M-NGO | | M-Pret | | M | |
|----------------------------------|-------------|---------------|--------|----------------|--------|---------------|--------|---------------|
| | Model | Efik. signala | Model | Efik. signala. | Model | Efik. signala | Model | Efik. signala |
| S_{P2} (25%) | MLPBNN | 0,997(04) | BDT | 0,999(01) | BDT | 0,814(32) | BDT | 0,813(32) |
| | BDT | 0,989(08) | LD | 0,986(09) | SVM | 0,783(34) | BDTG | 0,755(35) |
| S_U (25%) | LD | 0,890(25) | BDT | 0,853(29) | BDT | 0,743(36) | BDT | 0,686(38) |
| | BDT | 0,885(26) | SVM | 0,845(29) | SVM | 0,743(36) | BDTG | 0,656(39) |
| PI/BE_P (25%) | BDT | 0,859(29) | BDT | 0,769(35) | BDT | 0,832(31) | BDT | 0,621(41) |
| | LD | 0,894(26) | MLPBNN | 0,730(37) | LD | 0,861(29) | BDTG | 0,642(40) |
| PI/BE_U (25%) | BDT | 0,841(30) | MLPBNN | 0,855(29) | BDT | 0,801(33) | BDT | 0,661(39) |
| | LD | 0,875(27) | BDT | 0,787(33) | LD | 0,831(31) | BDTG | 0,707(37) |
| S_{P2} (40%) | MLPBNN | 0,988(07) | MLPBNN | 0,999(01) | BDT | 0,700(29) | BDT | 0,677(30) |
| | BDTG | 0,975(10) | BDT | 0,977(09) | BDTG | 0,683(30) | BDTG | 0,623(31) |
| S_U (40%) | BDT | 0,797(26) | BDT | 0,787(26) | BDT | 0,650(31) | BDTG | 0,540(32) |
| | SVM | 0,795(26) | MLPBNN | 0,825(24) | SVM | 0,600(32) | BDT | 0,575(32) |
| PI/BE_{PF} (40%) | BDT | 0,866(22) | BDT | 0,760(27) | BDT | 0,847(23) | BDT | 0,650(31) |
| | LD | 0,855(23) | BDTG | 0,757(28) | Fisher | 0,833(24) | MLPBNN | 0,593(32) |
| PI/BE_U (40%) | BDT | 0,852(23) | BDT | 0,757(28) | BDT | 0,826(24) | BDTG | 0,691(30) |
| | SVM | 0,830(24) | BDTG | 0,727(29) | SVM | 0,803(26) | BDT | 0,626(31) |

*Ulazne veličine: M – meteorološki parametri, NGO, Pret – MVA ima informaciju o prognozi prethodnih satnih vrednosti doprinosa izvora

Na osnovu tabele 7.3.1 može se zaključiti da su neke od MVA metoda veoma prikladne za prognozu doprinosa izvora emisije koja zahteva visok nivo pažnje. Performanse svih metoda su zadovoljavajuće, iako se nešto bolja predviđanja dobijaju korišćenjem obe grupe ulaznih podataka. Može se videti da je prognoza emisije koja potiče iz saobraćaja bolja u slučaju rešenja koje je dao PMF, dok se u slučaju industrije to ne može reći za bilo koji od receptorskih modela. U slučaju da su MVA metode imale informaciju o prognoziranim vrednostima doprinosa za prethodne sate

(„Pret“), najpreciznija predviđanja uglavnom daju rešenja bazirana ulaznim podacima dobijenih pomoću modela PMF, dok u slučaju korišćenja samo meteoroloških parametara, najbolju prognozu daju ona bazirana na rešenjima modela Unmix.

7.3.2 Regresione multivarijativne metode

Iste MVA metode primenjene su kao regresione za predviđanje dinamike doprinosa izvora čije medijane i standardne devijacije iznose: 1,05 i 1,30 za S_{P2} ; 1,03 i 0,94 za S_U ; 1,02 i 0,86 za PI/BE_P i 1,02 i 0,95 za PI/BE_U . Male vrednosti apsolutnih grešaka dobijene primenom metoda sa najboljim performansama (tabela 7.3.2) ukazuju na veoma dobru prognozu doprinosa izvora, naročito u slučaju kada su kao ulazne veličine korišćeni i meteorološki parametri i koncentracije NGO. Praktično isti zaključak može se izvesti na osnovu slike 7.3.4 koja pokazuje da su vremenske serije izvora PI/BE_U i S_{P2} skoro identične onima dobijenim pomoću regresionih MVA metoda. Nasuprot ovome, proizilazi da je S_U nešto robusniji u odnosu na promene ulaznih veličina, što sugerise da je i manje zavisn od meteoroloških parametara. Slično klasifikacionim metodama, kao najuspešnije regresione metode pokazale su se BDT i MLP.

Na rešenja koja su dale neke MVA metode primenjene su određene korekcije za prilagođavanje linearnog koeficijenta regresije između doprinosa izvora i modeliranih vrednosti da bi modelirana raspodela bila što je moguće bliža 1, uz korišćenje samo podataka za testiranje. Ovako modelirane vrednosti označene su prefiksom „c“. Ako bi korekcije bile učinjene uz pomoć podataka za trening, modelirane vrednosti smatrale bi se ekstenzijom procesa treninga.

Tabela 7.3.2. Apsolutne greške regresionih MVA metoda koje su dale najbolje performanse

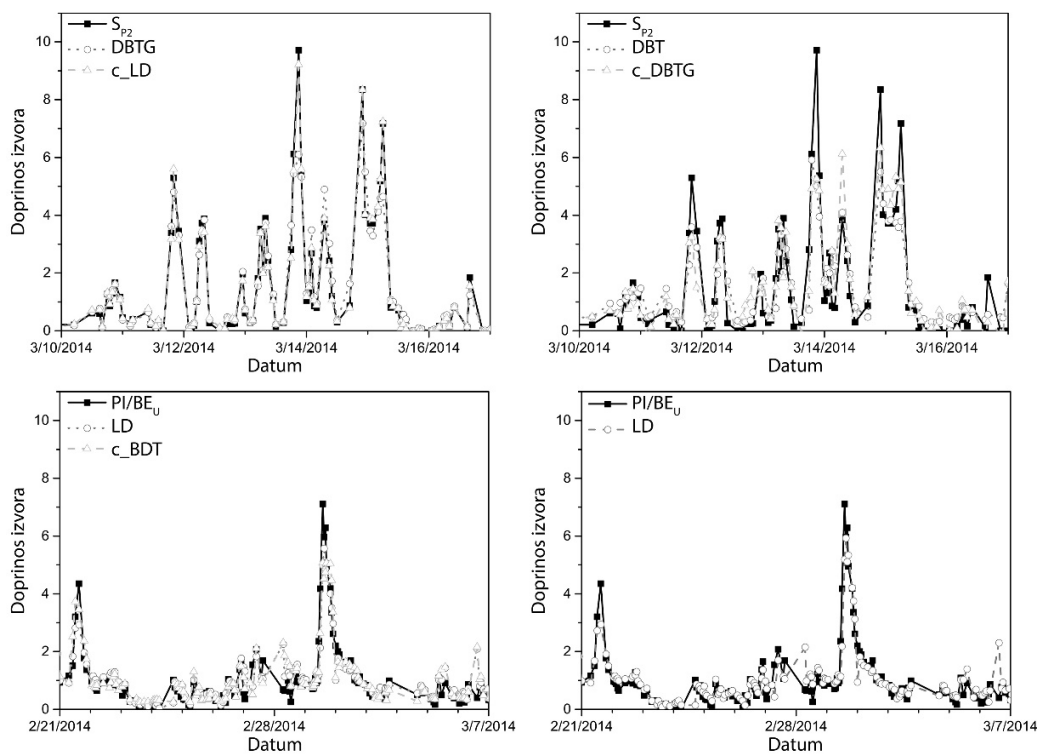
| Izvor | M-NGO-Pret | | M- NGO | | M-Pret | | M | |
|-----------|------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | Greška | Model | Greška | Model | Greška | Model | Greška | Model |
| S_{P2} | 0,07 | BDTG | 0,06 | MLP | 0,25 | BDT | 0,35 | BDT |
| S_{P2} | 0,08 | c_LD* | 0,07 | c_LD | 0,35 | c_BDTG | 0,48 | c_BDTG |
| S_U | 0,22 | BDT | 0,22 | c_BDTG | 0,24 | c_BDT | 0,29 | BDTG |
| S_U | 0,22 | c_MLP | 0,25 | LD | 0,29 | BDTG | 0,41 | BDT |
| PI/BE_U | 0,18 | LD | 0,32 | c_BDTG | 0,24 | LD | 0,35 | c_BDTG |
| PI/BE_U | 0,23 | c_BDT | 0,37 | BDT | 0,26 | MLP | 0,44 | BDT |
| PI/BE_P | 0,26 | LD | 0,34 | BDT | 0,31 | LD | 0,43 | BDT |
| PI/BE_P | 0,31 | c_BDT | 0,42 | c_MLP | 0,33 | c_BDTG | 0,45 | c_BDTG |

*c – korigovano

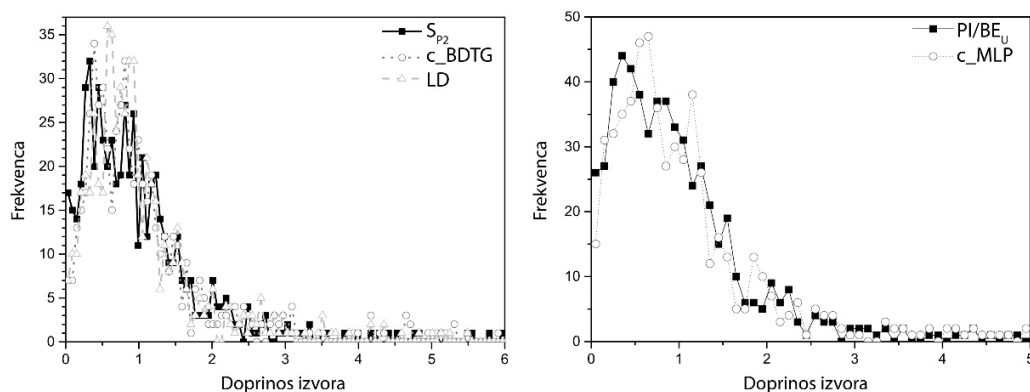
7. Rezultati analize isparljivih organskih jedinjenja

Kako je ranije navedeno, predviđanja koja se baziraju isključivo na meteorološkim parametrima su nešto manje precizna, ali i dalje zadovoljavajuća, a karakterišu ih određene razlike u vremenskoj seriji doprinosa izvora i modeliranih vrednosti, kao i nešto veće vrednosti apsolutnih grešaka, naročito u slučaju izvora PI/BE_p . Sveukupno, prognoza doprinosa emisije koje potiču iz industrije znatno je bolja kada se kao ulazne veličine koriste i meteorološki parametri i koncentracije NGO (slika 7.3.4).

Pored vremenskih serija, jak indikator kvaliteta prognoze pomoću regresionih MVA predstavlja veoma dobro slaganje raspodela doprinosa izvora i modeliranih vrednosti kao što se može videti na slici 7.3.5.



Slika 7.3.4. Poređenje vremenskih serija doprinosa izvora rekonstruisanih modelima PMF i Unmix, i modeliranih korišćenjem MVA metoda. Kao ulazne veličine korišćeni su meteorološki parametri i koncentracije neorganskih gasnih oksida (levo) i samo meteorološki parametri (desno).



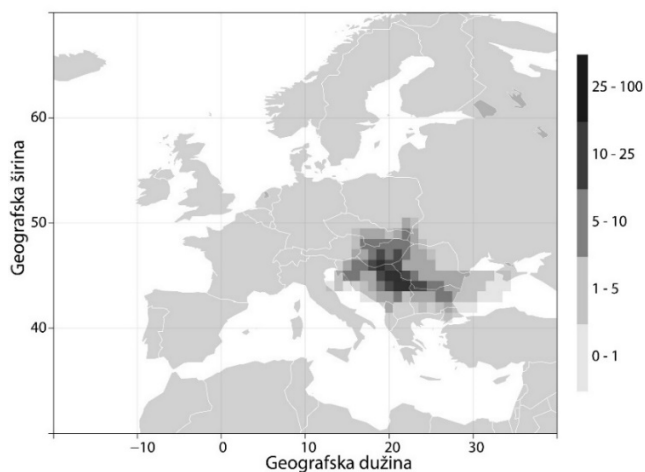
Slika 7.3.5. Raspodela doprinosa izvora SP_2 i PI/BE_U , kao i modeliranih vrednosti pomoću dva MVA metoda najboljih performansi na bazi meteoroloških parametara i koncentracija neorganskih gasnih oksida kao ulaznih promenljivih

Posebno treba naglasiti da su dobijeni veoma dobri rezultati u slučaju prognoze kako emisije iz lokalnih izvora, kao što je saobraćaj, tako i onih doprinosa koji su u određenoj meri povezani sa regionalnim transportom (oko 25%), kao što je slučaj sa industrijom, uz nešto slabije, ali veoma zadovoljavajuće performanse MVA metoda.

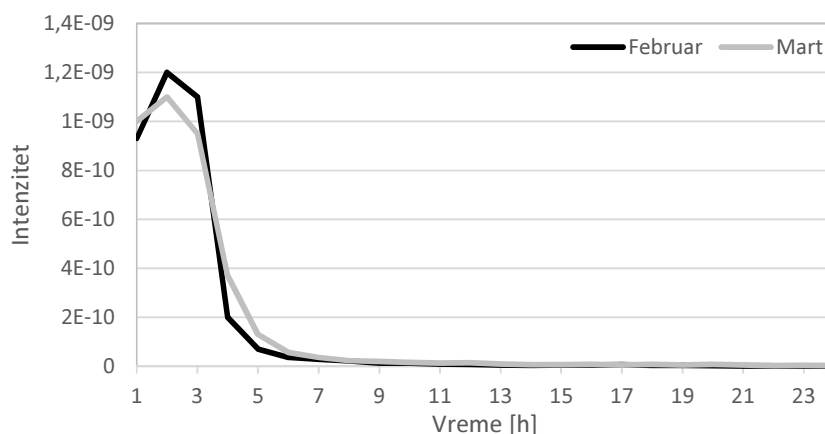
7.3.3 Disperzija zagađujućih materija

U zavisnosti od povoljnih meteoroloških uslova, disperzija zagađujućih materija može imati značajan uticaj na udaljene regije, pa procena oblasti i intenziteta izloženosti prognoziranih epizoda velikog zagađenja obezbeđuje informacije od posebne važnosti za kontrolu i zaštitu kako zdravlja ljudi, tako i životne sredine. Gruba predstava potencijalne oblasti pod uticajem disperzije zagađenja nastalog u lokalu može se dobiti na osnovu raspodele 24-h-trajektorija računatih unapred počevši od mernog mesta za četiri početne visine (50, 100, 150 i 200 m) i kako se može videti na slici 7.3.6, obuhvata teritorije zemalja iz neposrednog okruženja, ali i njihovih suseda.

Daleko bolja predstava o izloženosti dobija se primenom disperzionih modela za konkretne vrednosti intenziteta emisija. Za predviđene alarmne vrednosti doprinosa izvora SP_2 koje su se dogodile 27. februara u 7:00 h (4,5) i 17. marta u 18:00 h (4,8), disperzija zagađujućih materija, kao i njena evolucija u naredna 24 h, modelirane su primenom disperzionog modela HYSPLIT za dužine trajanja emisija od po 3 h. Na slici 7.3.7 prikazana je zavisnost smanjenja doprinosa izvora od vremena sa koje se može videti da se najveće koncentracije pojavljuju u prva 3-4 sata, posle čega uticaj emisije drastično opada.



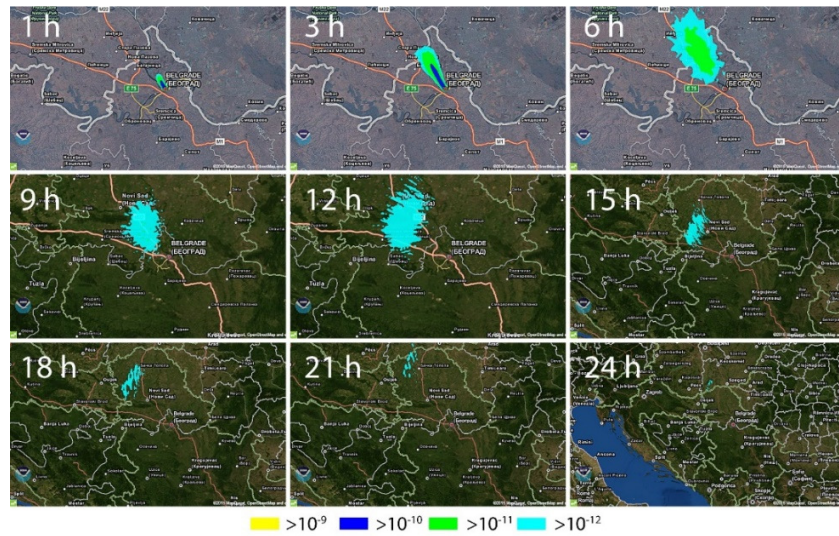
Slika 7.3.6. Raspodela 24-h-trajektorija [%] izračunatih unapred počevši od mernog mesta za period od 21. februara do 24. marta 2014. godine



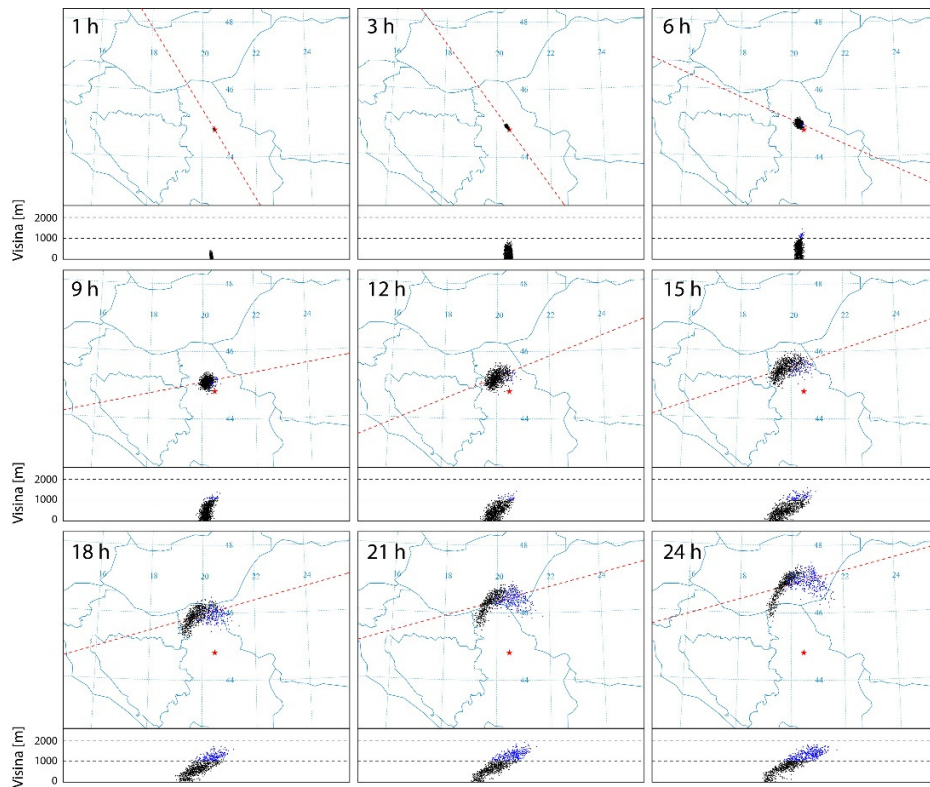
Slika 7.3.7. Smanjenje prognoziranih alarmnih vrednosti doprinosa izvora saobraćaja u februaru i martu rekonstruisanih pomoću modela PMF

Na slikama 7.3.8-11 može se videti evolucija oblaka zagađenja, kao i površina i zapremina koje obuhvata. Vremenski uslovi u februaru doveli su do brzog podizanja zagađujućih materija u više slojeve atmosfere, tako da je oblast direktne izloženosti u najnižim slojevima bila samo delimična. S druge strane, tokom prvih 6 h od emisije u martu, takođe dolazi do brzog podizanja, čak i do većih visina, ali meteorološki uslovi, kao i stabilizacija PGS na oko 2000 m tokom dana, dovode do zaustavljanja ovog procesa posle 15 h i skoro potpune homogenizacije u celoj oblasti ispod 2000 m.

7. Rezultati analize isparljivih organskih jedinjenja

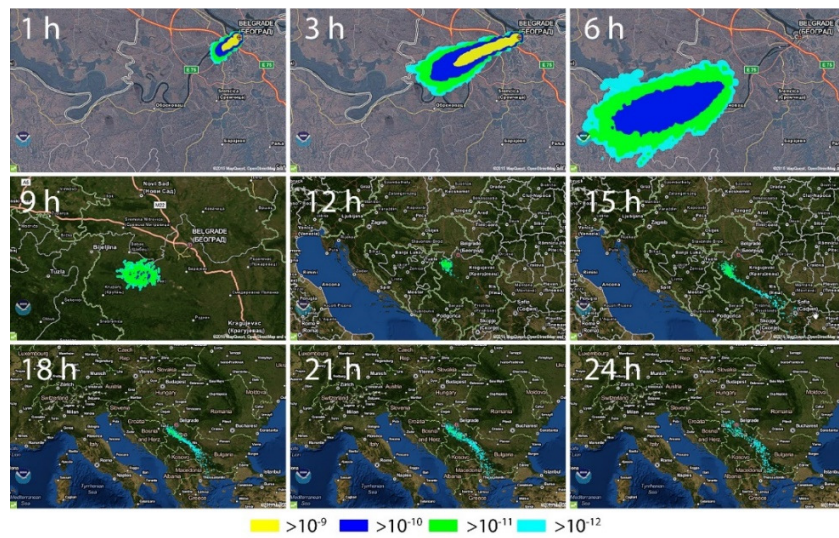


Slika 7.3.8. Dinamika i horizontalna prostorna raspodela disperzije oblaka alarmne vrednosti doprinosa izvora SP_2 (4,5) koja se dogodila 27. februara u 7:00 h – oblak

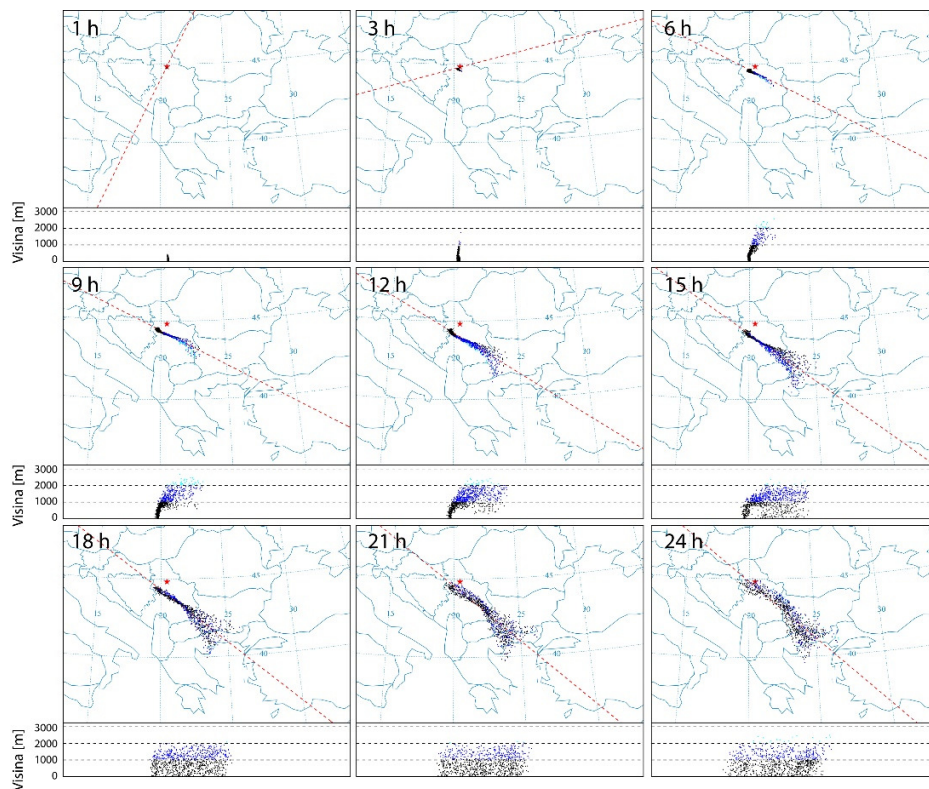


Slika 7.3.9. Dinamika i prostorna raspodela (horizontalna i vertikalna) disperzije alarmne vrednosti doprinosa izvora SP_2 (4,5) koja se dogodila 27. februara u 7:00 h – 3D čestice

7. Rezultati analize isparljivih organskih jedinjenja

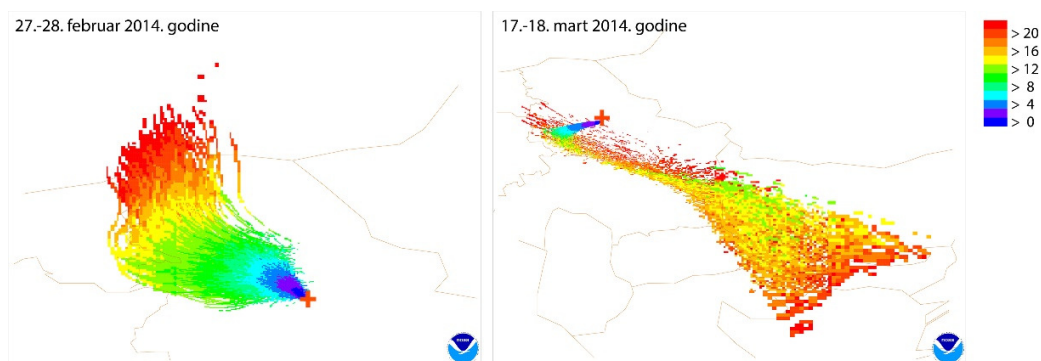


Slika 7.3.10. Dinamika i horizontalna prostorna raspodela disperzije oblaka alarmne vrednosti doprinosa izvora Sp_2 (4,8) koja se dogodila 17. marta u 18:00 h – oblak



Slika 7.3.11. Dinamika i prostorna raspodela (horizontalna i vertikalna) disperzije alarmne vrednosti doprinosa izvora Sp_2 (4,8) koja se dogodila 17. marta u 18:00 h – 3D čestice

Na slici 7.3.12 prikazana je dinamika disperzije oblaka zagađujućih materija do pojedinih oblasti. U slučaju događaja u februaru, mogu se primetiti skoro pravilno raspoređene zone, pa se može zaključiti da su na disperziju daleko veći uticaj imale horizontalne komponente brzine vetra na svim nivoima, dok su u martu vertikalna kretanja bila znatno izraženija, naročito na većim udaljenostima od mesta emisije.



Slika 7.3.12. *Dinamika disperzije oblaka zagađujućih materija [h].*

Krstićem je označeno merno mesto.

8 Zaključak

U ovoj disertaciji prikazano je istraživanje koje je imalo za cilj da utvrdi poreklo, prostornu raspodelu i dinamiku zagađujućih materija u vazduhu i njihovu vezu sa određenim fenomenima u troposferi. Prikaz istraživanja upotpunjen je osnovnim karakteristikama atmosfere i zagađujućih materija, kao i njihovim uticajem na životnu sredinu, klimatske promene i zdravlje ljudi.

Istraživanje je sprovedeno za dve grupe zagađujućih materija u nižim slojevima troposfere u urbanoj sredini Beograda – za aerosole i isparljiva organska jedinjenja. Podaci korišćeni za analizu aerosola obuhvatali su masene koncentracije PM₁₀ izmerene u periodu od 2003. do 2014. godine, hemijski sastav suspendovanih čestica (sadržaj čađi, As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb, Cl⁻, Na⁺, K⁺, Mg, Ca, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺ i benzo(a)pirena) i meteorološke parametre (pravac i brzina vetra, temperatura, pritisak, relativna vlažnost i količina padavina) za period od 2011. do 2014. godine, kao i visinu planetarnog graničnog sloja za period od 2005. do 2014. godine. S druge strane, podaci korišćeni za analizu isparljivih organskih jedinjenja obuhvatali su koncentracije izmerene na 36 molekulskih masa, meteorološke parametre, visinu planetarnog graničnog sloja, kao i koncentracije neorganskih gasnih oksida (NO_x, NO₂, NO, SO₂ i CO) izmerenih tokom epizodnog merenja u zimu 2014. godine.

Određivanje koncentracija isparljivih organskih jedinjenja vršeno je masenim spektrometrom sa transferom protona (PTR-MS), a određivanje visine PGS upotrebom Raman Lidar sistema. Posebna prednost oba uređaja predstavlja mogućnost merenja u realnom vremenu, koja je od velikog značaja u brzo promenljivim uslovima urbane atmosfere.

Detaljna i sveobuhvatna analiza aerosola i isparljivih organskih jedinjenja uključila je statističku analizu podataka; analizu prostorne raspodele, dinamike i međusobnih korelacija; povezivanje sa varijacijama visine PGS; određivanje udela transporta, lokalnih izvora i pozadinskog nivoa u izmerenim koncentracijama; procenu mogućih izvora zagađenja; kao i poređenje sa odgovarajućim koncentracijama u drugim gradovima i sa koncentracijama koje su preporučene standardima Evropske unije i Svetske zdravstvene organizacije. U disertaciji je primenjeno više analitičkih metoda zahvaljujući kojima su sagledavanje, razumevanje i interpretacija dobijenih rezultata upotpunjeni, a poreklo zagađujućih materija, njihova prostorna raspodela i dinamika preciznije određeni. Takođe, predstavljene su teorijske osnove korišćenih metoda: CBPF i polarne klaster analize, koje su korišćene za određivanje položaja i uticaja izvora u blizini mernog mesta; metoda za ispitivanje periodičnosti i trendova; PMF i Unmix receptorskih modela pomoću kojih je izvršena identifikacija izvora; TSA, TCA, PSCF i CWT modela koji su korišćeni za utvrđivanje udela transporta i geografskih položaja potencijalnih izvora zagađujućih materija; multivarijativnih metoda pomoću kojih je dobijena pouzdana prognoza emisije; i HYSPLIT modela koji je primenjen za određivanje disperzije prognoziranih epizoda velikog zagađenja. U disertaciji je predstavljen i nov pristup analizi transporta baziran na selekciji i klasterizaciji reprezentativnih trajektorija, kao i na uklanjanju doprinosa lokalnih izvora iz izmerenih koncentracija.

Rezultati istraživanja pokazuju da su masene koncentracije PM_{10} u Beogradu značajno više u odnosu na druge evropske gradove. Registrovano sniženje u periodu od 2003. do 2010. godine verovatno je nastalo kao posledica prelaska na daljinski sistem grejanja i remonta termoelektrana u okruženju. Izražena periodičnost izmerenih koncentracija PM_{10} i naglašen vikend efekat poslednjih godina ukazuju na to da se porast zagađenja od 2011. godine može pripisati intenziviranju saobraćaja. Takođe, rezultati TCA, TSA i CWT analiza pokazuju da je registrovan porast koncentracija u manjoj meri posledica i promena meteoroloških uslova na regionalnom nivou koje su dovele do intenzivnijeg prodora vazdušnih masa sa istoka i severoistoka, čime je pojačan uticaj zagađenja iz regionalnih i udaljenih izvora emisije. Tokom 2014. godine dolazi do ponovnog pada koncentracija najverovatnije zbog smanjenja intenziteta saobraćaja prouzrokovanog ekonomskom krizom i padom standarda stanovništva.

Rezultati polarne klaster i CBPF analize pokazuju da se glavni izvori aerosola, posebno oni jaki, nalaze u neposrednoj okolini mernog mesta (60%). Dominantan uticaj lokalno emitovanih

suspendovanih čestica u urbanoj sredini Beograda potvrđen je i rezultatima TSA prema kojima doprinos transporta, pozadinskog nivoa i lokalnih izvora iznosi oko 19, 31 i 50%, respektivno. Analiza dnevnih i sezonskih varijacija koncentracija ukazuje da u najvažnije izvore spadaju saobraćaj, grejanje, fotohemijska produkcija aerosola i procesi resuspenzije.

Elementna analiza suspendovanih čestica pokazuje da su izmerene koncentracije As, Cr i Cl više, a koncentracije Mn i Pb umereno do značajno niže u odnosu na druge evropske gradove. Od 2011. godine dolazi do značajnog sniženja koncentracija Pb, Mn, Cd i Ni, dok koncentracija Cr ostaje praktično nepromenjena ($8,9 \text{ ng m}^{-3}$). Dodatno sniženje tokom 2012. godine zabeleženo je za čađ, SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , benzo(a)piren i Cl, dok su izmerene koncentracije Ni, Na i Cr u suspendovanim česticama povišene. Izražen vikend efekat registrovan je za As, Mn, Ni i benzo(a)piren što ukazuje na njihovo antropogeno poreklo, dok se koncentracije Cl, SO_4^{2-} , NH_4^+ i Cr tokom nedelje praktično ne menjaju, pa se može zaključiti da verovatno pripadaju pozadinskom nivou ili potiču od procesa resuspenzije.

U cilju identifikacije izvora i određivanja njihovih doprinosa izmerenim koncentracijama suspendovanih čestica, primenjen je receptorski model Unmix. Rezultati analize ukazuju na postojanje četiri dominantna izvora od kojih je najznačajniji sagorevanje fosilnih goriva i biomase (koji u ukupnim koncentracijama učestvuje sa 35%), i emisije iz saobraćaja i resuspenzija čestica (nešto manje od 33%). Preostala dva identifikovana izvora predstavljaju emisije iz industrijskih procesa (oko 16%) i procese produkcije sekundarnih aerosola (oko 16%).

Rezultati TSA pokazuju da najveći udeo transporta aerosola potiče od izvora lociranih na jugu i jugozapadu, a najmanje od izvora lociranih na severu i severozapadu. Najmanja učestanost pristizanja vazdušnih masa registrovana je upravo iz najzagađenijih sektora, što u velikoj meri umanjuje njihov uticaj na kvalitet vazduha u Beogradu. Poreklo transportovanog zagađenja se zavisno od meteoroloških uslova menjalo u proteklih deset godina. Tako na primer, rezultati CWT analize pokazuju da je područje Beograda u periodu od 2005. do 2011. godine bilo pod uticajem zagađujućih materija iz Italije, zemalja Zapadnog Balkana, Grčke, Severne Afrike, Rumunije, Bugarske, Turske i Ruske federacije. Promena meteoroloških uslova od 2011. godine dovela je do značajnog transporta aerosola iz zapadnog i severozapadnog dela Evrope (sever Italije i Francuska), intenziviranja doprinosa izvora sa istoka i zapada (Rumunija i centralna Italija), ali i do smanjenja doprinosa iz regija na jugu. U zavisnosti od meteoroloških uslova, a naročito od

visine planetarnog graničnog sloja tokom sezona, može se primetiti značajna razlika kako u doprinosu transporta, tako i u geografskom položaju potencijalnih izvora emisije.

Rezultati analize isparljivih organskih jedinjenja pokazuju da su izmerene koncentracije benzena (1,35 ppb) više za preko 30% od uobičajenih nivoa registrovanih u razvijenim zapadnim zemljama. Osim jedinjenja BTEX grupe, koncentracije C₉-aromatika, jedinjenja detektovanih na masama m/z 83 i 85, etanola i oksidovanih jedinjenja (acetona, acetaldehid, sirćetna kiselina i njeni fragmenti na m/z 43) su umereno ili značajno više od očekivanih u urbanoj sredini.

U disertaciji su posebno razmotrene mogućnosti u vezi sa utvrđivanjem identiteta jedinjenja na pojedinim molekularnim masama na kojima su izobarne interferencije verovatne, i iznete su pretpostavke u vezi sa njihovim poreklom. Na primer, utvrđeno je da izopren, jedan od najvažnijih biogenih traserata, u urbanoj sredini Beograda dominantno potiče iz antropogenih izvora. Takođe, iako se jedinjenja na masama i m/z 83, 85 i 87 uglavnom smatraju biogenim, zbog visokih koncentracija, odgovarajuće dinamike i korelacija sa C₉-aromaticima, rezultati ukazuju da najverovatnije potiču iz rafinerije nafte u Pančevu i hemijske industrije, i da se mogu pripisati ciklopentanu, tiofenu i pentanalu.

Za potrebe identifikacije i određivanja doprinosa izvora isparljivih organskih jedinjenja primenjeni su receptorski modeli PMF i Unmix. Oba modela dala su rešenja sa po šest profila, među kojima emisije iz saobraćaja i industrije imaju najveće doprinose (od 18 do 28%). Uprkos određenim razlikama, može se zaključiti da oba rešenja dobro reprezentuju osnovne izvore koji utiču na kvalitet vazduha urbane sredine. Rezultati sugerišu da lokalni (do 79%) i regionalni industrijski izvori (do 30%) značajno utiču na zagađenje vazduha u Beogradu, što ukazuje na to da se aktivnosti u cilju sniženja nivoa zagađenja ne mogu ograničiti samo na teritoriju grada. Značajno zagađenje koje potiče od petrohemijske industrije (od 23 do 27%), kao i industrije prerade nafte (od 27 do 30%) dolazi iz okruženja, iz industrijskog kompleksa u Pančevu, ali i susednih balkanskih zemalja, Ruske federacije, zemalja Centralne Evrope, Italije, Francuske i Španije.

Na osnovu rezultata iznetih u disertaciji može se zaključiti da je pored primene receptorskih modela, za pouzdanu identifikaciju i kvantifikaciju doprinosa izvora u složenom atmosferskom okruženju urbane sredine, neophodna i dodatna analiza koja ima za cilj da istraži prostorne i vremenske varijacije pojedinih jedinjenja i doprinosa izvora. Drugim rečima, potpunom razumevanju izvora zagađujućih materija doprinose dodatna ispitivanja bazirana na dinamici

doprinosa, periodičnosti na dnevnom i nedeljnom nivou, identifikaciji vikend efekta, identifikaciji udela regionalnog transporta, određivanju dinamike planetarnog graničnog sloja i meteoroloških parametara, itd.

Metode pomoću kojih je moguće simulirati varijacije emisija isparljivih organskih jedinjenja sa velikom tačnošću, mogu se koristiti za predviđanje atmosferskog zagađenja, što predstavlja korak od ključne važnosti za razvoj efikasnih strategija kontrole i sprečavanje potencijalno opasnih epizoda zagađenja. Za potrebe prognoze doprinosa izvora emisije iz saobraćaja i industrije na časovnom nivou dobijenih pomoću receptorskih modela, primenjeno je deset multivarijativnih metoda. Sve metode korišćene su za klasifikaciju i regresiju, uz meteorološke parametre ili meteorološke parametre i koncentracije neorganskih gasnih oksida kao ulazne veličine. Veoma male razlike između doprinosa izvora i modeliranih vrednosti (do 6%) potvrđuju da se MVA metode mogu veoma efikasno koristiti za prognozu zagađenja.

Uz dovoljno obimnu bazu podataka sa dobro razvijenim analitičkim aparatom koji, pored statističke analize izmerenih koncentracija, podrazumeva primenu velikog broja naprednih multivarijativnih metoda i hibridnih modela, kao i detaljnu analizu zavisnosti od meteoroloških parametara i visine planetarnog graničnog sloja, dobija se dobra osnova za suštinsko razumevanje porekla zagađujućih materija, njihove evolucije u prostoru i vremenu, i za predviđanje epizoda velikog zagađenja.

Literatura

AirBase v.8 (2014). www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/airbase-the-european-air-quality-database-8, pristupljeno decembra 2014. godine.

Allen, D., Cooksey, C., & Tsai, B. (2010). Spectrophotometry.

Almeida, S. M., Pio, C. A., Freitas, M. C., Reis, M. A., & Trancoso, M. A. (2005). Source apportionment of fine and coarse particulate matter in a sub-urban area at the Western European Coast. *Atmospheric Environment*, 39(17), 3127-3138.

Anderson, L. G., Lanning, J. A., & Wolfe, P. (1994). Acetone in the urban atmosphere: A study in Denver, Colorado. *Israel Journal of Chemistry*, 34(3-4), 341-353.

ARL (2014). <ftp://arlftp.arlhq.noaa.gov/pub/archives/reanalysis/README.TXT>, pristupljeno novembra 2014. godine.

Atkinson, R., & Arey, J. (2003). Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chemical reviews*, 103(12), 4605-4638.

ATM (2015). <http://www.theozonhole.com/atmosphere.htm>, pristupljeno januara 2015. godine.

Baker, A. K., Beyersdorf, A. J., Doezema, L. A., Katzenstein, A., Meinardi, S., Simpson, I. J., ... & Rowland, F. S. (2008). Measurements of nonmethane hydrocarbons in 28 United States cities. *Atmospheric Environment*, 42(1), 170-182.

Banks, R. F., Tiana-Alsina, J., Baldasano, J. M., & Rocadenbosch, F. (2014, October). Retrieval of boundary layer height from lidar using extended Kalman filter approach, classic methods, and backtrajectory cluster analysis. In *SPIE Remote Sensing* (pp. 92420F-92420F). International Society for Optics and Photonics.

Barletta, B., Meinardi, S., Sherwood Rowland, F., Chan, C. Y., Wang, X., Zou, S., Chan, L. Y., and Blake, D. R. (2005). Volatile organic compounds in 43 Chinese cities. *Atmospheric Environment*, 39, 5979-5990.

Biernacki, R; Haratym, R; Kwapisz, J. (2012). Evaluation of Synthetic Gypsum Recovered via Wet Flue-Gas Desulfurization from Electric Power Plants for Use in Foundries, 12(3), 5-8.

Blake, R. S., Monks, P. S., & Ellis, A. M. (2009). Proton-transfer reaction mass spectrometry. *Chemical reviews*, 109(3), 861-896.

Bon, D. M., Ulbrich, I. M., de Gouw, J. A., Warneke, C., Kuster, W. C., Alexander, M. L., ... & Vargas, O. (2011). Measurements of volatile organic compounds at a suburban ground site (T1) in Mexico City during the MILAGRO 2006 campaign: measurement comparison, emission ratios, and source attribution. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(6), 2399-2421.

Borbon, A., Fontaine, H., Veillerot, M., Locoge, N., Galloo, J. C., & Guillermo, R. (2001). An investigation into the traffic-related fraction of isoprene at an urban location. *Atmospheric Environment*, 35(22), 3749-3760.

Brooks, I. M., & Rogers, D. P. (2000). Aircraft observations of the mean and turbulent structure of a shallow boundary layer over the Persian Gulf. *Boundary-layer meteorology*, 95(2), 189-210.

Brun, R., & Rademakers, F. (1997). ROOT—an object oriented data analysis framework. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 389(1), 81-86.

Burge, P. S. (2004). Sick building syndrome. *Occupational and Environmental Medicine*, 61(2), 185-190.

CEN (2014). www.kvalitet.org.rs/organizacije/institut-za-standardizaciju-srbije, pristupljeno novembra 2014. godine.

Cerón-Bretón, J. G., Cerón-Bretón, R. M., Kahl, J. D. W., Ramírez-Lara, E., Guarnaccia, C., Aguilar-Ucán, C. A., ... & López-Chuken, U. (2014). Diurnal and seasonal variation of BTEX in the air of Monterrey, Mexico: preliminary study of sources and photochemical ozone pollution. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 1-14.

Chan, L. Y., Chu, K. W., Zou, S. C., Chan, C. Y., Wang, X. M., Barletta, B., ... & Tsai, W. Y. (2006). Characteristics of nonmethane hydrocarbons (NMHCs) in industrial, industrial-urban, and industrial-suburban atmospheres of the Pearl River Delta (PRD) region of south China. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012), 111(D11).

- Chen, Y., Sheng, G., Bi, X., Feng, Y., Mai, B., & Fu, J. (2005). Emission factors for carbonaceous particles and polycyclic aromatic hydrocarbons from residential coal combustion in China. *Environmental Science & Technology*, 39(6), 1861-1867.
- Chow, J. C., Watson, J. G., Lowenthal, D. H., Solomon, P. A., Magliano, K. L., Ziman, S. D., & Richards, L. W. (1992). PM10 source apportionment in California's San Joaquin Valley. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 26(18), 3335-3354.
- Cohn, S. A., & Angevine, W. M. (2000). Boundary layer height and entrainment zone thickness measured by lidars and wind-profiling radars. *Journal of Applied Meteorology*, 39(8), 1233-1247.
- Davidson, C. I., Phalen, R. F., & Solomon, P. A. (2005). Airborne particulate matter and human health: a review. *Aerosol Science and Technology*, 39(8), 737-749.
- Davies, J. H., & Davies, D. R. (2010). Earth's surface heat flux. *Solid Earth*, 1(1), 5-24.
- De Gouw, J. A., Warneke, C., Parrish, D. D., Holloway, J. S., Trainer, M., & Fehsenfeld, F. C. (2003). Emission sources and ocean uptake of acetonitrile (CH₃CN) in the atmosphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012), 108(D11).
- de Gouw, J., & Warneke, C. (2007). Measurements of volatile organic compounds in the earth's atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews*, 26(2), 223-257.
- De Gouw, J., Warneke, C., Karl, T., Eerdekens, G., van der Veen, C., & Fall, R. (2003). Sensitivity and specificity of atmospheric trace gas detection by proton-transfer-reaction mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 223, 365-382.
- De Tomasi, F., & Perrone, M. R. (2006). PBL and dust layer seasonal evolution by lidar and radiosounding measurements over a peninsular site. *Atmospheric research*, 80(1), 86-103.
- Dilmaghani, S., Henry, I. C., Soonthornnonda, P., Christensen, E. R., & Henry, R. C. (2007). Harmonic analysis of environmental time series with missing data or irregular sample spacing. *Environmental science & technology*, 41(20), 7030-7038.

Dimitriou, K., & Kassomenos, P. (2013). The fine and coarse particulate matter at four major Mediterranean cities: local and regional sources. *Theoretical and applied climatology*, 114(3-4), 375-391.

Directive 2008/50/EC (2008). eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:152:0001:0044:EN:PDF, pristupljeno novembra 2014. godine.

Direktiva 2004/42/EC, ec.europa.eu/environment/air/pollutants/stationary/paints/paints_legis.htm, pristupljeno novembra 2014. godine.

Direktiva 99/13/EC, eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX:31999L0013, pristupljeno novembra 2014. godine.

Draxler, R. R., & Rolph, G. D. (2011). HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model; National Oceanic and Atmospheric Administration, Air Resources Laboratory READY Web site. ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php.

EC (2001). eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2001:309:0022:0030:EN:PDF, pristupljeno decembra 2014. godine.

EEA (2010). www.eea.europa.eu/themes/air/interactive/pm10-interpolated-maps, pristupljeno septembra 2014. godine.

EEA (2012). www.eea.europa.eu/data-and-maps/daviz/sector-split-of-emissions-of-1#tab-chart_1, pristupljeno decembra 2014. godine.

EEA (2015). www.eea.europa.eu/policy-documents/directive-94-63-ec, pristupljeno januara 2015. godine.

EEAR, Air quality in Europe — 2013 report, no. 9. 2013.

Ellis, A. M., & Mayhew, C. A. (2013). Proton transfer reaction mass spectrometry: principles and applications. John Wiley & Sons.

EPAa (2014) www.epa.gov/airtoxics/188polls.html, pristupljeno decembra 2014. godine.

EPAb (2014). www.epa.gov/oaqps001/sulfurdioxide/, pristupljeno oktobra 2014. godine.

- EPAc (2014). www.epa.gov/groundlevelozone/, pristupljeno oktobra 2014. godine.
- EPA d (2014). www.epa.gov/cgi-bin/broker?_service=data&_debug=0&_program=dataprog.national_1.sas&polchoice=PM, pristupljeno decembra 2014. godine.
- EPA e (2014). www.epa.gov/air/criteria.html, pristupljeno novembra 2014. godine.
- EPA f (2014). www.epa.gov/airtoxics/hlthef/benzene.html, pristupljeno novembra 2014. godine.
- EPA g (2014). www.epa.gov/airtoxics/hlthef/toluene.html, pristupljeno novembra 2014. godine.
- EULUS (2014). europa.eu/legislation_summaries/environment/air_pollution/l28159_en.htm, pristupljeno oktobra 2014. godine.
- Fally, S., Carleer, M., & Vandaele, A. C. (2009). UV Fourier transform absorption cross sections of benzene, toluene, meta-, ortho-, and para-xylene. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 110(9), 766-782.
- Fortems-Cheiney, A., Chevallier, F., Pison, I., Bousquet, P., Saunois, M., Szopa, S., ... & Fried, A. (2012). The formaldehyde budget as seen by a global-scale multi-constraint and multi-species inversion system. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(15), 6699-6721.
- Friedman, J. H., & Popescu, B. E. (2008). Predictive learning via rule ensembles. *The Annals of Applied Statistics*, 916-954.
- Fu, T. M., Jacob, D. J., Wittrock, F., Burrows, J. P., Vrekoussis, M., & Henze, D. K. (2008). Global budgets of atmospheric glyoxal and methylglyoxal, and implications for formation of secondary organic aerosols. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012), 113(D15).
- Furusjö, E., Sternbeck, J., & Cousins, A. P. (2007). PM 10 source characterization at urban and highway roadside locations. *Science of the total environment*, 387(1), 206-219.
- Galbally IE, Hibberd MF, Lawson SJ, Bentley ST, Cheng M, Weeks IA, Gillett RW, and Selleck PW (2008) A Study of VOCs during Winter 2006 at Wagerup, Western Australia. Report to Alcoa World Alumina Australia. CSIRO, Aspendale.

Gromke, C., Buccolieri, R., Di Sabatino, R., & Ruck, B. (2008). Dispersion study in a street canyon with tree planting by means of wind tunnel and numerical investigations—evaluation of CFD data with experimental data. *Atmospheric Environment*, 42, 8640-8650.

Gurjar, B. R., Molina, L. T., & Ojha, C. S. P. (Eds.). (2010). *Air pollution: health and environmental impacts*. CRC Press. 99/13/EC

Hailin, W., Zhuang, Y., Ying, W., Yele, S., Hui, Y., Zhuang, G., & Zhengping, H. (2008). Long-term monitoring and source apportionment of PM 2.5/PM 10 in Beijing, China. *Journal of Environmental Sciences*, 20(11), 1323-1327.

Halmann, M. M., & Steinberg, M. (1998). *Greenhouse gas carbon dioxide mitigation: science and technology*. CRC press.

Hansel A., A. Jordan, C. Warneke, R. Holzinger, A. Wisthaler, W. Lindinger (1999) Protontransfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS): on-line monitoring of volatile organic compounds at volume mixing ratios of a few pptv, *Plasma Sources Science and Technology*, 8: 332-336.

Hansel, A., Jordan, A., Holzinger, R., Prazeller, P., Vogel, W., & Lindinger, W. (1995). Proton transfer reaction mass spectrometry: on-line trace gas analysis at the ppb level. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 149, 609-619.

Hasheminassab, S., Daher, N., Schauer, J. J., & Sioutas, C. (2013). Source apportionment and organic compound characterization of ambient ultrafine particulate matter (PM) in the Los Angeles Basin. *Atmospheric Environment*, 79, 529-539.

Hayward, S., C. N. Hewitt, J. H. Sartin, S. M. Owen (2002) Performance characteristics and applications of proton transfer reaction-mass spectrometer for measuring volatile organic compounds in ambient air, *Environmental Science and Technology*, 36: 1554-1560.

Heal, M.R., Hibbs, L.R., Agius, R.M., Beverland, I.J., 2005. Total and water-soluble tracemetal content of urban back-ground PM10, PM2.5 and black smoke in Edinburgh, UK. *Atmospheric Environmental* 39, 1417–1430.

Helstrom, C. W. (1976). *Quantum detection and estimation theory*, Mathematics in Science and Engineering.

- Henry R.C., (1997). History and Fundamentals of Multivariate Air Quality Receptor Models, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 37, 525–530.
- Henry, R. C., and Christensen, E. R. (2010). Selecting an appropriate multivariate source apportionment model result. *Environmental Science & Technology*, 44, 2474-2481.
- Henry, R. C., Park, E. S., & Spiegelman, C. H. (1999). Comparing a new algorithm with the classic methods for estimating the number of factors. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 48(1), 91-97.
- Hjortenkrans, D. S., Bergbäck, B. G., & Häggerud, A. V. (2007). Metal emissions from brake linings and tires: case studies of Stockholm, Sweden 1995/1998 and 2005. *Environmental science & technology*, 41(15), 5224-5230.
- H-Matrix (2014). arxiv.org/abs/hep-ex/9507007, pristupljeno novembra 2014. godine.
- Ho, K. F., Lee, S. C., Guo, H., & Tsai, W. Y. (2004). Seasonal and diurnal variations of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Hong Kong. *Science of the Total Environment*, 322(1), 155-166.
- Hoecker, A., et al., TMVA Users Guide – Toolkit for Multivariate Data Analysis, PoSACAT 040 (2007), arxiv.org/abs/hep-ex/070303.
- Hoffmann, E. (1996). *Mass spectrometry*. John Wiley & Sons, Inc.
- Holzinger, R., Jordan, A., Hansel, A., & Lindinger, W. (2001). Automobile emissions of acetonitrile: Assessment of its contribution to the global source. *Journal of atmospheric chemistry*, 38(2), 187-193.
- House, E. (2009). Refinement of ptr-ms methodology and application to the measurement of (o) vocs from cattle slurry, PhD thesis, College of Science and Engineering, Edinburgh.
- Hsu, Y. K., Holsen, T. M., & Hopke, P. K. (2003). Comparison of hybrid receptor models to locate PCB sources in Chicago. *Atmospheric Environment*, 37(4), 545-562.
- Hueglin, C., Gehrig, R., Baltensperger, U., Gysel, M., Monn, C., Vonmont, H., 2005. Chemical characterisation of PM_{2.5}, PM₁₀ and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. *Atmospheric Environment* 39, 637–651.

- Hunter, E. P., & Lias, S. G. (1998). Evaluated gas phase basicities and proton affinities of molecules: an update. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 27(3), 413-656.
- IARCa (2013). http://www.iarc.fr/en/media-centre/iarcnews/pdf/pr221_E.pdf, pristupljeno novembra 2014. godine.
- IARCb, <http://www.iarc.fr/en/publications/books/sp161/index.php>, pristupljeno novembra 2014. godine.
- Ilgen, E., Karfich, N., Levsen, K., Angerer, J., Schneider, P., Heinrich, J., ... & Begerow, J. (2001). Aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment: Part I. Indoor versus outdoor sources, the influence of traffic. *Atmospheric Environment*, 35(7), 1235-1252.
- Inaba, H. (1976). Detection of atoms and molecules by Raman scattering and resonance fluorescence. In *Laser monitoring of the atmosphere* (pp. 153-236). Springer Berlin Heidelberg, 6,
- Inomata, S., & Tanimoto, H. (2009). A deuterium-labeling study on the reproduction of hydronium ions in the PTR-MS detection of ethanol. *International Journal of Mass Spectrometry*, 285(1), 95-99.
- Inomata, S., Tanimoto, H., Kameyama, S., Tsunogai, U., Irie, H., Kanaya, Y., & Wang, Z. (2008). Technical Note: Determination of formaldehyde mixing ratios in air with PTR-MS: laboratory experiments and field measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(2), 273-284.
- IPCC, http://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg1/en/spmsspm-human-and.html, pristupljeno januara 2015. godine.
- Jacob, D. J., Field, B. D., Jin, E. M., Bey, I., Li, Q., Logan, J. A., ... & Singh, H. B. (2002). Atmospheric budget of acetone. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012), 107(D10), ACH-5.
- Jacob, D. J., Field, B. D., Li, Q., Blake, D. R., De Gouw, J., Warneke, C., ... & Guenther, A. (2005). Global budget of methanol: Constraints from atmospheric observations. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012), 110(D8).
- Johansson, C., Norman, M., & Burman, L. (2009). Road traffic emission factors for heavy metals. *Atmospheric Environment*, 43(31), 4681-4688.

Johansson, E., Mattisson, T., Lyngfelt, A., & Thunman, H. (2006). Combustion of syngas and natural gas in a 300 W chemical-looping combustor. *Chemical Engineering Research and Design*, 84(9), 819-827.

Jordan, C., Fitz, E., Hagan, T., Sive, B., Frinak, E., Haase, K., ... & Talbot, R. (2009). Long-term study of VOC measured with PTR-MS at a rural site in New Hampshire with urban influences. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(14), 4677-4697.

Jost, C., Trentmann, J., Sprung, D., Andreae, M. O., & Dewey, K. (2003). Deposition of acetonitrile to the Atlantic Ocean off Namibia and Angola and its implications for the atmospheric budget of acetonitrile. *Geophysical research letters*, 30(16).

Kansal, A. (2009). Sources and reactivity of NMHCs and VOCs in the atmosphere: a review. *Journal of hazardous materials*, 166(1), 17-26.

Karaca, F., Anil, I., & Alagha, O. (2009). Long-range potential source contributions of episodic aerosol events to PM 10 profile of a megacity. *Atmospheric Environment*, 43(36), 5713-5722.

Karl, T., Guenther, A., Turnipseed, A., Tyndall, G., Artaxo, P., & Martin, S. (2009). Rapid formation of isoprene photo-oxidation products observed in Amazonia. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(20), 7753-7767.

Karl, T., Hansel, A., Märk, T., Lindinger, W., & Hoffmann, D. (2003). Trace gas monitoring at the Mauna Loa Baseline observatory using proton-transfer reaction mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 223, 527-538.

Keck, L., U. Oeh, C. Hoeschen (2007) Corrected equation for the concentrations in the drift tube of a proton transfer reaction-mass spectrometer (PTR-MS), *International Journal of Mass Spectrometry*, 264: 92-95.

Kerbachi, R., Boughedaoui, M., Bounoua, L., & Keddou, M. (2006). Ambient air pollution by aromatic hydrocarbons in Algiers. *Atmospheric Environment*, 40(21), 3995-4003.

Khalil, M. A. K., & Rasmussen, R. A. (2003). Tracers of wood smoke. *Atmospheric Environment*, 37(9), 1211-1222.

- Khoder, M. I. (2007). Ambient levels of volatile organic compounds in the atmosphere of Greater Cairo. *Atmospheric Environment*, 41(3), 554-566.
- Kirstine, W. V., & Galbally, I. E. (2012). The global atmospheric budget of ethanol revisited. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(1), 545-555.
- Kneen, M. A., & Annegarn, H. J. (1996). Algorithm for fitting XRF, SEM and PIXE X-ray spectra backgrounds. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 109, 209-213.
- Koppmann, R. (Ed.). (2008). *Volatile organic compounds in the atmosphere*. John Wiley & Sons.
- Kwak, K. H., & Baik, J. J. (2012). A CFD modeling study of the impacts of NO_x and VOC emissions on reactive pollutant dispersion in and above a street canyon. *Atmospheric Environment*, 46, 71-80.
- Legates, D. R., & McCabe, G. J. (2013). A refined index of model performance: a rejoinder. *International Journal of Climatology*, 33(4), 1053-1056.
- Lenschow, P., Abraham, H. J., Kutzner, K., Lutz, M., Preuß, J. D., & Reichenbacher, W. (2001). Some ideas about the sources of PM₁₀. *Atmospheric Environment*, 35, S23-S33.
- Leuchner, M., & Rappenglück, B. (2010). VOC source–receptor relationships in Houston during TexAQS-II. *Atmospheric Environment*, 44(33), 4056-4067.
- Lieberman, M. A., & Lichtenberg, A. J. (1994). Principles of plasma discharges and materials processing. *MRS Bulletin*, 30, 899-901.
- Lindinger, W., Hansel, A., & Jordan, A. (1998). On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) medical applications, food control and environmental research. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 173(3), 191-241.
- Lough, G. C., Schauer, J. J., Lonneman, W. A., and Allen, M. K. (2005). Summer and winter nonmethane hydrocarbon emissions from on-road motor vehicles in the Midwestern United States. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 55, 629-646.

- Maleknia, S. D., Bell, T. L., & Adams, M. A. (2007). PTR-MS analysis of reference and plant-emitted volatile organic compounds. *International Journal of Mass Spectrometry*, 262(3), 203-210.
- Maletić, D. M., Udovičić, V. I., Banjanac, R. M., Joković, D. R., Dragić, A. L., Veselinović, N. B., & Filipović, J. Z. (2014). Comparison of multivariate classification and regression methods for the indoor radon measurements. *Nuclear Technology and Radiation Protection*, 29(1), 17-23.
- March, R. E. (1997). An introduction to quadrupole ion trap mass spectrometry. *Journal of mass spectrometry*, 32(4), 351-369.
- Mijić, Z. (2011). *Određivanje fizičko-hemijskih karakteristika, prostorne i vremenske raspodele troposferskog aerosola: Lidar sistem i receptorski modeli, doktorska disertacija.*
- Mijić, Z., Kuzmanoski, M., Nicolau, D., Belegante, L. (2013). The use of hybrid receptor models and ground-based remote sensing of particulate matter for identification of potential source region, *Proceedings from the 4th WeBIOPATR workshop and conference*, 52-59. Editors: Milena Jovašević –Stojanović, Alena Bartonova, Publisher: Institute of Public Health Belgrade.
- Mijić, Z., Stojić, A., Perišić, M., Rajšić, S., & Tasić, M. (2012). Receptor modeling studies for the characterization of PM10 pollution sources in Belgrade. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 18(4-2), 623-634.
- Mijić, Z., Stojić, A., Perišić, M., Rajšić, S., Tasić, M., Radenković, M., & Joksić, J. (2010). Seasonal variability and source apportionment of metals in the atmospheric deposition in Belgrade. *Atmospheric Environment*, 44(30), 3630-3637.
- Millet, D. B., Guenther, A., Siegel, D. A., Nelson, N. B., Singh, H. B., de Gouw, J. A., ... & Barkley, M. (2010). Global atmospheric budget of acetaldehyde: 3-D model analysis and constraints from in-situ and satellite observations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(7), 3405-3425.
- Musselman, R. C., & Korfmacher, J. L. (2014). Ozone in remote areas of the Southern Rocky Mountains. *Atmospheric Environment*, 82, 383-390.
- NAEI (2014) naei.defra.gov.uk/ pristupljeno novembra 2014. godine.

Naik, V., Fiore, A. M., Horowitz, L. W., Singh, H. B., Wiedinmyer, C., Guenther, A., ... & Goldstein, A. (2010). Observational constraints on the global atmospheric budget of ethanol. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(12), 5361-5370.

Nicolae, D. and C. Talianu (2010), Atmospheric lidar and retrieval of aerosol optical characteristics, Series: Optoelectronic Materials and Devices, Volume 7: Recent advances in Atmospheric lidars, INOE, Bucharest, 1-86.

NOAA (1999). www.esrl.noaa.gov/csd/AQRS/reports/ammonia.pdf, pristupljeno novembra 2014. godine.

Norris, G., Vedantham, R., Duvall, R., & Henry, R. C. (2007). EPA Unmix 6.0 fundamentals & user guide. US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC.

Norris, G., Vedantham, R., Wade, K., Brown, S., Prouty, J., & Foley, C. (2008). EPA positive matrix factorization (PMF) 3.0 fundamentals & user guide. US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Washington, DC.

Paatero, P., Hopke, P. K., Begum, B. A., & Biswas, S. K. (2005). A graphical diagnostic method for assessing the rotation in factor analytical models of atmospheric pollution. *Atmospheric Environment*, 39(1), 193-201.

Pacyna, J. M. (1984). Estimation of the atmospheric emissions of trace elements from anthropogenic sources in Europe. *Atmospheric Environment* (1967), 18(1), 41-50.

Pandolfi, M., Gonzalez-Castanedo, Y., Alastuey, A., Jesus, D., Mantilla, E., de la Campa, A. S., ... & Moreno, T. (2011). Source apportionment of PM₁₀ and PM_{2.5} at multiple sites in the strait of Gibraltar by PMF: impact of shipping emissions. *Environmental Science and Pollution Research*, 18(2), 260-269.

Paulot, F., Wunch, D., Crouse, J. D., Toon, G. C., Millet, D. B., DeCarlo, P. F., ... & Wennberg, P. O. (2011). Importance of secondary sources in the atmospheric budgets of formic and acetic acids. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(5), 1989-2013.

PDERS (2014). arxiv.org/abs/hep-ex/0211019, pristupljeno septembra 2014. godine.

Perceptron (2014). root.cern.ch/root/html/TMultiLayerPerceptron.html, pristupljeno novembra 2014. godine.

Perišić, M., Stojić, A., Stojić, S. S., Šošćarić, A., Mijić, Z., & Rajšić, S. (2014). Estimation of required PM10 emission source reduction on the basis of a 10-year period data. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 1-11.

Phalen, R. F. (2002). *The particulate air pollution controversy: A case study and lessons learned*. Springer Science & Business Media.

Pope III, C. A., & Dockery, D. W. (2006). Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. *Journal of the air & waste management association*, 56(6), 709-742.

Querol, X., Alastuey, A., Moreno, T., Viana, M.M., Castillo, S., Pey, J., Rodriguez, S., Artiñano, B., Salvador, B., Sánchez, M., Garcia Dos Santos, S., Herce Garraleta, M.D., Fernandez-Patier, R., Moreno-Grau, S., Negral, L., Cuevas, E., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., 2008. Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM10 and PM2.5) across Spain 1999–2005. *Atmospheric Environment* 42, 3964–3979.

Rajšić, S., Mijić, Z., Tasić, M., Radenković, M., & Joksić, J. (2008). Evaluation of the levels and sources of trace elements in urban particulate matter. *Environmental Chemistry Letters*, 6(2), 95-100.

Raymond M. Measures. (1992). *Laser remote sensing: fundamentals and applications*. Krieger.

Reimann, S., Calanca, P., & Hofer, P. (2000). The anthropogenic contribution to isoprene concentrations in a rural atmosphere. *Atmospheric Environment*, 34(1), 109-115.

RHMZa. (2014). Republički hidrometeorološki zavod. www.hidmet.gov.rs/latin/meteorologija/klimatologija_srbije.php, pristupljeno septembra 2014. godine.

RHMZb, Republički hidrometeorološki zavod, (2014). www.hidmet.gov.rs, pristupljeno novembra 2014. godine.

- Rodriguez-Saona, C. R., Mescher, M. C., & De Moraes, C. M. (2013). The Role of Volatiles in Plant–Plant Interactions. In Long-Distance Systemic Signaling and Communication in Plants (pp. 393-412). Springer Berlin Heidelberg.
- Rohli, R. V. and A. J. Vega (2008). Climatology. Sudbury, MA, Jones and Bartlett Publishers, Inc.
- Rojas, R. (1996). Neural Networks, Springer-Verlag, Berlin.
- Rolph G.D. (2010). Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY) Website (<http://ready.arl.noaa.gov>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- RS (2013). Uredba o uslovima za monitoring i zahtevima kvaliteta vazduha (Sl.glasnik RS, br.11/10, 75/10 i 63/13).
- Ruf, T. (1999). The Lomb-Scargle periodogram in biological rhythm research: analysis of incomplete and unequally spaced time-series. *Biological Rhythm Research*, 30(2), 178-201.
- Seco, R., Peñuelas, J., Filella, I., Llusia, J., Molowny-Horas, R., Schallhart, S., ... & Hansel, A. (2011). Contrasting winter and summer VOC mixing ratios at a forest site in the Western Mediterranean Basin: the effect of local biogenic emissions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(24), 13161-13179.
- Seco, R., Peñuelas, J., Filella, I., Llusia, J., Schallhart, S., Metzger, A., ... & Hansel, A. (2013). Volatile organic compounds in the western Mediterranean basin: urban and rural winter measurements during the DAURE campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(8), 4291-4306.
- Seco, R., Peñuelas, J., Filella, I., Llusia, J., Schallhart, S., Metzger, A., ... & Hansel, A. (2013). Volatile organic compounds in the western Mediterranean basin: urban and rural winter measurements during the DAURE campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(8), 4291-4306.
- Seidel, D. J., Zhang, Y., Beljaars, A., Golaz, J. C., Jacobson, A. R., & Medeiros, B. (2012). Climatology of the planetary boundary layer over the continental United States and Europe. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012), 117(D17).

- Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. (2012). *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. John Wiley & Sons.
- Singh, H. B., Salas, L. J., Chatfield, R. B., Czech, E., Fried, A., Walega, J., ... & Fuelberg, H. (2004). Analysis of the atmospheric distribution, sources, and sinks of oxygenated volatile organic chemicals based on measurements over the Pacific during TRACE-P. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012), 109(D15).
- Śłomińska, M., Konieczka, P., & Namieśnik, J. (2014). The Fate of BTEX Compounds in Ambient Air. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(5), 455-472.
- Srivastava, P. K., Pandit, G. G., Sharma, S., & Rao, A. M. (2000). Volatile organic compounds in indoor environments in Mumbai, India. *Science of the Total Environment*, 255(1), 161-168.
- Stephens, G. L., Li, J., Wild, M., Clayson, C. A., Loeb, N., Kato, S., ... & Andrews, T. (2012). An update on Earth's energy balance in light of the latest global observations. *Nature Geoscience*, 5(10), 691-696.
- Stojić, A., Stanišić Stojić, S., Šoštarić, A., Ilić, L., Mijić Z., & Rajšić S. (2015a). Characterization of VOC sources in urban area based on PTR-MS measurements and receptor modelling, *Environmental Science and Pollution Research*, prihvaćen 13. aprila 2015. godine. DOI: 10.1007/s11356-015-4540-5
- Stojić, A., Stojić, S. S., Mijić, Z., Šoštarić, A., & Rajšić, S. (2015b). Spatio-temporal distribution of VOC emissions in urban area based on receptor modeling. *Atmospheric Environment*, 106, 71-79.
- Stojić, A., Maletić, D., Stojić, S. S., Mijić, Z., & Šoštarić, A. (2015c). Forecasting of VOC emissions from traffic and industry using classification and regression multivariate methods, *Science of the Total Environment*, 521, 19-26.
- Stull, R. B. (1988). *An introduction to boundary layer meteorology* (Vol. 13). Springer Science & Business Media.
- Taipale, R., Ruuskanen, T. M., Rinne, J., Kajos, M. K., Hakola, H., Pohja, T., & Kulmala, M. (2008). Technical Note: Quantitative long-term measurements of VOC concentrations by PTR-

MS-measurement, calibration, and volume mixing ratio calculation methods. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(22), 6681-6698.

Talianu, C., Nicolae, D., Ciuciu, J., Ciobanu, M., & Babin, V. (2006). Planetary boundary layer height detection from LIDAR measurements. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 8(1), 243.

Taylor, K. E. (2001). Summarizing multiple aspects of model performance in a single diagram. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012), 106(D7), 7183-7192.

TMVAUG (2014). tmva.sourceforge.net/docu/TMVAUsersGuide.pdf, pristupljeno septembra 2014. godine.

Valach, A., Langford, B., Nemitz, E., MacKenzie, A., & Hewitt, C. (2014). Concentrations of selected volatile organic compounds at kerbside and background sites in central London. *Atmospheric Environment*, 95, 456-467.

Vallero, D. (2014). *Fundamentals of air pollution*. Academic press.

Vodiči kroz EU politike – životna sredina, Evropski pokret u Srbiji, Mladost group, Loznica, 2012

Vogelezang, D. H. P., & Holtslag, A. A. M. (1996). Evaluation and model impacts of alternative boundary-layer height formulations. *Boundary-Layer Meteorology*, 81(3-4), 245-269.

Von Schneidmesser, E., Monks, P. S., Gros, V., Gauduin, J., & Sanchez, O. (2011). How important is biogenic isoprene in an urban environment? A study in London and Paris. *Geophysical Research Letters*, 38(19).

Wan, J. M., Lin, M., Chan, C. Y., Zhang, Z. S., Engling, G., Wang, X. M., ... & Li, S. Y. (2011). Change of air quality and its impact on atmospheric visibility in central-western Pearl River Delta. *Environmental monitoring and assessment*, 172(1-4), 339-351.

Wang, Y. Q. (2014). MeteoInfo: GIS software for meteorological data visualization and analysis. *Meteorological Applications*, 21(2), 360-368.

Wang, Y. Q., Zhang, X. Y., & Draxler, R. R. (2009). TrajStat: GIS-based software that uses various trajectory statistical analysis methods to identify potential sources from long-term air pollution measurement data. *Environmental Modelling & Software*, 24(8), 938-939.

- Warneke, C., De Gouw, J. A., Kuster, W. C., Goldan, P. D., & Fall, R. (2003). Validation of atmospheric VOC measurements by proton-transfer-reaction mass spectrometry using a gas-chromatographic pre-separation method. *Environmental science & technology*, 37(11), 2494-2501.
- Warneke, C., Holzinger, R., Hansel, A., Jordan, A., Lindinger, W., Pöschl, U., ... & Lelieveld, J. (2001). Isoprene and its oxidation products methyl vinyl ketone, methacrolein, and isoprene related peroxides measured online over the tropical rain forest of Surinam in March 1998. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 38(2), 167-185.
- Warneke, C., Van der Veen, C., Luxembourg, S., De Gouw, J. A., & Kok, A. (2001). Measurements of benzene and toluene in ambient air using proton-transfer-reaction mass spectrometry: calibration, humidity dependence, and field intercomparison. *International Journal of Mass Spectrometry*, 207(3), 167-182.
- Watson, J. G., Chow, J. C., and Fujita, E. M. (2001). Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance. *Atmospheric Environment*, 35, 1567-1584.
- Wayne, R. P. (2000). *Chemistry of atmospheres. An introduction to the chemistry of the Atmospheres of Earth, the Planets, and their Satellites*. 3rd. edition Oxford, Oxford University Press.
- Weitkamp, C. (Ed.). (2005). *Lidar: range-resolved optical remote sensing of the atmosphere (Vol. 102)*. Springer Science & Business Media.
- WHOa (2005). www.who.int/ipcs/methods/harmonization/areas/exposure/en/, pristupljeno novembra 2014. godine.
- WHOb (2005). www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/outdoorair_aqg/en/, pristupljeno novembra 2014. godine.
- WHOc (2014). <http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2014/air-pollution/en/>, pristupljeno novembra 2014. godine.
- WHOd (2014). www.who.int/ipcs/publications/ehc/en/ehc_213_part_1.pdf?ua=1, pristupljeno decembra 2014. godine.

WHOd (2014). World Health Organization, Database: outdoor air pollution in cities, www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/databases/en/

WHOe (2014). www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/databases/cities/en/, pristupljeno novembra 2014.

Wood, S. (2006). Generalized additive models: an introduction with R. CRC press.

Yang, H. J., Roe, B. P., & Zhu, J. (2005). Studies of boosted decision trees for MiniBooNE particle identification. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 555(1), 370-385.

Zardin E. (2011). Long-term monitoring of trace volatile organic compounds in ambient air of Western Australia by proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS), doktorska disertacija.

Zheng, J., Garzón, J. P., Huertas, M. E., Zhang, R., Levy, M., Ma, Y., ... & Molina, L. T. (2013). Volatile organic compounds in Tijuana during the Cal-Mex 2010 campaign: Measurements and source apportionment. Atmospheric Environment, 70, 521-531.

Zhu, L., Huang, X., Shi, H., Cai, X., & Song, Y. (2011). Transport pathways and potential sources of PM 10 in Beijing. Atmospheric Environment, 45(3), 594-604.

Biografija

Andreja Stojić diplomirao je 2007. godine na Fizičkom fakultetu Univerziteta u Beogradu na smeru Primenjena fizika i informatika, sa prosečnom ocenom 9,32. Upisao je doktorske studije na istom fakultetu školske 2007/2008. godine u užoj naučnoj oblasti Fizika atoma i molekula. Sve ispite na doktorskim studijama položio je sa ocenom 10.

Od jula 2007. godine zaposlen je u Institutu za fiziku Univerziteta u Beogradu. Učesnik je pet nacionalnih (dva interdisciplinarna, jedan projekat osnovnih istraživanja i dva tehnološka) i dva međunarodna projekta.

Objavio je devet radova, od kojih je sedam sa impakt faktorom većim od jedan i četiri iz oblasti istraživanja za doktorsku disertaciju, pet poglavlja u knjizi uz šesto prihvaćeno i predato u štampu, dvadeset jedno saopštenje sa međunarodnih i pet sa nacionalnih konferencija.

Radovi u međunarodnim časopisima:

1. Stojić, A., Maletić, D., Stojić, S. S., Mijić, Z., & Šoštarić, A. (2015). Forecasting of VOC emissions from traffic and industry using classification and regression multivariate methods, *Science of the Total Environment*, 521, 19-26.
2. Stojić, A., Stojić, S. S., Mijić, Z., Šoštarić, A., & Rajšić, S. (2015). Spatio-temporal distribution of VOC emissions in urban area based on receptor modeling. *Atmospheric Environment*, 106, 71-79.
3. Stojić, A., Stanišić Stojić, S., Šoštarić, A., Ilić, L., Mijić Z., & Rajšić S. (2015). Characterization of VOC sources in urban area based on PTR-MS measurements and

- receptor modelling, *Environmental Science and Pollution Research*, 1-16. DOI: 10.1007/s11356-015-4540-5
4. Mijić, Z., Stojić, A., Perišić, M., Rajšić, S., Tasić, M., Radenković, M., & Joksić, J. (2010). Seasonal variability and source apportionment of metals in the atmospheric deposition in Belgrade. *Atmospheric Environment*, 44(30), 3630-3637.
 5. Dmitrović, S., Perišić, M., Stojić, A., Živković, S., Boljević, J., Živković, J. N., ... & Mišić, D. (2015). Essential oils of two *Nepeta* species inhibit growth and induce oxidative stress in ragweed (*Ambrosia artemisiifolia* L.) shoots in vitro. *Acta Physiologiae Plantarum*, 37(3), 1-15.
 6. Stanišić Stojić, S. M., Ignjatović, L. M., Popov, S., Škrivanj, S., Đorđević, A. R., & Stojić, A. (2014). Heavy metal accumulation in wheat and barley: The effects of soil presence and liquid manure amendment. *Plant Biosystems-An International Journal Dealing with all Aspects of Plant Biology*, (ahead-of-print), 1-7.
 7. Perišić, M., Stojić, A., Stojić, S. S., Šoštarić, A., Mijić, Z., & Rajšić, S. (2014). Estimation of required PM₁₀ emission source reduction on the basis of a 10-year period data. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 1-11.
 8. Mijić, Z., Stojić, A., Perišić, M., Rajšić, S., & Tasić, M. (2012). Receptor modeling studies for the characterization of PM₁₀ pollution sources in Belgrade. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 18(4-2), 623-634.

Rad u nacionalnom časopisu:

1. Z. Mijic, M. Tasic, S. Rajšic, A. Stojic, (2012). Primena hibridnih receptorskih modela za ispitivanje transporta PM₁₀ cestica na područje Beograda, *Glasnik Hemicara, Tehnologa i ekologija Republike Srpske*, 4(7), 41- 48.

Poglavlja u knjizi:

1. A. Stojić, S. Stanišić Stojić, Z. Mijić, L. Ilić, M. Tomašević, M. Todorović, & M. Perišić (2015). Comprehensive Analysis of VOC Emission Sources in Belgrade Urban Area, In: *Urban and Build Environments: Sustainable Development, Health Implications and Challenges*. Nova Science Publishers, NY, USA, ISBN: 978-1-62417-735-4, *prihvaćeno i predato u štampu*.

2. M. Tomašević, Z. Mijić, M. Aničić, A. Stojić, M. Perišić, M. Kuzmanoski, M. Todorović and S. Rajšić (2013). Air Quality Study in Belgrade: Particulate Matter and Volatile Organic Compounds as Threats to Human, In: Air Pollution: Sources, Prevention and Health Effects, Editors: Rajat Sethi (Texas A&M Health Science Center (TAMHSC), Bryan, Texas, USA), Nova Science Publishers, NY, USA, ISBN: 978-1-62417-735-4.
3. M. Aničić, Z. Mijić, M. Kuzmanoski, A. Stojić, M. Tomašević, S. Rajšić and M. Tasić (2012). A Study of Airborne Trace Elements in Belgrade Urban Area: Instrumental and Active Biomonitoring Approach, In: Trace Elements: Environmental Sources, Geochemistry and Human Health, Editors: Diego Alejandro De Leon and Paloma Raquel Aragon, Nova Science Publishers, NY, USA, ISBN: 978-1-62081-401-7.
4. Zoran Mijić, Andreja Stojić, Mirjana Perišić, Slavica Rajšić and Mirjana Tasić (2012). In: Air Quality - New Perspective, Statistical Character and Transport Pathways of Atmospheric Aerosols in Belgrade, pp. 199 - 226, Edited by Gustavo Lopez Badilla, Benjamin Valdez and Michael Schorr, Published by InTech, ISBN: 978-953-51-0674-6.
5. Zoran Mijić, Slavica Rajšić, Andrijana Žekić, Mirjana Perišić, Andreja Stojić and Mirjana Tasić (2010). Characteristics and application of receptor models to the atmospheric aerosols research, Book chapter in Air quality edited by Ashok Kumar, 143-167. ISBN 978-953-307-131-2.
6. Tasić, M., Mijić, Z., Rajšić, S., Stojić, A., Radenković, M., & Joksić, J. (2009, April). Source apportionment of atmospheric bulk deposition in the Belgrade urban area using positive matrix factorization. In Journal of Physics: Conference Series (Vol. 162, No. 1, p. 012018). IOP Publishing.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Андреја Стојић

број уписа 18/2007

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

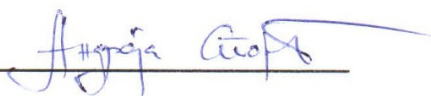
Анализа расподела и динамике испарљивих органских једињења и аеросола у

тропосфери: Лидар и масена спектрометрија

- 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, 25. мај 2015. године



Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Анализа расподела и динамике испарљивих органских једињења и аеросола у тропосфери: Лидар и масена спектрометрија

која је моје ауторско дело.

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

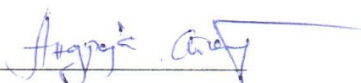
Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

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, 25. мај 2015. године



1. Ауторство - Дозвољавање 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. Дозвољавање 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. Дозвољавање 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. Дозвољавање 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. Дозвољавање 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. Дозвољавање 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.