

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Jelena R. Đuričić-Milanković

**FIZIČKO-HEMIJSKE KARAKTERISTIKE
SUBURBANOG ATMOSFERSKOG AEROSOLA I
PROCENA DOPRINOSA IZVORA EMISIJA
PRIMENOM RECEPTOR MODELA**

doktorska disertacija

Beograd, 2019

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Jelena R. Đuričić-Milanković

**PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF
SUBURBAN ATMOSPHERIC AEROSOL AND
ASSESSMENT OF EMISSIONS' SOURCE
CONTRIBUTIONS USING RECEPTOR MODELS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2019

Podaci o mentoru i članovima komisije

Mentori:

dr Dušan Antonović, redovni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

dr Dragana Đorđević, naučni savetnik
Univerziteta u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju

Članovi komisije:

dr Dušan Antonović, redovni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

dr Dragana Đorđević, naučni savetnik
Univerziteta u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju

dr Aleksandra Perić-Grujić, redovni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

dr Aleksandar Marinković, vanredni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Datum odbrane: _____

Ova doktorska disertacija je urađena u Centru izuzetnih vrednosti za hemiju i inženjering životne sredine Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju Univerziteta u Beogradu, u okviru projekta Ministarstva prosvete i nauke Republike Srbije ON172001 "Proučavanje fizičko-hemijskih i biohemijskih procesa u životnoj sredini koji utiču na zagađenje i istraživanje mogućnosti za minimiziranje posledica".

Veliku zahvalnost dugujem prof dr Dušanu Antonoviću, mentoru, na korisnim savetima i podršci tokom izrade ove doktorske disertacije.

Posebnu i neizmernu zahvalnost dugujem dr Dragani Đorđević, mentoru, na sveukupnoj pomoći, savetima, sugestijama i stalnoj podršci tokom svake faze izrade ove doktorske disertacije.

Takođe bih želela da se zahvalim i članovima komisije dr Aleksandri Perić-Grujić i dr Aleksandru Marinkoviću na korisnim savetima i sugestijama.

Hemijske analize čestica atmosferskog aerosola su urađene u laboratoriji Katedre za analitičku hemiju, Hemijskog fakulteta, Univerziteta u Beogradu i ovom prilikom želim da se zahvalim kolegi dr Ivanu Anđelkoviću na nesebičnoj pomoći prilikom pripreme i analize uzoraka. Koleginici Ani Pantelić se zahvaljujem na pomoći tokom prikupljanja uzoraka čestica atmosferskog aerosola.

Veliku zahvalnost dugujem dr Srđanu Petroviću, višem naučnom saradniku, Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerziteta u Beogradu, na pomoći i korisnim savetima vezanim za primenu multivarijantnog receptor modela PMF. Takođe bih želela da se zahvalim dr Ivani Tošić, redovnom profesoru Fizičkog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, za ustupljene podatke o poreklu vazdušnih masa dobijenih primenom HYSPLIT modela.

Na kraju želim da se zahvalim mojoj porodici na svestranoj pomoći, strpljenju, razumevanju i velikoj podršci. Posebnu zahvalnost dugujem suprugu Andreju, sinu Stefanu i kćerki Isidori. Ovu doktorsku disertaciju posvećujem njima.

Jelena Đuričić-Milanković

Fizičko-hemijske karakteristike suburbanog atmosferskog aerosola i procena doprinosa izvora emisija primenom receptor modela

Rezime

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije su atmosferske čestice i elementi sadržani u njima. Istraživanje je sprovedeno koristeći uzorke suspendovanih čestica atmosfere (*particulate matter* - PM) frakcionisanih po veličini uzorkovanih u periodu od marta 2012. godine do decembra 2013. godine u suburbanom delu Beograda na pozadinskoj mernoj stanici Zeleno brdo, kao receptorskom mestu. Svaki šesti dan uziman je po jedan usrednjeni 48-časovni uzorak aerosolnih čestica razdvojenih na jedanaest frakcija veličina. Kaskadni impaktor niskog pritiska Prof. Dr. Bernera - LPI 25/0,0085/2 korišćen je za frakcionisanje čestica aerosola na jedanaest intervala aerodinamičkih prečnika čestica (*particle diameter* - D_p): $0,0085 \leq D_p \leq 0,018 \mu\text{m}$, $0,018 \leq D_p \leq 0,035 \mu\text{m}$, $0,035 \leq D_p \leq 0,07 \mu\text{m}$, $0,07 \leq D_p \leq 0,138 \mu\text{m}$, $0,138 \leq D_p \leq 0,27 \mu\text{m}$, $0,27 \leq D_p \leq 0,53 \mu\text{m}$, $0,53 \leq D_p \leq 1,06 \mu\text{m}$, $1,06 \leq D_p \leq 2,09 \mu\text{m}$, $2,09 \leq D_p \leq 4,11 \mu\text{m}$, $4,11 \leq D_p \leq 8,11 \mu\text{m}$ i $8,11 \leq D_p \leq 16 \mu\text{m}$.

Dvadesetdvomesečna kampanja merenja omogućila je ispitivanje vremenskih i sezonskih varijacija u raspodeli veličina atmosferskih čestica. Prosečno 70,3% ukupne mase aerosola su činile čestice finog moda, pri čemu su najzastupljenije bile frakcije čestica akumulacionog moda $PM_{0,53-1,06}$, $PM_{0,27-0,53}$ i $PM_{1,06-2,09}$ respektivno. Najveće varijacije masenih koncentracija tokom kampanje merenja su uočene za ove frakcije, sa izraženim porastom koncentracija čestica tokom grejne sezone. Najviša srednja ukupna koncentracija čestica izmerena je tokom zimskog perioda ($68,6 \mu\text{g m}^{-3}$), a zatim slede jesen, proleće i leto sa najnižom izmerenom srednjom vrednošću koncentracije ($30,2 \mu\text{g m}^{-3}$). Unimodalna raspodela masenih koncentracija čestica sa izraženim pikom u opsegu veličina finog moda ($0,53 < D_p < 1,06 \mu\text{m}$) karakterisala je zimu, dok je za proleće, leto i jesen bila karakteristična bimodalna raspodela sa jednim pikom u finom modu ($0,53 < D_p < 1,06 \mu\text{m}$) i drugim u grubom modu ($4,11 < D_p < 8,11 \mu\text{m}$). Korelaciona analiza između koncentracija čestica i osam meteoroloških parametara sprovedena je u cilju ispitivanja zavisnosti koncentracije čestica svake ispitivane frakcije od meteoroloških parametara. Baza podataka sačinjena od masenih koncentracija aerosolnih čestica

podeljena je na osam glavnih pravaca strujanja vazdušnih masa koji odgovaraju meteorološkoj klasifikaciji u cilju ispitivanja glavnih pravaca doprinosa čestica na ispitivanom mernom mestu. Najviše vrednosti ukupne masene koncentracije čestica izmerene su u vazдушnim masama iz jugoistočnog i južnog pravca. Takođe za ove pravce izmerene su i najviše srednje vrednosti koncentracija čestica grubog i finog moda ukazujući da u području koje se nalazi južno od posmatranog mernog mesta, postoje izvori koji daju značajan doprinos koncentraciji čestica grubog i finog moda na ispitivanom receptorskom mestu. Testiranje slaganja realnih statističkih funkcija sa očekivanim pomoću kvantila je sprovedeno da bi se odredila relativna udaljenost izvora emisija čestica od mernog mesta. Primenom multivarijantne statističke metode faktorske analize identifikovana su tri glavna faktora koji su u vezi sa mogućim izvorima emisija aerosolnih čestica različitih opsega veličina: 1) sagorevanje drveta, fosilnih goriva i biomase – kao izvora emisija čestica prvenstveno akumulacionog i delom Aitken moda, 2) resuspenzija – kao izvora emisija čestica grubog moda i 3) nukleacija gasnih prekursora i kondenzacija gasova na česticama - kao izvora geneze čestica nukleacionog i Aitken moda.

Tehnika mikrotalasne digestije korišćena je za razaranje sakupljenog depozita aerosolnih čestica iz šest ispitivanih opsega veličina: $0,27 \leq D_p \leq 0,53 \mu\text{m}$, $0,53 \leq D_p \leq 1,06 \mu\text{m}$, $1,06 \leq D_p \leq 2,09 \mu\text{m}$, $2,09 \leq D_p \leq 4,11 \mu\text{m}$, $4,11 \leq D_p \leq 8,11 \mu\text{m}$ i $8,11 \leq D_p \leq 16 \mu\text{m}$. Koncentracije 25 ispitivanih elemenata su određene primenom indukovano spregnute plazme sa masenom spektrometrijom. Baza podataka sa koncentracijama elemenata sadržanih u svakoj od šest ispitivanih frakcija aerosolnih čestica (ukupno 606 pojedinačnih uzoraka) je analizirana. Razmatrani su procentualni udeli zastupljenosti elemenata u ispitivanim frakcijama aerosolnih čestica i sezonske varijacije koncentracija elemenata. Najzastupljeniji elementi u ispitivanom aerosolu su bili Ca, Fe, Al, K i Mg. Najveći procentualni udeo As, Cd, K, Pb i Sb bio je prisutan u frakcijama čestica finog moda, dok su u grubom modu dominirali Al, Ba, Ca, Cr, Fe, Mg, Mn i Ti. Odnos koncentracija fini/grubi mod za Cd, Cu, K, Pb, Sb, Tl i Zn tokom sezone bez grejanja, i za As, Cd, K, Pb, Sb, Tl i V tokom grejne sezone bio je veći od jedan, ukazujući na visoko temperaturne procese kao njihove izvore emisija. Značajna sezonska razlika srednjih vrednosti koncentracije elemenata u finoj frakciji uočena je za Cd, Co, K i V, i u gruboj frakciji za Cu i V, sa višim koncentracijama izmerenim tokom

grejne sezone. Značajna sezonska razlika u grubom modu uočena je za Al, Mg, Mn i Sb, sa srednjim vrednostima koncentracija koje su bile veće tokom sezone bez grejanja. Srednje vrednosti koncentracije Fe u finom i grubom modu su bile veće tokom sezone bez grejanja ukazujući na njegovo uglavnom zemljišno poreklo.

Na osnovu podataka o koncentracijama elemenata izmerenih u svim ispitivanim D_p frakcijama aerosolnih čestica, izvršeno je testiranje slaganja realnih statističkih funkcija sa očekivanim pomoću kvantila, kako bi se procenila udaljenost izvora emisija elemenata od mernog mesta. Rezultati su pokazali da su Al, Ba, Ca, K i Mg dobro predstavljeni 3-parametarskom Weibull-ovom raspodelom, što je ukazivalo na njihove glavne izvore emisija iz udaljenih područja. Log-normalna raspodela najbolje je opisivala bazu podataka za V u svim ispitivanim frakcijama, što je ukazivalo na njegovo lokalno poreklo, dok su As, Cd i Pb mogli poticati iz lokalnih i udaljenih izvora zavisno od njihove D_p frakcije.

Analiza faktora obogaćenja (*enrichment factor* - EF) primenjena je u cilju ispitivanja veze između elemenata u atmosferskom aerosolu i njihovih izvora emisija. U frakcijama čestica finog moda antropogeno poreklo elemenata se moglo povezati sa emisijama uglavnom iz regionalnih visoko temperaturnih izvora, grejanja u domaćinstvima i saobraćaja (As, Pb, Ni, V, Cu i Zn), sagorevanja biomase, šumskih požara ili spaljivanja žetvenih ostataka u kasnu jesen (K) i transporta na velike udaljenosti morske soli ili soli za posipanje puteva tokom zimskog perioda za Na, dok se u česticama grubog moda mogao uočiti veći doprinos resuspenzije sadržaju svih ispitivanih elemenata u aerosolu. Antropogeno poreklo za As je bilo dominantno za sve ispitivane frakcije aerosola, pri čemu je veći doprinos antropogenih izvora uočen u finom modu sa značajno visokim EF vrednosti (većim od 100) u frakcijama $PM_{0,27-0,53}$ i $PM_{0,53-1,06}$.

Primenom multivarijantne analize PCA (*Principal Component Analysis* - PCA) uočena je povezanost elemenata sličnog porekla, u česticama finog moda uglavnom između elemenata antropogenog porekla, dok su u grubom modu uočene asocijacije između elemenata zemljišnog porekla, ukazujući na resuspenziju kao njihov dominantan izvor emisija. Multivarijantni receptor model PMF (*Positive Matrix Factorization* - PMF) primenjen je za identifikaciju tipova izvora i kvantifikaciju njihovih doprinosa ambijentalnim koncentracijama aerosolnih čestica na ispitivanom mernom mestu.

Ključne reči: aerosol frakcionisan po veličini, suburbani aerosol, elementi u tragovima, izvori emisija, faktor obogaćenja, PCA, PMF

Naučna oblast: Tehničko-tehnološke nauke

Uža naučna oblast: Inženjerstvo zaštite životne sredine

UDK broj:

Physico-chemical characteristics of suburban atmospheric aerosol and assessment of emissions' source contributions using receptor models

Abstract

The subject of this PhD thesis is the atmospheric particles and elements contained therein. The study was conducted on samples of size-segregated atmospheric particulate matter (PM) collected between March 2012 and December 2013 in the suburban area of Belgrade at the background measurement station Zeleno brdo, as a receptor site. Every sixth days, an averaged 48-hour sample of aerosol particles separated into eleven size fractions was taken. Low pressure cascade impactor Prof. Dr. Berner - LPI 25/0.0085/2 was used to fractionate aerosol particles at eleven aerodynamic particle diameter (D_p) intervals: $0.0085 \leq D_p \leq 0.018 \mu\text{m}$, $0.018 \leq D_p \leq 0.035 \mu\text{m}$, $0.035 \leq D_p \leq 0.07 \mu\text{m}$, $0.07 \leq D_p \leq 0.138 \mu\text{m}$, $0.138 \leq D_p \leq 0.27 \mu\text{m}$, $0.27 \leq D_p \leq 0.53 \mu\text{m}$, $0.53 \leq D_p \leq 1.06 \mu\text{m}$, $1.06 \leq D_p \leq 2.09 \mu\text{m}$, $2.09 \leq D_p \leq 4.11 \mu\text{m}$, $4.11 \leq D_p \leq 8.11 \mu\text{m}$ and $8.11 \leq D_p \leq 16 \mu\text{m}$.

Twenty two-month measurement campaigns allowed the examination of time and seasonal variation in size distribution of atmospheric particulates. Average 70.3% of the total mass of aerosol consisted of fine mode particles, with the most represented fractions of the particles of accumulation mode $\text{PM}_{0.53-1.06}$, $\text{PM}_{0.27-0.53}$ and $\text{PM}_{1.06-2.09}$ respectively. The most pronounced variations in mass concentration during the measurement campaign were observed for these fractions, with the highest increase in particle concentration during the heating season. The highest average values of total particles concentrations were measured in winter period ($68.6 \mu\text{g m}^{-3}$) followed by autumn, spring and summer with the lowest measured concentrations ($30.2 \mu\text{g m}^{-3}$). The unimodal distribution of the mass concentration of particles with a pronounced peak on the size range of fine mode ($0.53 < D_p < 1.06 \mu\text{m}$) was observed for winter season, while for spring, summer and autumn seasons, bimodal distributions with one peak in the fine mode ($0.53 < D_p < 1.06 \mu\text{m}$) and other in the coarse mode ($4.11 < D_p < 8.11 \mu\text{m}$) were observed. Correlation analysis between particle concentrations and eight meteorological parameters was performed to determine the dependence of the particle concentration of each of the examined fractions on meteorological parameters. In order

to investigate the principal directions determining the particle contribution at measuring site, the database containing mass concentrations of aerosol particles was divided based on eight main directions of flow of the air masses (as per meteorological classification). The highest total mass concentration of particles were found in the air masses from the southeast and south directions. Also the highest mean concentrations of coarse and fine mode particles were evident for these directions, indicating that the sources in the area located south of the observed measuring site, had likely made a significant contribution to the concentration of coarse and fine mode particles at the investigated receptor site. The method of testing probability models was carried out to determine the relative distance of the particle emission source from the measuring site. Using the multivariate statistical method of factor analysis, three main factors were identified as the possible sources of aerosol particles of different sizes: 1) wood, fossil fuels and biomass burning - as particle emission sources primarily of the accumulation and part of Aitken mode, 2) resuspension - as a source of coarse particle emission and 3) nucleation of gas precursors and condensation of particle gases - as a source of genes of nuclei and Aitken modes.

The microwave digestion technique was used for digestions of collected aerosol particles from six examined size ranges: $0.27 \leq D_p \leq 0.53 \mu\text{m}$, $0.53 \leq D_p \leq 1.06 \mu\text{m}$, $1.06 \leq D_p \leq 2.09 \mu\text{m}$, $2.09 \leq D_p \leq 4.11 \mu\text{m}$, $4.11 \leq D_p \leq 8.11 \mu\text{m}$ and $8.11 \leq D_p \leq 16 \mu\text{m}$. Concentrations of 25 elements were determined using inductively coupled plasma mass spectrometry. The database with the elements' concentrations within each of the six investigated fractions of aerosol particles (a total of 606 individual samples) was analyzed. The percentages of the representation of the elements in the examined fractions of aerosol particles and the seasonal variation of the elements' concentrations were considered. The most abundant elements in the investigated aerosols were Ca, Fe, Al, K and Mg. The highest percentages of As, Cd, K, Pb, and Sb were present in fine size fractions, while Al, Ba, Ca, Cr, Fe, Mg, Mn and Ti dominated in coarse mode. The fine/coarse ratios for Cd, Cu, K, Pb, Sb, Tl, and Zn in the non-heating season, and for As, Cd, K, Pb, Sb, Tl, and V in the heating season, were greater than one, indicating high-temperature processes as their emission sources. A significant seasonal difference in the mean values of the measured element concentrations in the fine mode was

observed for Cd, Co, K, and V, and in the coarse mode for Cu and V, with higher concentrations measured during the heating season. A significant seasonal difference in the coarse mode was observed for Al, Fe, Mg, Mn, and Sb, with higher mean concentrations during the non-heating season. In the fine and coarse modes, Fe contents were higher in non-heating season, indicating their likely crustal origin.

The datasets of element concentrations measured in all of the examined Dp fractions of the aerosol particles were subjected to tests of expected and measured probability distributions in order to assess the distance of the element emission source from the measuring site. Application of model probability distributions shows that Al, Ba, Ca, K and Mg were well represented by a three-parameter Weibull distribution, suggesting their main emission sources from remote areas. A log-normal distribution best describes the V dataset in all fractions, suggesting the domination of its local sources, while As, Cd and Pb, could originate from local and remote sources depending on their Dp fraction.

The enrichment factor (EF) analysis was used to test the connection between the elements in atmospheric aerosol and their emission sources. In fine fractions, anthropogenic origin could be related to emissions mainly from regional high temperature sources, domestic heating, and traffic (As, Pb, Ni, V, Cu and Zn), biomass burning, forests fires, or stubble burning in late autumn (K), but also to long range transport of sea salt or street sprinkling by NaCl in winter periods (Na), while in coarse fractions, greater contribution of resuspension to contents of all investigated elements in aerosols was observed. For As, the anthropogenic origin was dominant in all examined fractions, with the larger contribution of anthropogenic sources in the fine mode presenting significantly higher EF values (higher than 100) in fractions $PM_{0.27-0.53}$ and $PM_{0.53-1.06}$.

The application of multivariate analysis PCA (*Principal Component Analysis*) demonstrated the connection between the elements of similar origin, in fine fractions mainly of anthropogenic origin, while in coarse mode of crustal origin, indicating resuspension as their dominant source. The multivariate receptor model PMF (*Positive*

Matrix Factorization) was used to identify source types and quantify their contribution to ambient concentrations of aerosol particles at the measuring site.

Keywords: size-segregated aerosols, suburban aerosols, trace elements, emission sources, enrichment factor, PCA, PMF

Scientific area: Technical-technological sciences

Scientific sub-area: Environmental Engineering

UDK number:

Sadržaj

Spisak skraćenica.....	i
Spisak slika.....	iv
Spisak tabela.....	ix
1. Teorijski deo.....	1
1.1. Atmosferski aerosol.....	1
1.2. Klasifikacija čestica atmosferskog aerosola prema veličini.....	2
1.3. Zakonska regulativa – koncentracije PM ₁₀ i PM _{2,5} u ambijentalnom vazduhu..	5
1.4. Izvori emisija čestica atmosferskog aerosola.....	7
1.4.1. Prirodni izvori.....	7
1.4.2. Antropogeni izvori.....	9
1.5. Hemijski sastav čestica atmosferskog aerosola.....	13
1.6. Elementi u tragovima u česticama atmosferskog aerosola.....	17
1.7. Zakonska regulativa – elementi u PM ₁₀ u ambijentalnom vazduhu.....	18
1.8. Izvori emisija elemenata u tragovima u atmosferu.....	19
1.8.1. Prirodni izvori.....	19
1.8.2. Antropogeni izvori.....	21
1.9. Raspodela elemenata u tragovima u česticama atmosferskog aerosola.....	28
1.10. Receptorsko modelovanje.....	30
1.10.1. Faktorska analiza – Analiza glavnih komponenata	32
1.10.2. Positive Matrix Factorization (PMF)	34
2. Eksperimentalni deo	40
2.1. Opis mernog mesta.....	41
2.2. Klimatske karakteristike regiona receptora.....	41
2.3. Uređaj za uzorkovanje čestica atmosferskog aerosola.....	42
2.4. Sakupljanje uzoraka atmosferskog aerosola.....	44
2.5. Merenje mase praznih i filtera sa depozitom.....	47
2.6. Procedura rastvaranja uzoraka atmosferskog aerosola i određivanje koncentracije elemenata primenom ICP-MS.....	48

3. Rezultati i diskusija	53
3.1. Masene koncentracije čestica atmosferskog aerosola.....	53
3.2. Sezonske varijacije masenih koncentracija čestica atmosferskog aerosola.....	55
3.3. Korelacija masenih koncentracija čestica različitih veličina prečnika sa meteorološkim parametrima.....	64
3.4. Glavni pravci doprinosa aerosolnih čestica na ispitivanom mernom mestu.....	72
3.5. Statistička obrada podataka masenih koncentracija aerosolnih čestica i modelovanje.....	77
3.5.1. Testiranje slaganja realnih statističkih funkcija sa očekivanim pomoću kvantila.....	77
3.5.2. Multivarijantna statistička analiza podataka.....	82
3.5.2.1. Multivarijantno modelovanje primenom faktorske analize.....	82
3.6. Masene koncentracije elemenata izmerenih u česticama atmosferskog aerosola.....	85
3.7. Sezonske varijacije koncentracija elemenata izmerenih u česticama atmosferskog aerosola.....	95
3.8. Korelacija koncentracija elemenata izmerenih u česticama atmosferskog aerosola i meteoroloških parametara	99
3.9. Statistička obrada podataka masenih koncentracija elemenata izmerenih u aerosolnim česticama i modelovanje.....	101
3.9.1. Ispitivanje slaganja realnih statističkih funkcija sa očekivanim pomoću kvantila.....	101
3.9.2. Analiza faktora obogaćenja.....	115
3.9.3. Multivarijantno modelovanje primenom faktorske analize.....	118
3.9.4. Multivarijantno modelovanje primenom modela PMF.....	128
3.9.4.1. Sumarni pregled rezultata dobijenih primenom PMF modela za sve ispitivane frakcije veličina aerosolnih čestica.....	152
4. Zaključak	155
5. Literatura	160
6. Prilozi	186

6.1. Prilog 1. Podaci o meteorološkim parametrima u danima uzorkovanja
(48-časovne usrednjene vrednosti meteoroloških parametara)..... 186

6.2. Prilog 2. Rezultati dobijeni primenom metoda za procenu greške PMF
modela pojedinačno za svaki ispitivani opseg veličina čestica i svaki ispitivani
broj faktora..... 191

Biografija autora

Izjava o autorstvu

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Izjava o korišćenju

Spisak skraćenica

APC (*air pollution control*) – sistem za kontrolu zagađenja vazduha

AQG (*Air Quality Guideline*) - Smernice za kvalitet vazduha

ARL (*Air Resources Laboratory*)

BC (*black carbon*)

BS (*bootstrap*)

BS-DISP (*bootstrapping with displacement analysis*)

CMB (*Chemical Mass Balance*) - hemijski bilans masa

DISP (*displacement analysis*)

DL (*detection limit*) - granice detekcije

Dp (*particle diameter*) – prečnik čestice

EC (*elemental carbon*) - elementarni ugljenik

EE (*error estimation*) - procena greške

EEA (*European Environment Agency*) – Evropska agencija za životnu sredinu

EF (*enrichment factor*) - faktor obogaćenja

EPA (*U.S. Environmental Protection Agency*) - Američka agencija za zaštitu životne sredine

ESP (*electrostatic precipitator*) - elektrostatski precipitator

EU (*European Union*) – Evropska Unija

EU-28 (*28 Member States of the European Union*) - 28 zemalja članica Evropske Unije

FGD (*flue gas desulfurization systems*) - sistem za odsumporavanje dimnih gasova

GDAS (*Global Data Assimilation System*)

HYSPLIT (*Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory*)

I – istočni

IARC (*International Agency for Research on Cancer*) - Međunarodne agencije za istraživanje raka

ICP-MS (*inductively coupled plasma - mass spectrometry*) - masena spektrometrija sa induktivno spregnutom plazmom

IQR (*Interquartile Range*) - interkvartilni raspon

J – južni

JI – jugoistočni

JZ – jugozapadni

KED (*kinetic energy discrimination*)

LDPE (*low density polyethylene*) - polietilen niske gustine

LOD (*Limit of Detection*) - granica detekcije

LOQ (*Limit of Quantitation*) - granica kvantifikacije

LPI (*Low pressure impactor*) - impaktor niskog pritiska

LTE (*low temperature economizer*) - nisko-temperaturni ekonomizator

MMT (*methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl*) - metilciklopentadienil mangan trikarbonil

MWIs (*municipal waste incinerators*) - insinerator komunalnog čvrstog otpada

NAAQS (*National Ambient Air Quality Standard*) - Nacionalni standardu za kvalitet ambijentalnog vazduha

NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*)

nss (*non-sea-salt*) – ne morska frakcija sulfata

NWD ("*not-well-defined solutions*") - "nedovoljno dobro definisana rešenja"

OC (*organic carbon*) - organski ugljenik

OPR (*ongoing precision and recovery*)

PAHs (*polycyclic aromatic hydrocarbons*) - policiklični aromatični ugljovodonic

PCA (*Principal Component Analysis*) - Analiza glavnih komponenata

PM (*particulate matter*) - suspendovane čestice

PM₁₀ (*particles with aerodynamic diameters of less than or equal to 10 μm*) – čestice sa aerodinamičkim prečnicima manjim ili jednakim 10 μm

PM_{2,5} (*particles with aerodynamic diameters of less than or equal to 2.5 μm*) – čestice sa aerodinamičkim prečnicima manjim ili jednakim 2,5 μm

PMF (*Positive Matrix Factorization*)

READY (*Real-time Environmental Applications and Display sYstem*)

S – severni

SD - standardna devijacija

SI – severoistočni

S/N (*signal/noise ratio*) – odnos signal/šum

SZ - severozapadni

swaps - izmene

TE (*trace elements*) - elementima u tragovima

TMF (*tetrafluoromethoxil*) – tetrafluorometoksil

TREs (*traffic-related elements*) - za saobraćaj vezani elementi

TSP (*Total Suspended Particulate Matter*) – ukupne suspendovane čestice

Udl (*under detection limit*) – ispod granice detekcije

WHO (*World Health Organisation*) - Svetska zdravstvena organizacija

WHO AQG (*World Health Organisation Air Quality Guideline*) – Smernice za kvalitet vazduha Svetske zdravstvene organizacije

Z – zapadni

ZDDP (*zinc dialkyldithiophosphate*) - cink dialkilditiofosfat

Spisak slika

Slika 1. Masena raspodela čestica atmosferskog aerosola i glavni modovi, izvori i mehanizmi nastajanja i uklanjanja čestica

Slika 2. Hemijski sastav aerosolnih čestica razdvojenih prema veličini (procentualni udeli)

Slika 3. Pristupi za procenu doprinosa izvora zagađenja koristeći receptor modele

Slika 4. Položaj merne stanice

Slika 5. a) Uređaj za montiranje (presa): osnovna ploča poluge (M-G), okvir (M-B), zavrtanj kompresije (M-S), matica (M-H), omotač impaktora (J-G), brava (I-V), b) impaktor sa omotačem spreman za upotrebu, c) niz faza impaktora, baza impaktora sa ispusnom ivicom i koordinantnom prskalicom (I-B), ulazni stalak impaktora (I-E), stalci impaktora (I-T1 do I-T11)

Slika 6. Rasklapanje faze - postolje stalka impaktora (T-G), ploča impaktora ili ploča za sakupljanje (T-S), fiksator (T-D), ploča prskalice (T-J), dihtung (T-R), blok (Z)

Slika 7. ISAP vakuum pumpa za impaktor niskog pritiska LPI 25/0,0085/2

Slika 8. Merno mesto – kaskadni impaktor niskog pritiska Prof. Dr. Berner – LPI 25/0,0085/2

Slika 9. Postavljanje impaktora u presu radi transporta u laboratoriju

Slika 10. Aluminijski filteri sa depozitima

Slika 11. Tedlar filteri sa depozitima

Slika 12. Distribucija masenih koncentracija čestica sa medijanom, iterkvartilnim rasponom (Iterquartile Range – IQR) (Q_1 -25-tom percentilu i Q_3 -75-tom percentilu), minimalnim, maksimalnim, netipičnim vrednostima - ° ($> 1,5$ IQR) i ekstremnim vrednostima - * (> 3 IQR)

Slika 13. Vremenske varijacije izmerenih 48-časovnih srednjih masenih koncentracija za sve D_p intervale

Slika 14. Vremenske varijacije koncentracija čestica grubog, akumulacionog i ultrafinog moda tokom sezone bez grejanja i grejne sezone

Slika 15. Raspodele masenih koncentracija čestica tokom sezone bez grejanja i grejne sezone sa medijanama, iterkvartilnim rasponima (IQR) (Q_1 -25-tom percentilu i Q_3 -75-

tom percentilu), minimalnim, maksimalnim, netipičnim vrednostima - ° ($> 1,5 \text{ IQR}$) i ekstremnim vrednostima - * ($> 3 \text{ IQR}$)

Slika 16. Prosečni procentualni udeo koncentracija grubih i finih aerosolnih čestica u ukupnoj masenoj koncentraciji čestica po sezonama proleća, leta, jeseni i zime

Slika 17. Raspodele masenih koncentracija čestica po sezonama proleća, leta, jeseni i zime sa medijanama, iterkvartilnim rasponima (IQR) (Q_1 -25-tom percentilu i Q_3 -75-tom percentilu), minimalnim, maksimalnim, netipičnim vrednostima - ° ($> 1,5 \text{ IQR}$) i ekstremnim vrednostima - * ($> 3 \text{ IQR}$)

Slika 18. Sezonske raspodele masenih koncentracija čestica

Slika 19 a. Korelacije između masenih koncentracija čestica nukleacionog i Aitken moda i temperature, relativne vlažnosti, napona vodene pare i insolacije

Slika 19 b. Korelacije između masenih koncentracija čestica akumulacionog moda i temperature, relativne vlažnosti, napona vodene pare i insolacije

Slika 19 c. Korelacije između masenih koncentracija čestica grubog moda i temperature, relativne vlažnosti, napona vodene pare i insolacije

Slika 20 a. Korelacije između masenih koncentracija čestica nukleacionog i Aitken moda i oblačnosti, padavina, pritiska i brzine vetra

Slika 20 b. Korelacije između masenih koncentracija čestica akumulacionog moda i oblačnosti, padavina, pritiska i brzine vetra

Slika 20 c. Korelacije između masenih koncentracija čestica grubog moda i oblačnosti, padavina, pritiska i brzine vetra

Slika 21. Raspodela masenih koncentracija čestica sa medijanama, iterkvartilnim rasponima (IQR) (Q_1 -25-tom percentilu i Q_3 -75-tom percentilu), minimalnim, maksimalnim, netipičnim vrednostima (*outliers*) - ° ($> 1,5 \text{ IQR}$) i ekstremnim vrednostima - * ($> 3 \text{ IQR}$) prema pravcima strujanja vazdušnih masa

Slika 22. Ruže ukupnih masenih koncentracija, koncentracija čestica grubog i finog moda (a) i strujanja vazdušnih masa (b), za period uzorkovanja od marta 2012. do decembra 2013. godine

Slika 23. Slaganje kvantila normalne raspodele za $PM_{0,0085-0,018}$

Slika 24. Slaganje kvantila normalne raspodele za $PM_{0,018-0,035}$

Slika 25. Slaganje kvantila normalne raspodele za $PM_{0,035-0,07}$

Slika 26. Slaganje kvantila normalne raspodele za $PM_{0,07-0,138}$

Slika 27. Slaganje kvantila a) normalne, b) log-normalne i c) Weibull-ove raspodele za $PM_{0,138-0,27}$

Slika 28. Slaganje kvantila a) normalne, b) log-normalne i c) Weibull-ove raspodele za $PM_{0,27-0,53}$

Slika 29. Slaganje kvantila a) normalne, b) log-normalne i c) Weibull-ove raspodele za $PM_{0,53-1,06}$

Slika 30. Slaganje kvantila a) normalne, b) log-normalne i c) Weibull-ove raspodele za $PM_{1,06-2,09}$

Slika 31. Slaganje kvantila a) normalne, b) log-normalne i c) Weibull-ove raspodele za $PM_{2,09-4,11}$

Slika 32. Slaganje kvantila a) normalne, b) log-normalne i c) Weibull-ove raspodele za $PM_{4,11-8,11}$

Slika 33. Slaganje kvantila a) normalne, b) log-normalne i c) Weibull-ove raspodele za $PM_{8,11-16}$

Slika 34. Srednje vrednosti koncentracija ($ng\ m^{-3}$) i procentualni udeli (%) zastupljenosti elemenata u ispitivanim D_p frakcijama tokom kampanje merenja

Slika 35. Vremenske varijacije procentualnih udela elemenata

Slika 36. Vremenske varijacije sume procentualnih udela svih ispitivanih elemenata u aerosolu

Slika 37. Raspodela koncentracija elemenata za grejnu i sezonu bez grejanja

Slika 38. Slaganje kvantila normalne a), log normalne b) i Weibull-ove c) raspodele za Cu

Slika 39. Slaganje kvantila normalne a), log normalne b) i Weibull-ove c) raspodele za Fe

Slika 40. Slaganje kvantila normalne a), log normalne b) i Weibull-ove c) raspodele za Mn

Slika 41. Slaganje kvantila normalne a), log normalne b) i Weibull-ove c) raspodele za V

Slika 42. Slaganje kvantila normalne a), log normalne b) i Weibull-ove c) raspodele za A_s

Slika 43. Slaganje kvantila normalne a), log normalne b) i Weibull-ove c) raspodele za C_d

Slika 44. Slaganje kvantila normalne a), log normalne b) i Weibull-ove c) raspodele za K

Slika 45. Slaganje kvantila normalne a), log normalne b) i Weibull-ove c) raspodele za P_b

Slika 46. Slaganje kvantila normalne a), log normalne b) i Weibull-ove c) raspodele za A_l

Slika 47. Slaganje kvantila normalne a), log normalne b) i Weibull-ove c) raspodele za B_a

Slika 48. Slaganje kvantila normalne a), log normalne b) i Weibull-ove c) raspodele za C_a

Slika 49. Slaganje kvantila normalne a), log normalne b) i Weibull-ove c) raspodele za M_g

Slika 50. Raspodela logEF za sve ispitivane D_p intervale

Slika 51. Profili faktora (izvora) za $PM_{0,27-0,53}$

Slika 52. Relativni doprinosi svakog faktora (izvora) masi čestica $PM_{0,27-0,53}$

Slika 53. Vremenski obrasci doprinosa faktora (izvora) masi čestica $PM_{0,27-0,53}$

Slika 54. Profili faktora (izvora) za $PM_{0,53-1,06}$

Slika 55. Relativni doprinosi svakog faktora (izvora) masi čestica $PM_{0,53-1,06}$

Slika 56. Vremenski obrasci doprinosa faktora (izvora) masi čestica $PM_{0,53-1,06}$

Slika 57. Profili faktora (izvora) za $PM_{1,06-2,09}$

Slika 58. Relativni doprinosi svakog faktora (izvora) masi čestica $PM_{1,06-2,09}$

Slika 59. Vremenski obrasci doprinosa faktora (izvora) masi čestica $PM_{1,06-2,09}$

Slika 60. Profili faktora (izvora) za $PM_{2,09-4,11}$

Slika 61. Relativni doprinosi svakog faktora (izvora) masi čestica $PM_{2,09-4,11}$

Slika 62. Vremenski obrasci doprinosa faktora (izvora) masi čestica $PM_{2,09-4,11}$

Slika 63. Profili faktora (izvora) za $PM_{4,11-8,11}$

Slika 64. Relativni doprinosi svakog faktora (izvora) masi čestica $PM_{4,11-8,11}$

Slika 65. Vremenski obrasci doprinosa faktora (izvora) masi čestica $PM_{4,11-8,11}$

Slika 66. Profili faktora (izvora) za $PM_{8,11-16}$

Slika 67. Relativni doprinosi svakog faktora (izvora) masi čestica $PM_{8,11-16}$

Slika 68. Vremenski obrasci doprinosa faktora (izvora) masi čestica $PM_{8,11-16}$

Spisak tabela

Tabela 1. EPA sistem klasifikacije čestica prema veličini

Tabela 2. Emisioni faktori (kg t^{-1}) za PM_{10} i $\text{PM}_{2,5}$ za neke industrijske procese

Tabela 3. Emisioni faktori (g kg^{-1}) za $\text{PM}_{2,5}$ i PM_{10} emitovanih pri sagorevanju različitih tipova biomase

Tabela 4. Neorganski markeri povezani sa različitim izvorima emisija ili procesima

Tabela 5. Poređenje ambijentalnih finih i grubih čestica

Tabela 6. Medijana i opseg koncentracija (ng m^{-3}) glavnih neorganskih jonskih vrsta u ukupnom marinskom aerosolu (fini + grubi mod)

Tabela 7. EU standardi kvaliteta vazduha, WHO AQGs i procenjeni referentni nivoi za toksične metale

Tabela 8. Masena raspodela TE u čvrstim reziduama procesa sagorevanja uglja (mg/t uglja).

Tabela 9. Emisioni faktori (g kg^{-1}) za Ca, Mg, Na i K emitovanih iz procesa sagorevanja različitih tipova biomase

Tabela 10. Tehnički podaci za impaktor niskog pritiska LPI 25/0,0085/2

Tabela 11. Analizirani izotopi, granice detekcije, granice kvantifikacije, nesigurnost i koncentracije elemenata izmerene u terenskim slepim probama

Tabela 12. Deskriptivna statistika koncentracija čestica ($\mu\text{g m}^{-3}$) svih ispitivanih opsega veličina izmerenih u periodu od marta 2012. do decembra 2013. godine

Tabela 13. Deskriptivna statistika koncentracija čestica ($\mu\text{g m}^{-3}$) i procentualnih udela (%) masenih koncentracija grubog, akumulacionog i ultrafinog moda u ukupnoj masenoj koncentraciji čestica uzorkovanih tokom sezone bez grejanja i grejne sezone

Tabela 14. Deskriptivna statistika koncentracija čestica ($\mu\text{g m}^{-3}$) svih ispitivanih opsega veličina izmerenih tokom sezone bez grejanja i grejne sezone

Tabela 15. Deskriptivna statistika koncentracija čestica ($\mu\text{g m}^{-3}$) grubog i finog moda sakupljenih po sezonama proleća, leta, jeseni i zime

Tabela 16. Deskriptivna statistika koncentracija ($\mu\text{g m}^{-3}$) jedanaest frakcija aerosolnih čestica po sezonama proleća, leta, jeseni i zime

Tabela 17. Deskriptivna statistika meteoroloških parametara po sezonama proleća, leta, jeseni i zime

Tabela 18. Srednje vrednosti koncentracija ($\mu\text{g m}^{-3}$) sa standarnim devijacijama i procentualni udeli u ukupnoj masenoj koncentraciji aerosolnih čestica razdvojenih na jedanaest frakcija veličina, kao i čestica finog i grubog moda prema pravcima strujanja vazdušnih masa

Tabela 19. Matrica komponenti i zbira varijansi

Tabela 20. Rotirani faktori, dobijeni primenom *varimax* rotacije

Tabela 21. Srednja vrednost koncentracija elemenata (ng m^{-3}) sa standardnim devijacijama (min. i maks.) u ispitivanim *Dp* frakcijama (mart 2012. – decembar 2013. godine)

Tabela 22. Srednje vrednosti koncentracije elemenata (ng m^{-3}) sa standardnim devijacijama, minimalnim i maksimalnim vrednostima i odnos koncentracija elemenata fini/grubi mod tokom sezone bez grejanja i grejne sezone

Tabela 23. Korelacije između meteoroloških parametara i koncentracije elemenata u ispitivanim *Dp* frakcijama

Tabela 24. Matrica komponenti i zbira varijansi za frakciju $\text{PM}_{0,27-0,53}$

Tabela 25. Rotirani faktori dobijeni primenom *varimax* rotacije za frakciju $\text{PM}_{0,27-0,53}$

Tabela 26. Matrica komponenti i zbira varijansi za frakciju $\text{PM}_{0,53-1,06}$

Tabela 27. Rotirani faktori dobijeni primenom *varimax* rotacije za frakciju $\text{PM}_{0,53-1,06}$

Tabela 28. Matrica komponenti i zbira varijansi za frakciju $\text{PM}_{1,06-2,09}$

Tabela 29. Rotirani faktori dobijeni primenom *varimax* rotacije za frakciju $\text{PM}_{1,06-2,09}$

Tabela 30. Matrica komponenti i zbira varijansi za frakciju $\text{PM}_{2,09-4,11}$

Tabela 31. Rotirani faktori dobijeni primenom *varimax* rotacije za frakciju $\text{PM}_{2,09-4,11}$

Tabela 32. Matrica komponenti i zbira varijansi za frakciju $\text{PM}_{4,11-8,11}$

Tabela 33. Rotirani faktori dobijeni primenom *varimax* rotacije za frakciju $\text{PM}_{4,11-8,11}$

Tabela 34. Matrica komponenti i zbira varijansi za frakciju $\text{PM}_{8,11-16}$

Tabela 35. Rotirani faktori dobijeni primenom *varimax* rotacije za frakciju $\text{PM}_{8,11-16}$

Tabela 36. Sumarno prikazani rezultati PMF analize i BS, DISP i BS-DISP metoda za ocenu greške modela za frakciju $PM_{0,27-0,53}$

Tabela 37. Sumarno prikazani rezultati PMF analize i BS, DISP i BS-DISP metoda za ocenu greške modela za frakciju $PM_{0,53-1,06}$

Tabela 38. Sumarno prikazani rezultati PMF analize i BS, DISP i BS-DISP metoda za ocenu greške modela za frakciju $PM_{1,06-2,09}$

Tabela 39. Sumarno prikazani rezultati PMF analize i BS, DISP i BS-DISP metoda za ocenu greške modela za frakciju $PM_{2,09-4,11}$

Tabela 40. Sumarno prikazani rezultati PMF analize i BS, DISP i BS-DISP metoda za ocenu greške modela za frakciju $PM_{4,11-8,11}$

Tabela 41. Sumarno prikazani rezultati PMF analize i BS, DISP i BS-DISP metoda za ocenu greške modela za frakciju $PM_{8,11-16}$

Tabela 42. Pregled rezultata PMF analize i procene grešaka (EE) za odabrane profile izvora sa najboljim rešenjima za svaki ispitivani opseg veličina čestica

1. Teorijski deo

1.1. Atmosferski aerosol

Pojam aerosola predstavlja sistem koji se sastoji od finih čvrstih i tečnih čestica koje su suspendovane u gasu. Čestice atmosferskog aerosola mogu poticati iz velikog broja različitih izvora koji se mogu podeliti na: prirodne (kao npr. zemljišna prašina, morski sprej, vulkanska aktivnost, aerosol biogenog porekla) i antropogene izvore (kao npr. saobraćaj, industrija, sagorevanje fosilnih goriva). Kada se čestice direktno emituju u atmosferu one se nazivaju primarnim aerosolom, dok se one formirane gas-čestica konverzionim procesima nazivaju sekundarnim aerosolom. Atmosferski aerosol čine čestice koje mogu imati različite veličine od nekoliko nm do nekoliko desetina μm u prečniku. U atmosferi čestice mogu menjati veličinu i sastav različitim procesima: hemijskim reakcijama, kondenzacijom isparljivih vrsta ili isparavanjem, koagulacijom sa drugim česticama, ili aktivacijom u prisustvu uslova prezasićenja vodenom parom, pri čemu postaju magla ili kapi oblaka (Seinfeld and Pandis, 1998).

Vreme zadržavanja čestica atmosferskog aerosola u troposferi iznosi od nekoliko dana do nekoliko nedelja, a potom čestice bivaju uklonjene suvom i/ili mokrom depozicijom. Zbog relativno kratkog vremena zadržavanja u troposferi i zbog vrlo neuniformnog geografskog rasporeda izvora koji emituju čestice, sastav i koncentracija troposferskog aerosola veoma se razlikuje širom planete (Seinfeld and Pandis, 1998).

U poslednjih nekoliko godina, pitanje zagađenja atmosfere suspendovanim česticama (*particulate matter* - PM) privlači značajnu pažnju zbog negativnog uticaja na zdravlje ljudi (Kim et al., 2015; Schleicher et al., 2011; Bell et al., 2006; Pope et al., 2002) i životnu sredinu. Njihov negativan uticaj može biti različit, zavisno od njihovih fizičko-hemijskih osobina (Seagrave, 2006). Veličina suspendovanih čestica predstavlja značajan faktor uticaja čestica na zdravlje, jer aerodinamički prečnik čestica određuje mesto deponovanja čestica u respiratornom sistemu (Behera et al., 2015). Čestice veličine do 5 μm zadržavaju se u području nosa, čestice veličine 2 do 5 μm zaustavljaju se u traheobronhijalnom delu pluća, dok čestice manje od 1 μm stižu do alveola (Jokanović, 2001). Supstance koje potencijalno mogu izazvati štetne efekte po zdravlje su metali, kiseline, organska jedinjenja, peroksidi i elementarni ugljenik (Lighty et al., 2000). Za policiklične aromatične ugljovodonike (*polycyclic aromatic hydrocarbons* -

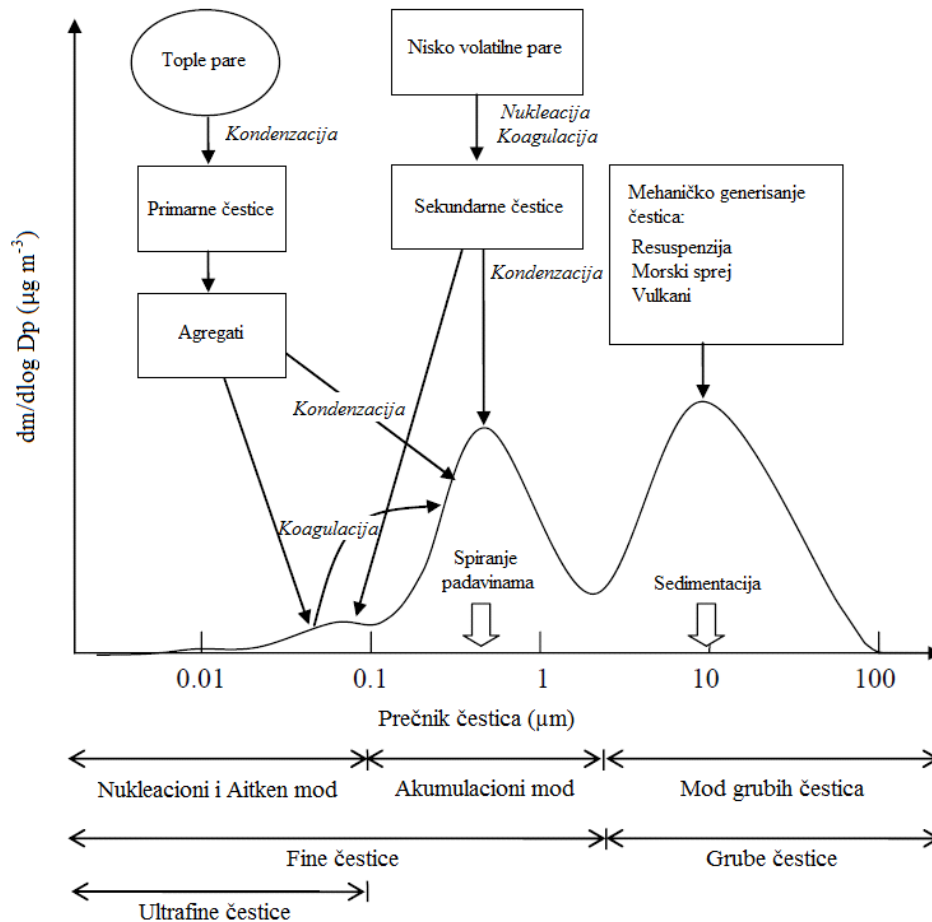
PAHs) je poznato da imaju karcinogene i genotoksične efekte (Ji et al., 2010; Maitre et al., 2011), kisele čestice mogu izazvati iritaciju, dok metali u tragovima koji u obliku finih čestica dospevaju u pluća mogu katalizovati nastajanje oksidanata koji oštećuju tkivo (Rice et al., 2001; Valavanidis et al., 2013; Fahmy and Cormier., 2009).

Uticaj atmosferskog aerosola na životnu sredinu se ogleda kroz: direktni uticaj na klimu (izazivanjem perturbacije radijacione ravnoteže atmosfere Zemlje putem rasipanja i apsorpcije solarnog zračenja ili odlaznog/reflektovanog terestrijalnog zračenja) (Charlson et al., 1991; Ramana et al., 2010) i indirektni uticaj (delujući kao kondenzaciona jezgra oblaka i modifikovanjem karakteristika oblaka) (Rosenfeld, 2000), uticaj na ekosisteme (Katul et al., 2011; Niyogi et al., 2004) i vidljivost (Chen and Xie, 2013; Deng et al., 2008; Yuan et al., 2006).

1.2. Klasifikacija čestica atmosferskog aerosola prema veličini

Čestice atmosferskog aerosola mogu imati različite veličine (od nekoliko nanometara do nekoliko stotina mikrometara) i različite oblike (npr., sfere, vlakna, klastera, ...). Definiciju veličine čestice neophodno je koristiti u kontroli aerozagađenja, i ona se zapravo direktno odnosi na ponašanje čestica u fluidu, pa se radi obezbeđivanja jednostavne kategorizacije veličina čestica različitih oblika i gustina uvodi termin aerodinamički prečnik. Aerodinamički prečnik predstavlja prečnik sferne čestice koja ima gustinu od 1 g/cm^3 i iste inercijalne osobine u gasu, kao i čestica koju posmatramo.

Finim česticama se nazivaju čestice prečnika (*particle diameter* - D_p) manjeg od $2,5 \text{ }\mu\text{m}$, dok se grubim nazivaju čestice prečnika većeg od $2,5 \text{ }\mu\text{m}$. Čestice finog i grubog moda imaju različito poreklo, transformišu se na različite načine, uklanjaju se iz atmosfere različitim mehanizmima, zahtevaju različite postupke za njihovo uklanjanje iz izvora, imaju različit hemijski sastav, optičke osobine i značajno se razlikuju u obrascima depozicije u respiratornom traktu (Seinfeld and Pandis, 1998).



Slika 1. Masena raspodela čestica atmosferskog aerosola i glavni modovi, izvori i mehanizmi nastajanja i uklanjanja čestica (prilagođeno prema: Saarikoski, 2008.)

Raspodela veličina čestica atmosferskog aerosola može se predstaviti postojanjem četiri moda: nukleacionog, Aitken, akumulacionog i moda grubih čestica (slika 1.) Broj ultrafina čestica, tj. čestica nukleacionog ($D_p < 20\text{-}25\text{ nm}$) i Aitken moda ($20\text{nm} < D_p < 0,1\mu\text{m}$), je predominantan u odnosu na brojčanu zastupljenost čestica drugih veličina prečnika. Zbog njihove veličine ove čestice retko čine više od nekoliko procenata od ukupne mase suspendovanih čestica u vazduhu. Čestice nukleacionog moda čine čestice nastale nukleacijom gasno-faznih prekursora i kondenzacijom para emitovanih iz izvora. Procesima koagulacije i kondenzacije ove čestice se brzo transformišu u Aitken mod i dalje u veći akumulacioni mod (Kulmala et al., 2004). Čestice nukleacionog moda imaju kratko vreme života u atmosferi (obično nekoliko sati), dok čestice Aitken moda mogu biti nađene daleko od svog izvora (Saarikoski, 2008).

Čestice akumulacionog moda obuhvataju čestice prečnika od 0,1 do 2,5 μm , pri čemu one čine značajan deo ukupne mase suspendovanih čestica u vazduhu. Ove vrste čestica nastaju koagulacijom čestica ultrafinog moda i kondenzacijom para na postojećim česticama. Zbog mehanizama uklanjanja koji su efikasni za ultrafine i čestice grubog moda, i neefikasni za čestice akumulacionog moda, čestice akumulacionog moda imaju znatno duže vreme zadržavanja u atmosferi (nekoliko dana) i zbog toga mogu biti prenete na veoma velike udaljenosti (Seinfeld and Pandis, 1998).

Mod grubih čestica čine čestice prečnika većeg od 2,5 μm , nastale mehaničkim procesima. Zbog velike brzine sedimentacije ove čestice se uklanjaju iz atmosfere u relativno kratkom vremenskom roku (nekoliko sati do jednog dana). Čestice grubog moda obično ne mogu biti transportovane više od nekoliko desetina kilometara.

Pored navedene klasifikacije poznat je i sistem klasifikacije čestica prema veličini Američke agencije za zaštitu životne sredine (*U.S. Environmental Protection Agency - EPA*). U tabeli 1. je prikazan EPA sistem klasifikacije čestica prema veličini.

Tabeli 1. EPA sistem klasifikacije čestica prema veličini

EPA opis	Veličina čestica
Super grube	$D_p > 10 \mu\text{m}$
Grube	$2,5 \mu\text{m} < D_p \leq 10 \mu\text{m}$
Fine	$0,1 \mu\text{m} < D_p \leq 2,5 \mu\text{m}$
Ultrafine	$D_p \leq 0,1 \mu\text{m}$

Izvor: prilagođeno prema: <http://www.epa.gov/apti/bces/module3/category/category.htm>, pristupljeno: 1.4.2013.)

EPA je takođe izvršila klasifikaciju čestica i na: ukupne suspendovane čestice (*Total Suspended Particulate Matter - TSP*), PM_{10} (*particles with aerodynamic diameters of less than or equal to 10 μm*) i $\text{PM}_{2,5}$ (*particles with aerodynamic diameters of less than or equal to 2.5 μm*). Pojam ukupne suspendovane čestice obuhvata čestice prečnika veličine do oko 30 μm , dok PM_{10} EPA definiše kao suspendovane čestice prečnika 10 μm koje su prikupljene sa 50% efikasnosti uređajem za uzorkovanje PM_{10} . Međutim, u praksi ovaj pojam obuhvata sve čestice koje imaju aerodinamičke prečnike manje ili jednake 10 μm . $\text{PM}_{2,5}$ EPA definiše kao suspendovane čestice prečnika 2,5 μm koje su

prikupljene sa 50% efikasnosti uređajem za uzorkovanje PM_{2,5}. U praksi ovaj pojam obuhvata sve čestice koje imaju aerodinamičke prečnike manje ili jednake 2,5 μm.

Pojmovi PM₁₀ i PM_{2,5} se koriste, kako u Evropskoj (Directive 2008/50/EC on ambient air quality and cleaner air for Europe) (EU, 2008.), tako i u domaćoj zakonskoj regulativi (Uredba o uslovima za monitoring i zahtevima kvaliteta vazduha, “Službeni glasnik Republike Srbije” br. 11/2010, 75/2010 i 63/2013).

Takođe postoji klasifikacija koja čestice deli na: „submikrometerske” i „supermikrometerske”, koja se odnosi na čestice čiji su prečnici manji i veći od 1 μm.

1.3. Zakonska regulativa – koncentracije PM₁₀ i PM_{2,5} u ambijentalnom vazduhu

Štetni uticaj suspendovanih čestica na kvalitet vazduha i zdravlje prepoznat je od strane Svetske zdravstvene organizacije (*World Health Organisation – WHO*), koja daje smernice za kvalitet vazduha za ambijentalne koncentracije PM i drugih zagađujućih supstanci (ozon, azot-dioksid i sumpor-dioksid) (WHO, 2006). Prema ovim smernicama, propisana je dnevna srednja koncentracija PM₁₀ od 50 μg m⁻³ i srednja godišnja koncentracija od 20 μg m⁻³, dok je za PM_{2,5} propisana srednja dnevna koncentracija od 25 μg m⁻³ i srednja godišnja koncentracija od 10 μg m⁻³.

EPA propisuje standard za srednju dnevnu vrednost PM₁₀ od 150 μg m⁻³, koja ne sme biti prekoračena više od jednom godišnje usrednjeno za period od tri godine. Za PM_{2,5} propisana je srednja dnevna vrednost od 35 μg m⁻³ (kao 98-i percentil, usrednjeno za period od tri godine) i godišnja srednja vrednost od 15 μg m⁻³ (usrednjena za period od tri godine). U decembru 2012. godine EPA preduzima važan korak kako bi zaštitila zdravlje ljudi od zagađenja finim česticama, promenom srednje godišnje vrednosti propisane u Nacionalnom standardu za kvalitet ambijentalnog vazduha (*National Ambient Air Quality Standard - NAAQS*) za fine čestice na 12 μg m⁻³ i zadržava 24-časovni standard za fine čestice od 35 μg m⁻³ i postojeći standard za PM₁₀ (Overview of EPA's Revision to the Air Quality Standards for Particle Pollution (Particulate Matter). (pristupljeno: 23.6.2018. godine)

U cilju zaštite zdravlja ljudi Direktiva 2008/50/EC Evropske Unije propisuje dugoročne i kratkoročne standarde za PM₁₀ i PM_{2,5}. Prema ovoj direktivi (Directive 2008/50/EC on

ambient air quality and cleaner air for Europe), godišnje nije dozvoljeno da se desi više od 35 puta prekoračenja propisane dnevne srednje koncentracije PM₁₀ od 50 µg m⁻³, dok postavljena godišnja granična vrednost za PM₁₀ iznosi 40 µg m⁻³ (EU, 2008). Propisane granične vrednosti za PM₁₀ su važeće počev od 2005. godine. Srednja godišnja koncentracija PM_{2,5} od 25 µg m⁻³ je postavljena kao ciljna vrednost da bude dostignuta do 2010. i kao granična vrednost da bude dostignuta 2015. godine. Granična vrednost od 20 µg m⁻³ za PM_{2,5} treba da bude dostignuta do 1. januara 2020. godine (EU, 2008).

U Republici Srbiji 2010. godine usvojen je Zakon o zaštiti vazduha (“Službeni glasnik Republike Srbije” br. 36/2009 i 10/2013) i Uredba o uslovima za monitoring i zahtevima kvaliteta vazduha (“Službeni glasnik Republike Srbije” br. 11/2010, 75/2010 i 63/2013) što je imalo za cilj približavanje važećih propisa, u ovoj oblasti, u našoj zemlji sa propisima koji važe u zemljama Evropske Unije (*European Union* – EU). Uredbom o uslovima za monitoring i zahtevima kvaliteta vazduha propisane su granične vrednosti za PM₁₀ koje su jednake onim propisanim u EU (EU, 2008), a rok za dostizanje graničnih vrednosti je bio 1. januar 2016. godine. Za suspendovane čestice PM_{2,5} propisana je ista srednja godišnja granična vrednost kao i u EU, ali su postavljeni rokovi za dostizanje vrednosti od 25 µg m⁻³ 1. januar 2019. godine, a za vrednost od 20 µg m⁻³ 1. januar 2024. godine.

Suspendovane čestice su jedan od polutanata koji izaziva veliku zabrinutost u Evropi, s obzirom na to da se dnevne prosečne granične vrednosti u ambijentalnom vazduhu utvrđene Direktivom EU 2008/50/EC često prevazilaze u mnogim regionima (Vicente and Alves, 2018). Prema podacima Evropske agencije za zaštitu životne sredine (*European Environment Agency* – EEA) tokom 2013. godine zabeležena su prekoračenja dnevnih graničnih vrednosti PM₁₀ u 22 države članice, posebno u urbanim i suburbanim područjima (EEA, 2015). Ukupno 17% EU-28 (*28 Member States of the European Union*) urbane populacije je bilo izloženo nivoima PM₁₀ koji su bili iznad dnevnih graničnih vrednosti i aproksimativno 61% je bilo izloženo koncentracijama koje prevazilaze strožije vrednosti iz Smernica za kvalitet vazduha Svetske zdravstvene organizacije (*World Health Organisation Air Quality Guideline* - WHO AQG) za PM₁₀ u 2013., dok kada je u pitanju frakcija PM_{2,5}, 9% urbane populacije u EU-28 je bilo izloženo PM_{2,5} nivoima iznad ciljne vrednosti EU (koja je promenjena u graničnu

vrednost od 2015.) i približno 87% je bilo izloženo koncentracijama koje premašuju strožiju vrednost WHO AQG za PM_{2,5} u 2013. godini (EEA, 2015). Prema istom izveštaju procene uticaja na zdravlje koji se može pripisati izloženosti polutantima iz vazduha pokazuju da su koncentracije PM_{2,5} u 2012. godini bile odgovorne za oko 432 000 preuranjenih smrtnih slučajeva nastalih usled dugoročne izloženosti u Evropi (preko 40 zemalja) od kojih je oko 403 000 bilo u EU-28.

1.4. Izvori emisija čestica atmosferskog aerosola

1.4.1. Prirodni izvori

U prirodne izvore čestica atmosferskog aerosola ubrajano zemljište, pustinje, mora i okeane, vulkane, vegetaciju i požare.

Mineralna (zemljišna) prašina nastaje uglavnom delovanjem vetra na površinu Zemlje, pri čemu faktori kao što su tekstura i hrapavost površine zemljišta, vlažnost zemljišta, prekrivenost vegetacijom, kao i promene klimatskih uslova, kao što je brzina vetra i precipitacija, utiču na emisiju mineralnih čestica (Grini et al., 2002; Washington and Todd, 2005). Glavni izvori su uglavnom pustinjske oblasti, ali potencijalni izvor ovog tipa aerosola može biti bilo koji tip zemljišta. Posmatrajući globalni nivo pustinjske oblasti severne hemisfere daju veći doprinos emisiji pustinjskog aerosola u poređenju sa južnom hemisferom (Formenti et al., 2011). Najznačajniji izvor prašine na svetu je oblast Sahara-Sahel (Moreno et al., 2006.) koja se prostire 4000 km od istoka do zapada od Čada do Mauritanije. Prašina se transportuje prema Mediteranu i Evropi, kao i prema Atlanskom okeanu, pri čemu je najpovoljniji period za transport PM topli period godine, zbog preovlađujućih sinoptičkih uslova i ograničenog procesa uklanjanja čestica mokrom depozicijom (Kallos et al., 2007). Mnoge studije su se bavile procenom uticaja Afričke prašine na kvalitet vazduha u južnim Evropskim zemljama (Escudero et al., 2007; Perrino et al., 2008.; Nava et al., 2012). Radovi Kallos et al. (2007) i Astitha et al. (2008) su ukazali da je u periodu od 2001. - 2005. godine, pustinjska prašina bila prisutna tokom aproksimativno 50% dana u kojima su EU granične vrednosti za PM₁₀ bile prekoračene. Marconi et al. (2014) su tokom sedmogodišnje studije ispitivali doprinos mineralne frakcije PM₁₀ frakciji u centralnom delu Mediterana i istakli da je doprinos zemljišne frakcije imao srednju godišnju vrednost od 5,42 µg m⁻³, koja je

dostizala vrednost veću od $67,9 \mu\text{g m}^{-3}$ (što je činilo 49% PM_{10}) tokom intenzivnih prodora Saharske prašine. Iako je mineralna prašina uglavnom prirodnog porekla, jedan mali deo može biti emitovan iz antropogenih izvora, kao što je emisija prašine sa puteva, fabrika, poljoprivrede i rudarske aktivnosti (Ginoux et al., 2010).

Marinski aerosol čine čestice primarnog i sekundarnog porekla. Većina čestica morskog aerosola je primarnog porekla, ali na površini mora i okeana mogu se naći fitoplanktoni koji emituju različita organska jedinjenja, uključujući i dimetil-sulfid, koji se smatra jednim od najznačajnijih prekursora atmosferskih sulfata u regionu okeana (Yang et al., 2011). Primarni marinski aerosol rezultat je evaporacije morskog spreja nastalog rasprskavanjem mehurova i vetrom izazvanim razbijanjem talasa, pri čemu tako nastale čestice mogu imati veličine u opsegu od submikrometarskih do više od nekoliko mikrometara. 32% globalnog fluksa morskog aerosola dolazi iz Severne hemisfere i 92% masenog fluksa se pripisuje supermikrometarskom opsegu veličina čestica (prečnicima većim od $0,5 \mu\text{m}$) (O' Down et al., 2007). Povećanje masene koncentracije morskog aerosola se primarno povezuje sa povećanjem brzine vetra, pri čemu su masene koncentracije izmerene pri brzini vetra od $15\text{-}20 \text{ m s}^{-1}$ iznosile i preko $1000 \mu\text{g m}^{-3}$ (Lewis and Schwartz, 2004 from: O' Down et al., 2007).

Vulkanske erupcije predstavljaju važan prirodni izvor primarnog i sekundarnog aerosola, pri čemu se sekundarni sulfati formiraju uglavnom oksidacijom SO_2 koji se u velikim količinama oslobađa u atmosferu tokom erupcija (Thomas et al., 2009). Čestice vulkanskog pepela obično imaju veličine u opsegu od $1\text{-}10 \mu\text{m}$, mada je opseg veličina čestica oslobođenih vulkanskim erupcijama veoma širok (Ilyinskaya et al., 2010). Allard et al. (2000) su istakli da su čestice submikronskih opsega veličina ($0,013\text{-}1,2 \mu\text{m}$) činile 66% vulkanskog aerosola (Stromboli, Italija), dok je samo 5% čestica bilo veće od $5,75 \mu\text{m}$. Čestice emitovane vulkanskim erupcijama mogu biti transportovane na velike udaljenosti (npr. Beeston et al., 2012; Rossini et al., 2012). Očekivalo bi se da čestice koje mogu biti transportovane na velike udaljenosti uglavnom budu sačinjene od čestica finog moda, ali usled povoljnih meteoroloških uslova transport čestica grubog moda ne može biti isključen (Rossini et al., 2012).

Vegetacija i neki tipovi mikroorganizama doprinose emisiji primarnog i sekundarnog aerosola. Primarni biogeni aerosol obuhvata čestice direktno emitovane iz biosfere u

atmosferu (polen, spore paprati, gljivične spore i druge velike čestice sa prečnicima i do 100 μm). Čestice sa prečnicima manjim od 10 μm predstavljaju fragmente i izlučevine iz biljaka, životinja, bakterija, virusa, ugljene hidrate, proteine, voskove, jone, itd. (Pöschl, 2005; Winiwarter et al., 2009). Isparljiva organska jedinjenja koja se emituju iz biosfere predstavljaju prekursore za formiranje čestica sekundarnog aerosola.

1.4.2. Antropogeni izvori

Glavni antropogeni izvori atmosferskog aerosola se nalaze u urbanim i industrijskim oblastima i uključuju emisije iz saobraćaja, različitih industrijskih aktivnosti, građevinarstva i emisije iz stambenih jedinica, dok se u ruralnim oblastima glavnim izvorima aerosola smatraju emisije nastale usled različitih poljoprivrednih aktivnosti i emisije nastale sagorevanjem biomase (Calvo et al., 2013).

Drumski saobraćaj u urbanim sredinama predstavlja glavni izvor primarnog i sekundarnog aerosola (Calvo et al., 2013). Zavisno od mehanizama koji su uključeni u njihovo formiranje čestice emitovane iz drumskog saobraćaja mogu imati različite veličine i hemijski sastav. Emisije iz saobraćaja mogu se podeliti u dve kategorije: 1) čestice emitovane i/ili formirane iz izduvnih emisija vozila, 2) čestice koje potiču od habanja guma, kočnica, abrazije površine puta i resuspenzije koja nastaje kao posledica odvijanja saobraćaja. Čestice emitovane iz auspuha automobila (primarne ili sekundarne) su dominantno submikrometarskih veličina (fine čestice) (Wehner et al., 2002), dok su čestice nastale habanjem guma, kočnica i kolovoza uglavnom u opsegu veličina grubog moda. Tako npr. habanje guma, u velikoj meri doprinosi emisiji PM_{10} , prouzrokujući godišnje gubitke gume pneumatika u Evropi od oko nekoliko hiljada tona (Thorpe and Harrison, 2008). Materijal nastao habanjem ne završi sav u vazduhu: 67% od ukupnih suspendovanih čestica nastalih habanjem guma i kočnica emituje se u vazduh PM_{10} (EEA, 2006). U cilju ispitivanja čestične emisije vozila pod realnim uslovima vožnje studije se sprovode u tunelima, koji predstavljaju sredine gde su uticaji drugih izvora svedeni na minimum. Handler et al. (2008) su ispitivali emisije čestica različitih veličina poreklom od saobraćaja u Kaisermühlen tunelu (Beč, Austrija) i izračunali emisione faktore: $26 \pm 10 \text{ mg voz}^{-1} \text{ km}^{-1}$ za frakciju $\text{PM}_{2,5}$, $62 \pm 18 \text{ mg voz}^{-1} \text{ km}^{-1}$ za frakciju PM_{10} i $129 \pm 45 \text{ mg voz}^{-1} \text{ km}^{-1}$ za ukupne suspendovane čestice (TSP). Alves et al. (2015) su sproveli merenja koncentracija čestica poreklom iz saobraćaja u

Liberdade tunelu (Braga, Portugal) i zaključili da je frakcija $PM_{0,5}$ činila 56% mase PM_{10} , dok je $PM_{2,5-10}$ činila samo 12% mase PM_{10} . Isti autori su izračunali emisione faktore za PM različitih frakcija i najviša vrednost emisionog faktora je dobijena za najfiniji opseg veličina $PM_{0,5}$ ($83,50 \pm 17,78 \text{ mg voz}^{-1} \text{ km}^{-1}$), dok su za druge ispitivane opsege veličina čestica ($PM_{0,5-1}$, $PM_{1-2,5}$, $PM_{2,5-10}$) dobijene vrednosti bile za tri do četiri puta niže.

Iz različitih industrijskih aktivnosti u atmosferu se emituju čestice i/ili gasovi koji su prekursori čestica. Industrijsko zagađenje se odlikuje velikim količinama i raznovršnošću polutanata oslobođenih u različitim fazama industrijskih procesa, pri čemu vrsta polutanata uglavnom zavisi od tipa proizvodnog procesa, tehnologije i korišćenog sirovog materijala (Calvo et al., 2013). Proizvodnja keramike, cigle i cementa, livnice, vađenje i eksploatacija rude i kamena, predstavljaju neke od aktivnosti pri kojima se oslobađaju velike količine primarnog aerosola, bilo tokom same proizvodnje, ili tokom manipulacije i transporta korišćenog sirovog materijala (Sánchez de la Campa et al., 2010). U tabeli 2. prikazane su vrednosti emisionih faktora za PM_{10} i $PM_{2,5}$ izražene u kg t^{-1} za neke industrijske procese.

Tabela 2. Emisioni faktori (kg t^{-1}) za PM_{10} i $PM_{2,5}$ za neke industrijske procese (prilagođeno prema: Huang et al., 2011; references therein)

Proces	PM_{10} (kg t^{-1})	$PM_{2,5}$ (kg t^{-1})
Proizvodnja koksa	2,75	1,75
Proizvodnja uree	1,74	1,50
Proizvodnja cementa	8,05	3,40
Proizvodnja cigle	0,13	0,04
Proizvodnja gvožđa	0,72	0,45
Proizvodnja čelika	11,78	8,62
Livnice čelika (proizvodnja)	3,58	1,70
Legure gvožđa (proizvodnja)	3,61	2,79
Proizvodnja aluminijuma	2,63	2,08

Sagorevanje uglja predstavlja još jedan važan izvor suspendovanih čestica i gasova (Tsitouridou and Anatolaki, 2007) koji predstavljaju prekursore za nastajanje

sekundarnog aerosola. Ugalj predstavlja najviše korišćen energent za proizvodnju električne energije (~ 41%) i glavno gorivo koje se koristi u industriji i stambenim jedinicama u nekim zemljama (Shindell and Faluvegi, 2010). Faktori kao što su zrelost uglja, komore za sagorevanje ili uslovi sagorevanja, utiču na emisije nastale sagorevanjem ovog fosilnog goriva (Calvo et al., 2013). Wang et al. (2015) su uzorkovali i analizirali suspendovane čestice iz termoelektrane na ugalj koja je opremljena novim tipom elektrostatičkog precipitatora (*electrostatic precipitator* - ESP), pri čemu je na ulazu u ESP postavljen nisko-temperaturni ekonomizator (*low temperature economizer* - LTE) za prikupljanje toplote iz dimnih gasova. Autori su istakli da je efikasnost prikupljanja čestica ESP značajno poboljšana primenom LTE, pri čemu je efikasnost prikupljanja $PM_{2,5}$ i $PM_{1,0}$ dostizala 99,7% i 99,2% respektivno. Sa uključenim LTE količina PM na izlazu iz ESP je bila značajno smanjena (mase $PM_{1,0}$ i $PM_{2,5}$ na izlazu iz ESP su bile 1,87-2,31 i 3,66-3,98 mg/Nm^3 sa isključenim LTE, ali 0,69-0,76 i 1,10-1,16 mg/Nm^3 kada je LTE bio uključen). Uprkos napredku u tehnologijama redukcije emisija, koje su umnogome smanjile ukupnu emisiju suspendovanih čestica (kontrola emisije čestica u termoelektranama je visoko efikasna), ipak se značajne količine čestica emituju u životnu sredinu zbog velike količine uglja potrebne za proizvodnju električne energije (Argyropoulos et al., 2013; Turšić et al., 2008).

Sagorevanje biomase predstavlja prirodni (šumski požari) i antropogeni (poljoprivredne aktivnosti, grejanje i spaljivanje otpada) izvor aerosola. Badarinath et al. (2009) su naveli da u raspodeli veličina većinu čestica emitovanih spaljivanjem biomase čine čestice akumulacionog moda. Prema Akagi et al. (2011) požari u savanama, upotreba biogoriva u domaćinstvima i industriji, požari u tropskim šumama, borealni šumski požari i spaljivanje žetvenih ostataka smatra se da obuhvata najveću globalnu potrošnju biomase (u navedenom redosledu). U tabeli 3. prikazane su srednje vrednosti (i varijabilnost) emisionih faktora ($g\ kg^{-1}$) za $PM_{2,5}$ i PM_{10} emitovanih pri sagorevanju različitih tipova biomase.

Tabela 3. Emisioni faktori (g kg^{-1}) za $\text{PM}_{2,5}$ i PM_{10} emitovanih pri sagorevanju različitih tipova biomase (prilagođeno prema: Akagi et al., 2011)

	Tropske šume	Savane	Ostatak useva	Održavanje pašnjaka	Borealne šume (tajge)	Borealne šume umerene zone
$\text{PM}_{2,5}$ ^a	9,1(3,5)	7,17(3,42)	6,26(2,36)	14,8(6,7)	15,3(5,9)	12,7(7,5)
PM_{10}	18,5(4,1)			28,9(13,0)		

^a PM_1 – PM_5 kategorisane su kao $\text{PM}_{2,5}$.

Sagorevanje biomase za zagrevanje stambenog prostora može se izdvojiti kao jedan od najvećih izvora finih čestica u globalnoj troposferi, a kvantitativnu procenu doprinosa ovog izvora nivoima atmosferskih suspendovanih čestica teško je dobiti, jer emisioni faktori jako variraju u zavisnosti od tipa drveta, opreme za sagorevanje i uslova rada (Vicente and Alves, 2018). Procenjeno je da sagorevanje biomase za zagrevanje stambenog prostora doprinosi velikom udelu emisija PM u različitim evropskim zemljama, npr. Francuskoj (Favez et al., 2009), Nemačkoj (Bari et al., 2010), Belgiji (Maenhaut et al., 2012), Švedskoj (Krecl et al., 2008) i Austriji (Caseiro et al., 2009).

Spaljivanje otpada na otvorenom je globalno značajan izvor emisija čestica i gasova (Christian et al., 2010) i ovaj izvor nije uključen u većinu inventara, jer je obično nelegalan (Calvo et al., 2013). Međutim, spaljivanje otpada na otvorenom je uobičajena pojava kako u razvijenim zemljama, tako i u zemljama u razvoju, pri čemu se u razvijenim zemljama ova praksa uglavnom odvija u ruralnim područjima (Li et al., 2012a). Christian et al. (2010) su procenili da se globalno generiše ~ 2000 Tg/godišnje otpada i da se oko polovine generisane količine spali, pri čemu je procenjeni emisioni faktor za emisije $\text{PM}_{2,5}$ iznosio $\sim 10,5 \pm 8,8 \text{ g/kg}$.

Emisije čestica (broj i raspodela veličina) iz insineratora zavise od materijala koji se spaljuje, od procesa sagorevanja unutar insineratora i od uređaja koji se koristi za uklanjanje čestica iz struje otpadnog gasa (Jones et al., 2016). Uprkos strogim ograničenjima emisija, i dalje u javnosti postoji značajna zabrinutost o mogućim uticajima na zdravlje povezanim sa insineracijom (Font et al., 2015). Predhodne studije Shy et al. (1995) (sprovedene u US) i Ashworth et al. (2013) (sprovedene u UK) nisu otkrile da insineratori imaju veliki ili umereni uticaj na koncentraciju ambijentalnih čestica. Shy et al. (1995) su primenom receptor modela hemijskog bilansa masa došli do

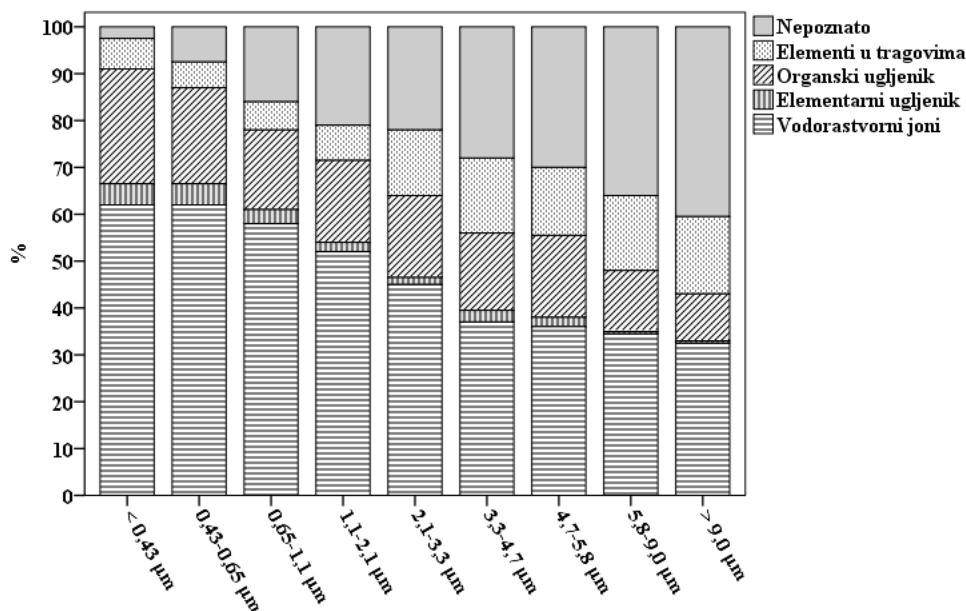
zaključka da je doprinos emisija biomedicinskog insineratora koncentraciji izmerenih čestica bio manji od 3%, a doprinos insineratora komunalnog otpada bio manji od 2% pod uslovima maksimalne izloženosti, kada je vetar duvao direktno od spalionica ka monitoring stanici. Font et al. (2015) su procenili maksimalnu srednju godišnju emisiju PM iz insineratora komunalnog čvrstog otpada (*municipal waste incinerators* - MWIs) koja je iznosila od $0,03 \mu\text{g m}^{-3}$ do $0,12 \mu\text{g m}^{-3}$, tj. bila 2-3 puta manja od ambijentalne background koncentracije PM₁₀. Isti autori su zaključili da ispitivanih šest MWIs u Engleskoj doprinose malo ambijentalnoj koncentraciji PM₁₀.

1.5. Hemijski sastav čestica atmosferskog aerosola

Veliki broj različitih izvora generiše čestice različitog hemijskog sastava, koji je povezan sa njihovim poreklom. Čestice atmosferskog aerosola mogu biti sačinjene od različitih hemijskih vrsta: sulfata, nitrata, amonijum jona, organskog materijala, elemenata, vodonikovih jona, vode,... Sulfati, amonijum joni, organski i elementarni ugljenik i određeni prelazni metali se pretežno nalaze u finim česticama, dok se aerosol biogenog porekla (polen, spore, delovi biljaka) i zemljišni materijal (uključujući silicijum, kalcijum, magnezijum, aluminijum i gvožđe) uglavnom nalaze u frakciji grubih čestica (Seinfeld and Pandis, 1998). Nitrati se mogu naći i u finom i u grubom modu. Nitrati u finom modu nastaju u reakciji amonijaka i nitratne kiseline, dok nitrati u grubom modu nastaju kroz reakciju nitratne kiseline sa marinskim česticama i česticama zemljišne prašine (Anlauf et al., 2006; Bardouki et al., 2003; Wu and Okada, 1994).

Rezultati ispitivanja hemijskog sastava aerosolnih čestica urbane oblasti razdvojenih prema veličinama ukazalo je na to da se prosečno 56% vodorastvornih jona, 30% elemenata u tragovima, 71% elementarnog ugljenika i 55% organskog ugljenika nalazilo u finom modu (PM_{2,1}), pri čemu se procentualni udeo vodorastvornih jona, elementarnog i organskog ugljenika smanjivao, kako se prečnik čestica povećava, dok se procentualni udeo elemenata u tragovima i nepoznatih komponenata povećavao sa povećanjem prečnika čestica (slika 2.) (Li et al., 2012b). Isti autori su proučavajući masenu raspodelu veličina sulfata i amonijum jona uočili postojanje bimodalne raspodele sa maksimumom na $0,43-1,1 \mu\text{m}$ u finom modu (tipičan mod kapljica) i manjim maksimumom u grubom modu (u opsegu veličina $4,7-5,8 \mu\text{m}$). Raspodela veličina nitrata je bila bimodalna sa jednim maksimumom u frakciji $0,65-1,1 \mu\text{m}$ i

drugim maksimumom u frakciji 4,7-5,8 μm , što je ukazivalo da se ova vrsta formira na isti način kao i sulfati; približno 58% i 46% NO_3^- je bilo nađeno u finom i grubom modu, što je ukazivalo na mogućnost da su dva mehanizma za nastajanje nitrata kompatibilna (Li et al., 2012b).



Slika 2. Hemijski sastav aerosolnih čestica razdvojenih prema veličini (procentualni udeli). (Procentualni udeo nepoznatih komponenata je dobijena kao razlika između 100% i zbira procentualnih udela elemenata u tragovima, organskog ugljenika, elementarnog ugljenika i vodorastvornih jona). Prilagođeno prema: Li et al., 2012b.

Više od 40 elemenata u tragovima se može naći u česticama atmosferskog aerosola, pri čemu elementi mogu poticati iz nekoliko desetina različitih izvora (sagorevanje uglja, nafte, drveta, kotlova, topionica, peći za proizvodnju čelika, prašine, sagorevanja otpada i habanja guma i kočnica) (Seinfeld and Pandis, 1998). Ovi elementi mogu biti nađeni ili u finom ili u grubom modu zavisno od njihovih izvora. Elementi emitovani iz visokotemperaturnih procesa su dominantno prisutni u finim i ultrafinim frakcijama, dok prirodni i mehanički procesi oslobađaju primarno grube čestice koje sadrže metale (Hieu and Lee, 2010; Manoli et al., 2002; Ny and Lee, 2011). U tabeli 4. su prikazani neorganski markeri povezani sa različitim izvorima emisija ili procesima.

Tabela 4. Neorganski markeri povezani sa različitim izvorima emisija ili procesima (Calvo et al., 2013)

Sekundarni aerosol		SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+
Morska so		Cl, Na, Na^+ , Cl^- , Br, I, Mg i Mg^{2+}
Zemljišni ili geološki traseri		Elementi povezani sa feldspatima, kvarcom, liskunom i njihovi proizvodi nastali pod atmosferskim uticajima (uglavnom minerali gline), tj. Si, Al, K, Na, Ca, Fe i sa njima povezani elementi u tragovima poput Ba, Sr, Rb i Li. Pored toga, prisutni su silikati (posebno cirkon, titanit i epidot), kao i predstavnici iz nesilikatne grupa minerala koji su zastupljeni u manjim količinama, naime karbonati, sulfati, oksidi, hidroksidi i fosfati.
Tehnogeni traseri	Industrija čelika	Cr, Ni i Mo
	Metalurgija bakra	Cu i As
	Keramička industrija	Ce, Zr i Pb
	Teška industrija (rafinerije, rudnici uglja, elektrane)	Ti, V, Cr, Co, Ni, Zn, As i Sb
	Petrohemijska industrija	Ni i V
	Sagorevanje nafte	V, Ni, Mn, Fe, Cr, As, S i SO_4^{2-}
	Sagorevanje uglja	Al, Sc, Se, Co, As, Ti, Th, S, Pb i Sb
	Industrija gvožđa i čelika	Mn, Cr, Fe, Zn, W i Rb
	Industrija obojenih metala	Zn, Cu, As, Sb, Pb i Al
	Industrija cementa	Ca
	Spaljivanje otpada	K, Zn, Pb i Sb
	Sagorevanje biomase	K i Br
	Vatromet	K, Pb, Ba, Sb i Sr
	Auspuh automobila	Platinska grupa elemenata, Ce, Mo, Zn
	Benzinski motori automobila	Ce, La, Pt, SO_4^{2-} i NO_3^-
	Dizel motori automobila	S, SO_4^{2-} i NO_3^-
	Mehanička abrazija guma	Zn
	Mehanička abrazija kočnica	Ba, Cu i Sb

Pregled poređenja koji se odnosi na način stvaranja i hemijske osobine čestica finog i grubog moda dat je u tabeli 5.

Tabela 5. Poređenje ambijentalnih finih i grubih čestica (Seinfeld and Pandis, 1998.)

	Čestice finog moda	Mod grubih čestica
Način stvaranja	Hemijske reakcije Nukleacija Kondenzacija Koagulacija Procesi u oblacima/magli	Mehaničko drobljenje Suspenzija prašine
Sastav	Sulfati Nitrati Amonijum joni Vodonikovi joni Elementarni ugljenik Organska jedinjenja Voda Metali (Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe, itd.)	Resuspenovana prašina Leteći pepeo nastao sagorevanjem uglja i nafte Elementi zemljišnog materijala (Si, Al, Ti, Fe) CaCO ₃ , NaCl Polen, plesan, spore Biljni i životinjski ostaci Čestice nastale habanjem guma
Rastvorljivost	Velika rastvorljivost, higroskopnost	Uglavnom nerastvorljivi i nehigroskopni
Izvori	Sagorevanje (ugalj, nafta, benzin, dizel gorivo, drvo) Konverzioni procesi gas-čestica NO _x , SO ₃ i isparljivih organskih jedinjenja Topionice	Resuspenzija industrijske prašine i zemljišta Suspenzija zemljišta (poljoprivreda, rudarstvo, neasfaltirani putevi) Biološki izvori Izgradnja/rušenje Marinski sprej
Vreme života u atmosferi	Nekoliko dana do nekoliko nedelja	Nekoliko minuta do nekoliko dana
Domet prenosa	Nekoliko stotina do nekoliko hiljada kilometara	Manje od nekoliko desetina kilometara

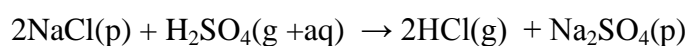
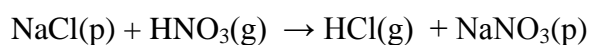
Tabela 6. Medijana i opseg koncentracija (ng m⁻³) glavnih neorganskih jonskih vrsta u ukupnom marinskom aerosolu (fini + grubi mod) (prilagođeno prema: Claeys et al., 2010).

	Medijana koncentracija (ng m ⁻³)	Opseg koncentracija (ng m ⁻³)
Na ⁺	1350	570-2700
K ⁺	48	20-105
Mg ²⁺	155	59-320
Ca ²⁺	34	13-70
Cl ⁻	2300	920-4600
SO ₄ ²⁻	650	300-880
nss-SO ₄ ²⁻	260	157 - 390
Br ⁻	2,7	0,8 – 6,0
NO ₃ ⁻	17	3,9 - 30
NO ₂ ⁻	4,5	0,6 – 7,9

nss- *non-sea-salt* – ne morska frakcija sulfata

U tabeli 6. prikazane su medijane i opseg koncentracija (ng m^{-3}) glavnih neorganskih jonskih vrsta u ukupnom marinskom aerosolu (fini + grubi mod) uzorkovanom na ostrvu Amsterdam u južnom Indijskom okeanu.

Morska voda sadrži 3,5% soli i kada se emituje u vazduh sastav marinskog aerosola je isti kao morske vode (Seinfeld and Pandis, 1998.) Reakcijama u vazduhu dolazi do promene hemijskog sastava čestica marinskog aerosola. Na primer, u finim česticama NaCl deo hlorida prelazi u gasnu fazu u atmosferskim reakcijama sa sumpornom kiselinom (u gasnoj ili tečnoj fazi) i azotnom kiselinom (u gasnoj fazi) (Newberg et al., 2005):



Ovo "nestajanje hlorida" čini natrijum glavnim markerom za suspendovane čestice morske soli (White, 2008).

1.6. Elementi u tragovima u česticama atmosferskog aerosola

Među supstancama koje mogu izazvati negativne efekte po ljudsko zdravlje i životnu sredinu, posebna pažnja se posvećuje elementima u tragovima (trace elements – TE). Vazduhom nošeni TE uključuju mineralne elemente i teške metale, koji potiču uglavnom iz prirodnih i antropogenih izvora, respektivno (Bilos et al., 2001; Đorđević et al., 2014; Pancras et al., 2013). Prirodne emisije u atmosferu obuhvataju resuspendovanu površinsku prašinu, eroziju, vulkansku aktivnost, kao i šumske požare i emisije iz okeana, dok antropogene emisije uključuju emisije iz procesa sagorevanja fosilnih goriva i drveta, visoko-temperaturne industrijske procese (proizvodnju gvožđa i čelika, cementa, proizvodnju/preradu obojenih metala), saobraćaja i insineracije otpada.

Zavisno od izvora emisije elementi u tragovima mogu biti prisutni u česticama različitih veličina prečnika od nekoliko nanometara do nekoliko stotina mikrometara. Raspodela veličina čestica je važan faktor koji kontroliše efikasnost depozicije i utiče na toksičnost elemenata u tragovima u organizmu čoveka, kada se čestice udahnu (Kampa and Castanas, 2008; Song and Gao, 2011). Kao posledica toga, metali koji se nalaze u $\text{PM}_{2,5}$ i $\text{PM}_{0,1}$ (bronhoalveolarna frakcija) su potencijalno više štetni kada se udahnu

(Schaumann et al., 2004). Pored toga, raspodela veličina elemenata u tragovima kontroliše u kojoj meri elementi mogu biti dispergovani atmosferskim transportom i utiče na njihovo vreme zadržavanja u atmosferi i brzinu depozicije na površinu zemlje (Allen et al., 2001; Pan and Wang, 2015; Samara and Voutsas, 2005; Singh et al., 2002) utičući na taj način na terestrijalne i obalske ekosisteme (Song and Gao, 2011).

Najveći deo toksičnih TE u troposferi je koncentrisano u finim česticama (Li et al., 2012b; Yang et al., 2009a), koje imaju vreme života od nekoliko dana do nekoliko nedelja i mogu biti prenete na rastojanja od nekoliko stotina do nekoliko hiljada kilometara (Moreno et al., 2012; Raes et al., 2000). Istovremeno, TE povezani sa grubim česticama se pre svega uklanjaju putem suve depozicije (Pan and Wang, 2015) zbog njihove velike brzine taloženja, prelazeći rastojanja manja od nekoliko desetina kilometara. Nakon taloženja na biljke, zemljište i vodu putem mokre i suve depozicije, TE mogu ući u ljudski organizam kroz lanac ishrane i bioakumulirati se (Järup, 2003). Ovi efekti na ljudsko zdravlje i životnu sredinu jako zavise od raspodele veličina aerosola, značajne, ali promenljive osobine koja određuje vreme zadržavanja i toksičnost TE u atmosferi (Samara and Voutsas, 2005). Pored toga, uzorkovanje i analiza čestica različitih opsega veličina omogućava uvid o izvorima i sudbini TE, koji su korisni za karakterizaciju različitih tipova aerosola u urbanim i ruralnim sredinama (Pan et al., 2015).

1.7. Zakonska regulativa – elementi u PM₁₀ u ambijentalnom vazduhu

Neki elementi u tragovima su kancerogeni, izuzetno toksični, čak i pri veoma niskim koncentracijama i mogu negativno uticati na nervni, kardiovaskularni, renalni sistem (Olawoyin et al., 2018; Chen and Lippmann, 2009; Ali et al., 2017; Eqani et al., 2016). As, Cd, Cr (VI) i Ni su klasifikovani kao kancerogeni za ljude (grupa 1), dok su neorganska jedinjenja Pb klasifikovana kao karcinogeni u klasi 2A (verovatno kancerogeni za ljude) od strane Međunarodne agencije za istraživanje raka (*International Agency for Research on Cancer - IARC*) (IARC, 2018). Regulativa Evropske Unije propisuje standarde za specifične komponente u suspendovanim česticama Pb, As, Cd i Ni, pri čemu se propisane vrednosti odnose na ukupan sadržaj navedenih elemenata u frakciji PM₁₀. U tabeli 7. su prikazane granična vrednost za Pb i ciljne vrednosti za As, Cd i Ni utvđene u Direktivama o kvalitetu vazduha EU (EU,

2004; EU, 2008) u cilju zaštite zdravlja ljudi, kao i WHO AQGs za Cd i Pb i referentnih vrednosti za As i Ni.

Tabela 7. EU standardi kvaliteta vazduha, WHO AQGs i procenjeni referentni nivoi za toksične metale (prilagođeno prema: EEA, 2015)

	Period usrednjavanja	EU granična vrednost	EU ciljna vrednost ^(a)	WHO AQG	Referentni nivo ^(b)
As	godina		6 ng m ⁻³		6,6 ng m ⁻³
Cd	godina		5 ng m ⁻³	5 ng m ⁻³ ^(c)	
Ni	godina		20 ng m ⁻³		25 ng m ⁻³
Pb	godina	0,5 µg m ⁻³ ^(a)		0,5 µg m ⁻³	

^(a) Sadržaj izmeren u PM₁₀.

^(b) Kako WHO nije postavila AQG za As ili Ni, referentni nivo je procenjen pretpostavljajući prihvatljiv rizik od dodatnog rizika pojave karcinoma tokom života od oko 1×10^{-5} .

^(c) AQG je postavljen da se spreči dalje povećanje količine kadmijuma u poljoprivrednom zemljištu, što bi verovatno povećalo unos putem hrane budućih generacija.

Izvor: EU, 2004; EU, 2008; WHO, 2000; ETC/ACM, 2011.

U Republici Srbiji Uredba o uslovima za monitoring i zahtevima kvaliteta vazduha ("Službeni glasnik Republike Srbije" br. 11/2010, 75/2010 i 63/2013) propisuje graničnu dnevnu vrednost za Pb od 1 µg m⁻³ i srednju godišnju graničnu vrednost od 0,5 µg m⁻³, pri čemu je rok za dostizanje ovih vrednosti bio 1. januar 2016. godine. Ciljne vrednosti za As, Cd i Ni propisane domaćom zakonskom regulativom su istovetne sa onim propisanim u EU (EU, 2004).

1.8. Izvori emisija elemenata u tragovima u atmosferu

1.8.1. Prirodni izvori

Prirodne emisije elemenata u tragovima u atmosferu nastaju kao rezultat procesa koji se dešavaju mineralima Zemljine kore i tu ubrajamo eroziju, resuspendovanu površinsku prašinu, vulkansku aktivnost, kao i emisije iz okeana i šumske požare (Allen et al., 2001).

Na globalnom nivou prirodni izvori daju najvažniji doprinos emisiji PM u atmosferu (Viana et al., 2014), pri čemu se prašina smatra dominantnim izvorom, sa procenom doprinosa od oko 1500 Tg/godišnje prašine (PM₁₀) na globalnom nivou (Zender et al., 2003). Elementalni sastav uzoraka prašine i sedimenta je jako povezan sa njihovim

mineraloškim sastavom. Povezanost glavnih elemenata sa dominantnim mineralima prašine ukratko je objašnjen u nastavku (Scheuvens et al., 2013; references therein): Si je najzastupljeniji element mineralne prašine i uglavnom je inkorporiran u fazi SiO₂ (uglavnom kvarca) i u različitim alumosilikatima; Al je drugi najzastupljeniji element u prašini i zemljištu, i alumosilikati kao feldspat, beli liskun, hlorit, različiti minerali gline su takođe glavni nosioci Al; Fe je uglavnom povezano sa pojavom oksida i hidroksida gvožđa, ali je takođe inkorporirano u kristalnu rešetku hlorita i paligorskita; K je dodatni element u mnogim alumosilikatima (K-feldspat, beli liskun, ilit); Na je uglavnom inkorporiran u albit i minerale gline smektitne grupe, ali takođe može ukazivati na pojavu minerala soli (npr., halita) u uzorcima prašine i zemljišta; Ca je dobar marker za prisustvo karbonata i takođe se može pripisati pojavi plagiokaza i kalcijum sulfata; Mg se uglavnom nalazi u obliku silikata (hlorita, paligorskita) ili karbonata, ali u manjim količinama može biti prisutan u mineralima gline (npr., smektitne grupe); viši sadržaj Ti najverovatnije odražava veću zastupljenost faze TiO₂ (rutila, anatasa).

Najveći izvor mineralne prašine na Zemlji predstavlja Severna Afrika, koja čini od oko 20% do 70% ukupnog globalnog opterećenja mineralnom prašinom od 1,0 - 3,0×10⁹ t godišnje (Laurent et al., 2008). Prosečni sastav prašine severne Afrike pokazuje da je relativni sadržaj Si, Fe i Mn uporediv sa sastavom površinskog sloja zemljišta, dok postoji blago osiromašenje alkalnim metalima K i Na, i obogaćenje Ti i P (Scheuvens et al., 2013), pri čemu odnosi ovih elemenata i Al ne pokazuju značajne varijacije u oblasti Sahare (Marconi et al., 2014). Značajne trendove u njihovoj regionalnoj raspodeli pokazuju samo zemnoalkalni metali Ca i Mg, pa se pokazalo da su za razlikovanje oblasti izvora prašine najkorisniji odnosi Ca/Al, Mg/Al, Fe/Al, i posebno (Ca+Mg)/Fe, koji karakteriše izraženi gradijent od severa do juga, sa najvišim vrednostima u severozapadnoj Africi (Scheuvens et al., 2013).

Vulkanska aktivnost predstavlja važan izvor emisija metala u atmosferu. U radu Calabrese et al. (2011) analize vulkanskog aerosola Etne (Italija) (jednog od najaktivnijih vulkana na svetu) su pokazale da su najzastupljeniji elementi bili K, Ca, Mg, Al, Fe i Ti (1,5-50 µg m⁻³), dok su se koncentracije minornih i elemenata u tragovima kretale od 0,001 do 1 µg m⁻³. Isti autori su poredili vulkanske emisije i

atmosfersku depoziciju i ukazali da se količine elemenata u tragovima, koje se uklone iz perjanice u okolini vulkana, kreću od 0,1% do 1% za volatilne elemente, kao što su As, Bi, Cd, Cs, Cu, Tl, i od 1% do 5% za elemente kao što su Al, Ba, Co, Fe, Ti, Th, U i V. Calabrese et al. (2011) su zaključili da više od 90% vulkanogenih elemenata u tragovima biva raspršeno dalje, što može uzrokovati uticaj na regionalnom nivou. Allard et al. (2000) su istakli da Stromboli prosečno produkuje 1-2% globalnih vulkanskih emisija As, Al, Bi, Br, Cd, Cs, Cu, Ni, Pb, Rb, Se, Sn, Zn i SO₂.

Morska so je glavna komponenta globalnog aerosola (White, 2008) i sačinjena je uglavnom od natrijuma i hlorida, sa manjim količinama ostalih komponenata, poput sulfata, kalijuma, magnezijuma i kalcijuma (Calvo et al., 2013). Okean predstavlja glavni izvor atmosferskog natrijuma i hlorida u priobalnim oblastima (Claeys et al., 2010).

1.8.2. Antropogeni izvori

Sagorevanje fosilnih goriva i drveta, kao i spaljivanje otpada i industrijski procesi predstavljaju glavne antropogene izvore metala u atmosferu (Pereira et al, 2007), dok su emisije vozila i resuspenzija prašine povezana sa drumskim saobraćajem postali najvažniji antropogeni izvori u urbanim sredinama (Birmili et al., 2006; Lin et al., 2005).

Povećanje gustine saobraćaja i razvoj mnogo moćnijih i bržih vozila dovode do značajnog i konstantnog rasta emisija za saobraćaj vezanih elemenata (*traffic-related elements* - TREs); različiti aditivi, delovi automobila ili ulja sadrže elemente, koji se oslobađaju u životnu sredinu različitim mehanizmima (Fujiwara et al., 2011). Moguće poreklo ovih elemenata biće objašnjeno u nastavku. Zn može poticati od habanja guma, komponenta je kočione pločice i dodatno Zn je aditiv koji se dodaje uljima, i sva motorna ulja sadrže komponentu cink dialkilditiofosfat (*zinc dialkyldithiophosphate* - ZDDP) kao zaštitu od habanja (Fujiwara et al., 2011). Ni je marker za sagorevanje nafte (Fujiwara et al., 2011), a može poticati i od korozije automobila (Khoder et al., 2012). Takođe Ni može biti emitovan iz vozila, pošto se koristi kao aditiv u gorivima (Enamorado-Báez et al., 2015; López et al., 2005). Sb je komponenta obloge kočnica, a pored toga antimon-dialkil ditiokarbamat se koristi kao aditiv za maziva i neke tipove ulja, dok se antimon-trioksid koristi kao inhibitor plamena pri vulkanizaciji gume

(Fujiwara et al., 2011). Mn može poticati od pokretnih metalnih delova automobila (Pereira et al., 2007). Mn je glavni legirajući element u 3000 različitih aluminijumskih legura zbog toga što poseduje superiorne osobine otpornosti na koroziju i mogućnosti lakog oblikovanja, a dodatno metilciklopentadienil-mangan-trikarbonil (*methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl* - MMT) se koristi kao aditiv gorivima „protiv lupanja“ u motorima vozila (Fujiwara et al., 2011). Cd je komponenta nafte i takođe komponenta obloga kočnica i spoljnih guma (Hjortenkrans et al., 2007). Platina, paladijum i rodijum se emituju od katalizatora vozila (Prichard and Fisher, 2012). Uvođenjem legislative o korišćenju bezolovnog benzina uočen je pad emisija Pb u atmosferu poreklom od saobraćaja (Napier et al., 2008). Posle ukidanja upotrebe olovnog benzina, emisije iz saobraćaja su uglavnom prouzrokovane procesima habanja/abrazije, a ne od sagorevanja goriva, iako goriva sadrže Pb na nivou tragova (Fujiwara et al., 2011). Uzorci goriva koji se prodaju u EU sadrže olovo kao geogenu nečistoću u količinama od 0,00061mg Pb/l do 0,04 mg Pb/l (Kummer et al., 2009). U budućnosti će biti teško značajno smanjiti emisije Pb od sagorevanja benzina, zbog prisutva Pb u sirovoj nafti (Berg et al., 2008).

Uopšte, čestice finog moda emitovane iz saobraćaja uglavnom potiču iz procesa sagorevanja, dok čestice grubog moda uglavnom potiču od resuspenzije prašine i abrazionih procesa (Handler et al., 2008). Pio et al. (2013) koji su proučavali raspodelu komponentata u četiri frakcije veličina čestica ($PM_{0,5}$, $PM_{0,5-1}$, $PM_{1-2,5}$ i $PM_{2,5-10}$) emitovanih saobraćajem u Marquês de Pombal tunelu, su uočili jasnu diferencijaciju komponentata koje se uglavnom emituju od mehaničkih procesa (resuspenzija sa puteva ili habanje kočnica i guma) Al, Fe, Mn, Cu, itd., koje su koncentrisane u grubim frakcijama, od onih formiranih nukleacijom unutar motora i koje se emituju kroz izduvne cevi motora kao fine čestice (PAHs, organski ugljenik (*organic carbon* – OC), elementarni ugljenik (*elemental carbon* – EC), PO_4^{-3} , itd.), i istakli da postoji nekoliko elemenata, kao što su Zn, V, Pb, Cd, Ba, itd., koji posmatrajući raspodelu veličina, potiču od emisija iz motora i mehaničkih procesa. Rezultati studije Ntziachristos et al. (2007) su pokazali da saobraćaj na autoputu značajno doprinosi emisijama Sb, Mo, Cu, P, Ba, Ca i Fe u opsegu veličina $PM_{0,18}$ i Sb, Cu, Ba i Fe u opsegu veličina $PM_{0,18-2,5}$, i da emisije vozila mogu takođe uticati na koncentracije Al, Zn, Pb i Ti u ultrafinoj frakciji PM. Lin et al. (2005) su sprovedli studiju u cilju karakterizacije metala u nano,

ultrafinim, finim i grubim česticama sakupljenim u blizini prometnog puta i utvrdili da nano čestice ($0,010 < D_p < 0,056 \mu\text{m}$) sadrže više TREs (Pb, Cd, Cu, Zn, Ba i Ni) nego čestice drugih opsega veličina i da zemljišni metali čine više od 90% svih metala prisutnih u česticama. Alves et al. (2015) su ispitali emisije suspendovanih čestica iz drumskog saobraćaja u Liberdade Avenue tunelu (Braga, Portugal) i izmerene koncentracije elemenata u suspendovanim česticama su konvertovali u odgovarajuće masene koncentracije najčešćih oksida (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , MnO , Fe_2O_3 , TiO_2 , K_2O , itd.) da bi dobili bilans masa PM_{10} i zaključili su da oksidi elemenata čine 34% masene koncentracije PM_{10} u blizini kolovoza i da je Ca (kao element Zemljine kore) bio prisutan u najvećoj koncentraciji, čineći u proseku 3,7% (kao element) ili 5,2% (kao CaO) mase PM_{10} .

Industrija predstavlja značajan izvor različitih vrsta polutanata, među kojima suspendovane čestice koje sadrže elemente u tragovima imaju poseban značaj. Prema Kfoury et al. (2016) postrojenja za proizvodnju čelika doprinose oko 2% ukupnoj koncentraciji $\text{PM}_{2,5}$ i čini se da su glavni izvori Cr, Cu, Fe, Mn i Zn. Analizirajući perjanicu epizodnog industrijskog zagađenja Choël et al. (2010) su utvrdili da su železare važni tačkasti izvori emisija čestica koje sadrže metale (Fe, Mn, Zn). Autori su identifikovali čestice sa visokim sadržaj metala pomešane sa marinskim i/ili kontinentalnim jedinjenjima i istakli značaj procesa koagulacije između čestica emitovanih iz industrijskih procesa i čestica emitovanih iz drugih izvora. Ahn and Lee (2006) su utvrdili da je glavni sastojak čestica emitovanih iz železare Fe_2O_3 (39,6–74,5%), a čestica emitovanih iz cementare CaO (41,8–65,5%). Sánchez de la Campa et al. (2010) su proučavali fizičko-hemijske karakteristike atmosferskih čestica na urbano-industrijskom mernom mestu (Bailén, južna Španija) koje je pod velikim uticajem emisija iz keramičarske industrije. Kao glavne karakteristike ispitivanih emisija istakli su da emisije iz procesa proizvodnje cigle karakteriše visok nivo $\text{PM}_{2,5}/\text{PM}_{10}$ i visoke koncentracije uglavnom K, Ti, V, Ni, Zn, Zr, Ba i SO_4^{2-} , dok emisije iz procesa proizvodnje keramike karakteriše visok udeo finih čestica i Ti, Mn, Zn, Zr, Mo, Ba, OC i EC, a prisustvo V, Cd, Tl i Pb su povezali sa visoko temperaturnim procesima koji se odvijaju u ovom proizvodnom sektoru. U radu Pacyna et al. (2007) vršena je procena emisija odabranih teških metala (As, Cd, Cr, Ni i Pb) u atmosferu iz antropogenih izvora u Evropi i proizvodnja gvožđa i čelika, proizvodnja cementa i visoko

temperaturna proizvodnja obojenih metala predstavljala su tri glavna industrijska procesa tokom kojih se emituje svih pet posmatranih teških metala, pri čemu su doprinosi emisija iz ovih kategorija ukupnim antropogenim emisijama u Evropi varirala od 37% za As do 11% za Ni. Querol et al. (2007) su merili koncentracije elemenata u tragovima u frakcijama PM₁₀ i PM_{2,5} na 33 merne stanice u Španiji (regionalnim background, urbanim background, industrijskim i saobraćajnim) i najviše srednje vrednosti koncentracija metala u tragovima su bile izmerene na mernim mestima u blizini industrijskih postrojenja i saobraćajnica, prevazilazeći koncentracije izmerene na ruralnim background mernim mestima i za jedan red veličine u slučaju Cr, Mn, Cu, Zn, As, Sn, W, V, Ni, Cs i Pb. Isti autori su ukazali da se proizvodnja čelika može povezati sa visokim koncentracijama Cr, Mn, Ni, Zn, Mo, Cd, Se i Sn (i verovatno Pb), proizvodnja bakra sa visokim koncentracijama As, Bi, Ga i Cu, proizvodnja cinka sa visokim koncentracijama Zn i Cd, proizvodnja glazirane keramike sa visokim koncentracijama Zn, As, Se, Zr, Cs, Tl, Li, Co i Pb, dok su visoke koncentracije Ni i V (u asocijaciji) bili markeri za petrohemijska postrojenja i/ili sagorevanje nafte.

Sagorevanje uglja se smatra jednim od glavnih izvora antropogenih elemenata u tragovima u atmosferu, pri čemu emisije zavise od kvaliteta uglja i tehnologije sagorevanja (Manousakas et al., 2015). Tokom sagorevanja uglja u komunalnim kotlovima, elementi iz mineralne i organske frakcije uglja se oslobađaju i distribuiraju u proizvodima sagorevanja, tj. pepelu koji zaostaje u kotlu, letećem pepelu i dimnom gasu, pri čemu obrasci distribucije u velikoj meri zavise od volatilnosti i pojave elemenata u uglju, kao i operativnih parametara i uređaja za kontrolu emisija u vazduh (Tang et al., 2013; references therein). Predpostavlja se da je pepeo koji zaostaje u kotlu obogaćen inertnim elementima (npr. Fe, Ti i Al), dok je leteći pepeo i gips, koji su zahvaćeni respektivno elektrostatičkim precipitatorom i uređajem za odsumporavanje dimnih gasova, obogaćeni isparljivim elementima (npr. As, Se, Sb i Hg) (Liu et al., 2004). Prema Xu et al. (2011) koncentracije elemenata u tragovima se povećavaju sa smanjenjem veličine čestice, pri čemu je površinski sloj čestice pepela obogaćen volatilnim elementima u poređenju sa njihovim jezgrom. Linak et al. (2007) su ispitivali sastav različitih frakcija: grubog (čestice sa prečnicima većim od 5 μm), finog (0,5-5 μm) i ultrafinog (< 0,5 μm) moda letećeg pepela nastalog sagorevanjem sprasene tri vrste uglja i zaključili su da gruba i fina frakcija imaju sličan sastav za sve tri vrste

uglja, dok ultrafina frakcija svake vrste uglja ima značajno drugačiji sastav u poređenju sa njihovom grubom i finom frakcijom. Autori ističu da su ultrafine čestice bile obogaćene elementima kao što su Na, K, V, P, S i Cl, i osiromašene relativno nevolatilnim elementima kao što su Si, Al, Ca, Ti i Mg, što je bilo u skladu sa brojnim predhodno objavljenim studijama. U studiji Tang et al. (2013) su sakupljali uzorke uglja, letećeg pepela, pepela koji zaostaje u kotlu i gipsa iz sistema za odsumporavanje dimnih gasova (*flue gas desulfurization systems* - FGD) i ispitivali sadržaj trinaest glavnih i elemenata u tragovima iz dve termoelektrane na ugalj u Kini. Rezultati su pokazali da je većina elemenata u tragovima bila koncentrisana u letećem pepelu, a da su samo Fe i Mn bili obogaćeni u pepelu koji je zaostajao u kotlu. Deng et al. (2014) su ispitivali emisije Pb, Cd i Mn iz šest termoelektrana na ugalj i zaključili da u kombinaciji, sistem za odsumporavanje dimnih gasova i uređaj za kontrolu emisija čestica, mogu ukloniti 98,9–99,9% Cd, 94,9–98,2% Pb i 99,9% Mn; za sve ispitivane elektrane izračunali su emisione faktore (izražene kao odnos količine posmatranog metala koji se emituje kroz dimljak i količine sagorelog uglja) koji su za Cd varirali u opsegu 1,25–13,11 mg/t uglja, za Pb 307,39–2965,73 mg/t uglja i za Mn 263,64–637,89 mg/t uglja. Wang et al. (2015) su uzorkovali i analizirali suspendovane čestice i elemente u tragovima iz kotla termoelektrane na ugalj koji je opremljen nisko temperaturnim ekonomizatorom, koji je postavljen na ulazu u elektrostatski precipitator sa ciljem da redukuje temperaturu dimnog gasa i tako utiče na rad elektrostatskog precipitatora. Analizirajući raspodelu elemenata u tragovima u čvrstim reziduama procesa sagorevanja autori su zaključili da je količina TE na izlazu iz ESP sa uključenim LTE bila manja u poređenju sa slučajem kada je LTE isključen, sugerišući benefite korišćenja LTE u smanjenju emisija TE. U tabeli 8. prikazane su mase As, Cd, Cr, Pb i Mn u pepelu koji zaostaje u kotlu, letećem pepelu zahvaćenom ESP i letećem pepelu emitovanom iz ESP koje odgovaraju 1 t sagorelog uglja.

Aerosol nastao spaljivanjem biomase uglavnom se sastoji od jedinjenja ugljenika (uglavnom OC i manje količine EC) i nižih koncentracija različitih neorganskih komponenti (Reid et al., 2005). Ordou et al. (2017) su ispitivali fizičko-hemijske karakteristike čestica emitovanih sagorevanjem tipičnih predstavnika Australijske

Tabela 8. Masena raspodela TE u čvrstim reziduama procesa sagorevanja uglja (mg/t uglja). Prilagođeno prema: Wang et al., 2015.

Elementi	LTE	Donji pepeo	Leteći pepeo zahvaćen ESP	Leteći pepeo emitovan iz ESP				
				>10 μ m	2,5-10 μ m	1,0-2,5 μ m	0,5-1,0 μ m	0,2-0,5 μ m
Čvrste rezidue	Isključen	3,75·10 ⁷	2,03·10 ⁸	12313	1417	5383	3366	1240
	Uključen			5689	1655	1182	590	1113
As	Isključen	304,3	9092,6	0,334	0,083	0,766	1,953	3,536
	Uključen			0,155	0,086	0,196	0,37	2,389
Cd	Isključen	9,2	93	0,004	0,002	0,013	0,015	0,021
	Uključen			0,002	0,001	0,002	0,003	0,014
Cr	Isključen	673,8	8961,8	0,429	0,195	1,224	1,321	0,873
	Uključen			0,199	0,203	0,302	0,257	0,682
Pb	Isključen	970,6	9336,4	0,49	0,2	1,071	0,729	0,621
	Uključen			0,227	0,21	179	0,146	0,442
Mn	Isključen	5975,7	67345,6	3,922	0,993	4,008	2,773	0,859
	Uključen			1,818	1,375	0,791	0,44	0,904

vegetacije (trave, lišća i granja) u kontrolisanim laboratorijskim uslovima i odredili devet glavnih elemenata u tri različite faze suspendovanih čestica za svaku kategoriju materijala koji je spaljivan, u rasponu od 14,1 μ m veličine čestica do ispod 2,54 μ m. Utvrđeno je da je K jedan od glavnih markera za sagorevanje biomase i da je S bio zastupljen element u česticama dima, praćen manje zastupljenim elementima u tragovima poput Na, Al, Mg, Zn, Si, Ca i Fe. U tabeli 9. prikazane su srednje vrednosti (i varijabilnost) emisionih faktora (g kg^{-1}) za Ca, Mg, Na i K emitovanih iz procesa sagorevanja različitih tipova biomase.

Tabela 9. Emisioni faktori (g kg^{-1}) za Ca, Mg, Na i K emitovanih iz procesa sagorevanja različitih tipova biomase (prilagođeno prema: Akagi et al., 2011)

	Tropske šume	Savane	Održavanje pašnjaka
Ca	0,085(0,089)	0,021(0,018)	0,020(0,009)
Mg	0,040(0,034)	0,016(0,007)	0,030(0,014)
Na	6,37 $\times 10^{-3}$ (5,46 $\times 10^{-3}$)	0,0055(0,0045)	0,030(0,014)
K	0,29(0,28)	0,23(0,053)	0,34(0,15)

Iako se količina čvrstog komunalnog otpada može značajno redukovati procesom insineracije, elementi koji se nalaze u otpadu se koncentruju različitim fizičko-hemijskim procesima u proizvodima insineracije, npr. u reziduama sistema za kontrolu zagađenja vazduha (*air pollution control* - APC), pepelu i dimnim gasovima (Zhang et al., 2008). Na raspodelu elemenata tokom insineracije utiče mnogo faktora, koji mogu biti svrstani u tri kategorije (Zhang et al., 2008; references therein): 1) pojava i distribucija elemenata u spaljenom otpadu, fizičko-hemijske osobine elemenata koje utiču na njihovu evaporaciju ili dinamiku odigravanja reakcija, 2) fizičko-hemijski uslovi koji utiču na insineraciju, kao što je temperatura, sastav dimnih gasova, količina hlorida prisutnog u otpadu, sadržaja vlage, itd., 3) parametri koji utiču na kinetiku spaljivanja, kao što su retenciono vreme, uslovi mešanja, tip rešetke, itd. Sklonost metala da volatilizuju tokom procesa sagorevanja zavisi od prisustva drugih elemenata, pa tako prisustvo hlorida smanjuje temperaturu na kojoj se dešava kondenzacija metala, kao što su Pb, Cd, Cr i Hg, čime se povećava njihova volatilnost, dok prisustvo sumpora povećava temperaturu kondenzacije i smanjuje volatilnost metala (Yao and Naruse, 2009). Određeni aditivi kao što su krečnjak, kaolinit, aluminijum oksid, itd., mogu da reaguju sa ovim metalima i smanje njihovu volatilnost tokom insineracije (Zhang et al., 2008). Yao and Naruse (2009) su ispitivali efikasnost sorbenata u procesu spaljivanja suvog kanalizacionog mulja i zaključili da se kaolin pokazao kao najefikasniji za vezivanje Pb i Cd, sa efikasnošću vezivanja više od 50% za Pb i više od 40% za Cd. Jung et al. (2004) su ispitivali raspodelu metala tokom insineracije komunalnog čvrstog otpada i zaključili da litofilni metali, kao što su Fe, Cu, Cr i Al zaostaju uglavnom u pepelu, Cd volatilizuje iz peći i kondenzuje se na letećem pepelu, dok je oko dve trećine Pb i Zn, uprkos njihovoj visokoj volatilnosti, zaostajalo u pepelu. Yoo et al. (2002) su ispitivali emisije iz 14 malih insineratora i 4 mala kotla i istakli da su volatilniji metali, kao što Cd, Pb i Zn, bili u većoj meri zastupljeni u suspendovanim česticama u dimnom gasu, nego u pepelu. Kuo et al. (2007) su ispitivali raspodelu metala Cr, Cu, Fe, Cd, Al, Zn i Pb između pepela i letećeg pepela u jednom velikom insineratoru komunalnog otpada, i istakli da se Cd primarno nalazio u letećem pepelu, dok su ostali metali uglavnom bili koncentrisani u pepelu. Zhang et al. (2008) su analizirali koncentracije teških metala u pepelu i APC reziduama u dva velika inseneratora komunalnog čvrstog otpada u Šangaju. Autori su zaključili da se tokom insineracije najveći deo Hg i Cd

prelazi APC rezidue procesima evaporacije/kondenzacije/adsorpcije, da je sadržaj Hg i Cd u APC reziduama bio negativno korelisan sa veličinom čestica rezidua i da je sadržaj Hg i Cd bio znatno veći u poređenju sa pepelom (40 i 10 puta veći, respektivno); koncentracije Pb i Zn su bile relativno veće (dva do četiri puta) u APC reziduama nego u pepelu. Font et al. (2015) su merili koncentracije metala emitovanih iz šest insineratora komunalnog otpada u Engleskoj i sortirali emisione koncentracije (prema vrednosti medijane): $Pb > Cr > Ni > Mn > Cu > Cd > As > V$, poredili izmerene koncentracije sa medijanama ruralnih background koncentracija i zaključili da emisije iz MWIs sadrže veće količine Cr (41×10^3 puta veće nego ruralne koncentracije), Cd (22×10^3 puta veće), Ni (13×10^3), Pb (5×10^3) i Cu (3×10^3).

Sa druge strane, pokazalo se da tokom procesa niskotemperaturnog sagorevanja čvrstog komunalnog otpada na otvorenom, Cr ima niži nivo volatilizacije (manji od 10%) i zaostaje u pepelu, dok su As i Pb imali umeren nivo volatilizacije (od oko 50% i 30%, respektivno) (US EPA, 2001), dok je za volatilne elemente, kao što su Hg i Cd, približno 80% i 65% od ukupne količine bilo oslobođeno u atmosferu sa dimom i letećim pepelom, respektivno (Wang et al., 2017). Rezultati prikazani u radu Wang et al. (2017) su pokazali da su procenjene emisije devet tipičnih toksičnih teških metala emitovanih sagorevanjem komunalnog čvrstog otpada na otvorenom u 2013. godini u Kini iznosile: 21,25 t za Hg, 131,52 t za As, 97,12 t za Pb, 10,12 t za Cd, 50,58 t za Cr, 81,95 t za Se, 382,42 t za Cu, 1790,70 t za Zn i 43,50 t za Ni. Isti autori su izračunali procentualni udeo doprinosa emisija devet ispitivanih metala emitovanih sagorevanjem komunalnog čvrstog otpada na otvorenom koji su varirali od 0,64% do 7,43%, sa prosečnom vrednošću od 2,92%, objašnjavajući da se tako nizak udeo doprinosa emisiji može povezati sa relativno nižim sadržajem toksičnih metala u komunalnom čvrstom otpadu u poređenju sa ugljem i ostalim gorivima, i nižim nivoom volatilizacije metala, pri niskim temperaturama spaljivanja na otvorenom, posebno za Cr i Pb.

1.9. Raspodela elemenata u tragovima u česticama atmosferskog aerosola

Elementi u tragovima su nađeni u gotovo svim frakcijama atmosferskog aerosola (Allen et al., 2001) i između čestica različitih aerodinamičkih prečnika elementi nisu uniformno distribuirani. Specifičan sastav čestica i asocijacije elemenata nose informaciju o njihovom načinu nastanka i izvorima emisija. Uočeno je da se oni

elementi koji potiču iz antropogenih izvora mnogo lakše akumuliraju u finim česticama, od elemenata koji potiču od materijala Zemljine kore (Kong et al., 2011). Poznavanje raspodele veličina elemenata u tragovima vezanih u atmosferskim česticama je od ključnog značaja u identifikaciji njihovih izvora, u proceni njihovog vremena života u atmosferi, kao i razumevanju njihovog uticaja na zdravlje pri inhalaciji (Ntziachristos et al., 2007). Koncentracija i raspodela po veličinama elemenata u tragovima u česticama atmosferskog aerosola određena je prirodom emisija u atmosferu, kao i stepenom mokre i suve depozicije, procesa koji se odigravaju unutar oblaka, razmene vazduha između graničnog sloja i slobodne troposfere i hemijskih transformacija koje se dešavaju atmosferskim česticama (Allen et al., 2001).

U poslednjih nekoliko godina sprovedene su brojne studije o raspodeli elemenata u česticama ambijentalnog aerosola. Na primer, na osnovu ispitivanja raspodele elemenata u tragovima u aerosolnim česticama različitih veličina u Pekingu (Li et al., 2012b), elementi su podeljeni u tri grupe: 1) elementi (Al, Fe, Ca, Mg i Ba) koji su uglavnom bili koncentrisani u grubom modu sa minornom zastupljenošću ovih elemenata u česticama finog moda, 2) elementi (K, Cr, Mn, Ni, As i Sb) koji su imali tipičnu bimodalnu raspodelu sa maksimumima u akumulacionom modu (0,43-1,1 μm) i grubom modu, 3) elementi (Zn, Cu, Pb i Cd) koji su takođe imali bimodalnu raspodelu sa većim pikom u opsegu veličina čestica finog moda i manjim pikom u grubom modu. Lyu et al. (2017.) su ispitivali sadržaj teških metala u aerosolnim česticama razdvojenim prema veličinama na urbanoj lokaciji i masena raspodela veličina je pokazala da su Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Tl i Pb imali izražen pik u finom modu, Al, Ti, Fe, Sr, Cr, Co, Ni, Mo i U imali izražen pik u grubom modu i Be, Na, Mg, Ca, Ba, Th, V, Mn, Sn, Sb, i K imali bimodalnu raspodelu sa dominantnim pikom u finom modu i manjim pikom u grubom modu. Za polururalno područje u blizini Venecije, se pokazalo da su K, V i Mn bili uglavnom zastupljeni u submikrometarskom opsegu veličina čestica, Ti, Ni, Cu i Ca su bili koncentrisani u intermedijarnom modu (opsega 1-4 μm), dok su Na, Mg, Al i Cr pokazali jasnu bimodalnu raspodelu (Masiol et al., 2015). Ispitivanja suspendovanih čestica u okolini Raleigh autoputa (severna Karolina, USA) su pokazala da se deset od jedanest metala sa EPA liste toksičnih kontaminanata vazduha (Mn, Cr, Sb, Ni, Pb, As, Co, Cd, Se i Be) nalazilo u svakoj ispitivanoj frakciji PM čestica (PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$, $\text{PM}_{0,1}$), ali su najobilnije bili prisutni u frakciji $\text{PM}_{0,1}$ (Hays et al., 2011). Tan et al. (2016) su

ispitujući raspodelu veličina elemenata u aerosolnim česticama u Pekingu, elemente podelili u četiri glavne grupe: 1) elementi koji su bili zastupljeni u akumulacionom modu ($< 1 \mu\text{m}$), Ge, Se, Ag, Sn, Sb, Cs, Hg, Ti i Pb, 2) elementi K, Cr, Mn, Cu, Zn, As, Mo i Cd koji su bili zastupljeni u akumulacionom modu, ali i u česticama u opsegu veličina 1-2 μm , 3) Na, V, Co, Ni i Ga koji su bili distribuirani između finog, intermedijarnog i grubog moda, 4) elementi koji su se uglavnom nalazili u česticama grubog moda (Al, Mg, Si, Ca, Sc, Tl, Fe, Sr, Zr i Ba). Izmerene raspodele elemenata u aerosolnim česticama različitih veličina jesu rezultat kombinacije različitih procesa, uključujući lokalne antropogene i prirodne izvore, transporta na velike udaljenosti, resuspenzije i zavise od meteoroloških uslova, od kojih brzina i smer vetra mogu imati najveći značaj (Turšić et al., 2008).

1.10. Receptorsko modelovanje

Receptorsko modelovanje predstavlja jedan od najčešće korišćenih alata za identifikovanje i kvantifikovanje doprinosa individualnih izvora emisija ambijentalnim koncentracijama suspendovanih čestica u atmosferi (Querol et al., 2007).

Receptor modeli se zasnivaju na merenju masenih koncentracija i korišćenju odgovarajućih bilansa masa, pri čemu je moguće izračunati doprinos nekoliko izvora koncentraciji čestica u atmosferi na posmatranoj lokaciji poznavanjem sastava čestica emitovanih iz izvora i sastava čestica sakupljenih na receptoru (Seinfeld and Pandis, 1998). Predpostavimo da u datoj oblasti postoji m izvora koji emituju n vrsta i sa a_{ij} obeležimo deo hemijske vrste i u čestičnoj emisiji iz izvora j . Neka c_i predstavlja koncentraciju (u $\mu\text{g m}^{-3}$) elementa i ($i = 1, 2, \dots, n$) na određenom receptoru, dok je f_{ij} frakcija koja predstavlja bilo kakvu promenu sastava izvora a_{ij} usled atmosferskih procesa (npr. taloženja pod dejstvom gravitacije) koji se odigravaju između izvora i receptora. Tada $f_{ij}a_{ij}$ predstavlja frakciju vrste i u čestičnoj koncentraciji emitovanoj iz izvora j izmerenoj na mestu receptora. Ako sa s_j označimo ukupni doprinos (u $\mu\text{g m}^{-3}$) čestica iz izvora j koncentraciji čestica na receptoru, koncentraciju elementa i na mestu receptora možemo prikazati kao:

$$c_i = \sum_{j=1}^m f_{ij}a_{ij}s_j, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1)$$

Obično se za f_{ij} pretpostavlja da je jednako jedinici, iz čega sledi da se potpis izvora a_{ij} ne menja procesima koji se dešavaju tokom atmosferskog transporta između izvora i receptorskog mesta (kao npr. reakcijama, uklanjanjem, itd). U ovom slučaju c_i se može definisati kao:

$$c_i = \sum_{j=1}^m a_{ij} s_j, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2)$$

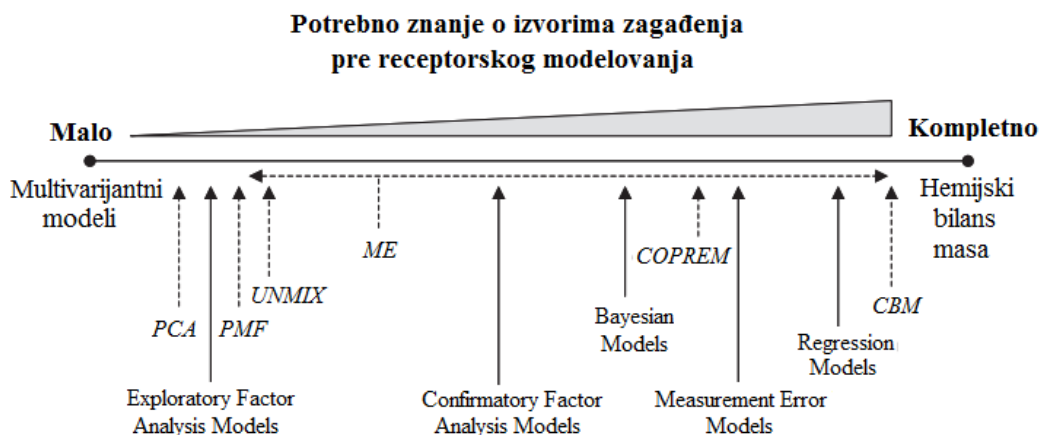
Na taj način koncentracija svakog hemijskog elementa na receptoru postaje linearna kombinacija doprinosa svakog izvora čestičnom materijalu izmerenom na mestu receptora. Poznat hemijski sastav ambijentalnog uzorka, c_i , i emisioni potpis izvora, a_{ij} , (2) može omogućiti izračunavanje doprinosa izvora s_j .

Ako postoji k ambijentalnih uzoraka aerosola, neka tada c_{ik} bude koncentracija elementa i u uzorku k . Doprinosi izvora će biti različiti za različite periode uzorkovanja zavisno od pravca duvanja vetra, jačine emisionog izvora, itd. Jednačina (2) onda može biti napisana u opštijoj formi:

$$c_{ik} = \sum_{j=1}^m a_{ij} s_{jk}, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3)$$

pri čemu je s_{jk} koncentracija (u $\mu\text{g m}^{-3}$) materijala iz izvora j sakupljenog u uzorku k . Brojni pristupi zasnovani na jednačini (3) su razvijeni u cilju razumevanja veze izvor-receptor za nereaktivne vrste nošene vazduhom (Seinfeld and Pandis, 1998).

Na slici 3. prikazan je pregled širokog spektra statističkih modela i pristupa modelovanju. Potreban stepen poznavanja izvora zagađenja pre primene receptor modela je jedna od osnovnih razlika između modela. Dva glavna ekstrema među receptor modelima su: hemijski bilans masa (*Chemical Mass Balance – CMB*) i multivarijantni modeli. CMB je najčešće korišćena metoda među onima koje zahtevaju vrlo detaljno, kvantitativno poznavanje izvora i emisionih profila, dok su PCA (*Principal Component Analysis – PCA*) i PMF (*Positive Matrix Factorization - PMF*) najčešće korišćeni modeli koji zahtevaju kvalitativno poznavanje izvora prisutnih u posmatranoj oblasti.



Slika 3. Pristupi za procenu doprinosa izvora zagađenja koristeći receptor modele. Posebni modeli su prikazani kurzivom i označeni isprekidanim strelicama. Prilagođeno prema: Viana et al., 2008.

1.10.1. Faktorska analiza – Analiza glavnih komponenata

Ukoliko je priroda glavnih izvora koji utiču na receptorsko mesto nepoznata, tada se statističke metode faktorske analize mogu kombinovati sa ambijentalnim merenjima u cilju procene sastava izvora. Ako je na posmatranom receptorskom mestu sakupljeno nekoliko uzoraka ambijentalnog aerosola, u kojima je analiziran sadržaj nekoliko elemenata, dobijeni rezultati će verovatno sadržati informacije o karakteristikama izvora koji utiču na receptor. Analiza glavnih komponenata (PCA) predstavlja jednu od metoda faktorske analize koja se koristi za otkrivanje skrivenih informacija o izvorima iz bogate baze ambijentalnih merenja (Seinfeld and Pandis, 1998).

Neka je sakupljeno k uzoraka u kojima je analiziran sadržaj n aerosolnih vrsta. Izmerene koncentracije aerosolnih vrsta se koriste za izračunavanje koeficijenata korelacije. Ako su elementi a i b dve analizirane vrste, sa koncentracijama $(c_{a,1}, c_{a,2}, \dots, c_{a,k})$ i $(c_{b,1}, c_{b,2}, \dots, c_{b,k})$, tada $c_{a,i}$ i $c_{b,i}$ označavaju koncentracije elemenata a i b u i -tom uzorku. Srednje vrednosti koncentracija a i b će biti:

$$\bar{c}_a = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k c_{a,i} \quad \bar{c}_b = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k c_{b,i} \quad (4)$$

Koeficijent korelacije između elemenata b i a - $r_{b,a}$ se definiše kao:

$$r_{b,a} = \frac{\sum_{i=1}^k (c_{a,i} - \bar{c}_a)(c_{b,i} - \bar{c}_b)}{\left[\sum_{i=1}^k (c_{a,i} - \bar{c}_a)^2 \right]^{1/2} \left[\sum_{i=1}^k (c_{b,i} - \bar{c}_b)^2 \right]^{1/2}} \quad (5)$$

i predstavlja meru međusobne povezanosti između koncentracija b i a . Ako su σ_a i σ_b standardne devijacije odgovarajućih uzoraka, koeficijent korelacije sa tada definiše kao:

$$r_{b,a} = \frac{1}{k-1} \sum_{i=1}^k \frac{(c_{a,i} - \bar{c}_a)}{\sigma_a} \frac{(c_{b,i} - \bar{c}_b)}{\sigma_b} \quad (6)$$

Ukoliko je $r_{b,a} = 0$ tada su skupovi podataka potpuno nepovezani. Ako su dve promenljive međusobno veoma povezane (pozitivno ili negativno), one imaju visok koeficijent korelacije (pozitivan ili negativan). Međutim, visok koeficijent korelacije ne podrazumeva nužno vezu uzrok-posledica. Promenljive mogu biti međusobno povezane na indirektan način putem zajedničkog uzroka, pa tako npr. pretpostavimo da su za dati receptor koncentracije elemenata b i a visoko korelisane, odakle bi se mogao izvući zaključak da oni potiču iz istog izvora. Međutim, uočena povezanost takođe može biti rezultat činjenice da se izvor elementa b nalazi odmah pored izvora elementa a i zavisno od pravca vetra njihove koncentracije na receptorskom mestu variraju proporcionalno jedna drugoj (Seifeld and Pandis, 1998).

Koeficijent korelacije može biti izračunat za svaki par elemenata i korelaciona matrica ($n \times n$) se može formirati. Nastala matrica će biti simetrična, a elementi na dijagonali će biti jednaki 1.

$$r_{b,a} = r_{a,b} \quad r_{b,b} = r_{a,a} = 1 \quad (7)$$

Korelaciona matrica predstavlja osnovu analize glavnih komponenta (PCA). Neka su $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ svojstvene vrednosti i e_1, e_2, \dots, e_n odgovarajući svojstveni vektori. Svaki svojstveni vektor odgovara određenom sastavu aerosola koji utiče na receptor, pri čemu svaki uzorak aerosola sakupljen na receptorskom mestu može biti predstavljen kao linearna kombinacija ovih svojstvenih vektora. Odgovarajuće svojstvene vrednosti mogu se posmatrati kao mera važnosti svakog svojstvenog vektora za receptor.

Svojstveni vektori koji odgovaraju svojstvenim vrednostima koje su bliske nuli se zanemaruju, dok se svojstveni vektori koji odgovaraju svojstvenim vrednostima koje su veće od 1 zadržavaju.

Dobijeni svojstveni vektori se rotiraju u prostoru tako da se maksimizira broj vrednosti koje su bliske jedinici. Ova rotacija poznata je kao *varimax* rotacija. Na taj način dobijeni, krajnji svojstveni vektori obično predstavljaju „otisak prsta“ emisionog izvora zasnovan na hemijskim vrstama sa kojima je izvor tesno povezan (Seinfeld and Pandis, 1998).

Glavne pretpostavke PCA modelovanja su (Seinfeld and Pandis, 1998.):

- sastav izvora emisije je konstantan,
- hemijske vrste korišćene u PCA ne interaguju međusobno i njihove koncentracije su linearno zbrojive,
- greške merenja su slučajne i nekorelisane,
- varijacije izmerenih koncentracija od uzorka do uzorka rezultat su promena doprinosa izvora i nisu posledica nesigurnosti merenja ili posledica promena u sastavu izvora,
- efekti procesa koji utiču na sve izvore jednako (npr. atmosferska disperzija) je mnogo manji od efekata procesa koji utiču na pojedinačne izvore (npr. pravac duvanja vetra, promene emisionih vrednosti,...),
- postoji mnogo više uzoraka u odnosu na tipove izvora za statistički značajnu kalkulaciju, i
- rotacija sopstvenih vektora (ako se koristi) ima fizičkog smisla.

1.10.2. Positive Matrix Factorization (PMF)

Identifikacija emisionih izvora i kvantifikacija njihovih doprinosa ambijentalnim koncentracijama polutanata predstavlja glavni fokus istraživanja kvaliteta vazduha (Gugamsetty et al., 2012). Široko korišćen receptor model u ispitivanju aerosola u cilju dobijanja informacija o izvorima emisija koji utiču na posmatranu oblast je PMF.

Neka je na posmatranom receptorskom mestu sakupljeno n uzoraka atmosferskog aerosola u kojima je analizirano m hemijskih vrsta. Dobijeni podaci za m analiziranih hemijskih vrsta iz n uzoraka mogu se prikazati u obliku $n \times m$ matrice podataka, pri čemu se indeks i koristi za uzorke ($i=1, \dots, n$) i indeks j koristi za hemijske vrste ($j=1, \dots, m$) (Bernardoni, 2010):

$$X = \begin{bmatrix} X_{11} & X_{21} & \dots & X_{1m} \\ X_{21} & X_{22} & \dots & X_{2m} \\ \dots & \dots & X_{ij} & \dots \\ X_{n1} & X_{n2} & \dots & X_{nm} \end{bmatrix}$$

U prikazanoj matrici svako X_{ij} predstavlja koncentraciju j -te hemijske vrste izmerene na receptoru u i -tom uzorku atmosferskog aerosola.

Matrica podataka X u PMF-u može biti razložena na dve matrice G ($n \times p$) i F ($p \times m$), i rezidualnu komponentu E , pri čemu p predstavlja broj izdvojenih faktora:

$$X = GF + E \quad (8)$$

U navedenom izrazu G predstavlja matricu doprinosa svakog od p izvora, dok F predstavlja matricu profila izvora. Izraz (8) može se prikazati u obliku:

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (9)$$

gde indeks k označava jedan od p identifikovanih izvora, g_{ik} predstavlja doprinos izvora k uzorku atmosferskog aerosola i , i f_{kj} predstavlja doprinos hemijske vrste j iz izvora k . e_{ij} predstavlja razliku između koncentracije x_{ij} izmerene na receptoru i koncentracije y_{ij} rekonstruisane modelom:

$$e_{ij} = x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} = x_{ij} - y_{ij} \quad (10)$$

PMF daje rešenje jednačine (9) minimiziranjem funkcije cilja Q (Belis et al., 2013):

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}} \right)^2 \rightarrow Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{u_{ij}} \right)^2 \quad (11)$$

gde e_{ij} predstavlja grešku PMF modela za j -tu vrstu izmerenu u i -tom uzorku (tj. razliku između izmerene i rekonstruisane koncentracije), a u_{ij} predstavlja nesigurnost eksterimentalno dobijenih podataka x_{ij} . PMF koristi metodu najmanjih kvadrata za rešavanje problema faktorske analize uz integraciju nenegativnih ograničenja ($f_{kj} \geq 0$ i $g_{ik} \geq 0$) u proces optimizacije, pri čemu se rešenje jednačine (11) dobija korišćenjem iterativnog algoritma minimizacije (Han et al., 2006). Funkcija Q predstavlja ocenu uspešnosti fitovanja podataka i ključni je parameter koji ukazuje na validnost modela. U programu EPA PMF (verzija 5.0) postoje dva osnovna prikaza ovog parametra: Q_{true} i Q_{robust} . Prva vrednost se izračunava uključujući sve podatke, dok druga isključuje one podatke koje model ne može da fituje i razlika između Q_{true} i Q_{robust} predstavlja meru uticaja podataka sa visokim skaliranim ostacima (reziduama) (Norris et al., 2014).

Rešenje dobijeno primenom PMF modela zavisi od procene nesigurnosti vrednosti podataka korišćenih u PMF analizi. Većinu podataka čine vrednosti koje su eksperimentalno određene x_{ij} i njihova nesigurnost je poznata. Međutim, postoje uzorci u kojima je neka hemijska vrsta prisutna u koncentraciji koja se nalazi ispod granice detekcije metode, kao i uzorci u kojima vrednost koncentracije nije određena - nedostajuće vrednosti. Među ovim tipovima podataka postoji kvalitativna razlika. Za uzorke u kojima je hemijska vrsta prisutna u koncentraciji koja se nalazi ispod granice detekcije metode, zna se da je ta vrednost mala, ali tačna koncentracija nije poznata, dok u slučaju kada koncentracija ne može biti određena (nedostajući podaci), vrednost je potpuno nepoznata (Hopke, 2000). Da bi se izbeglo odbacivanje ovih podataka (ulazna matrica ne sme da sadrži polja bez vrednosti), PMF je u stanju da obradi nedostajuće i vrednosti ispod granice detekcije pomoću procene vrednosti podataka i sa njima vezanih procenjenih grešaka (Comero et al., 2009). Brown et al. (2015) ističu da nedostajući podaci uključeni u PMF analizu moraju biti tretirani na odgovarajući način, tako da ne utiču na rešenje, te se iz tog razloga umesto nedostajuće vrednosti koristi medijana koncentracija date vrste, sa pridruženom nesigurnošću koja odgovara četvorostruko

vrednosti medijane. Vrednosti koncentracija koje su ispod granice detekcije (*detection limit* - DL) se menjaju sa vrednošću DL/2, a njihova nesigurnost iznosi 5/6×DL; dok se za vrednosti koncentracija iznad DL, nesigurnost izračunava korišćenjem formule:

$$Nesigurnost = \sqrt{(error\ fraction \times koncentracija)^2 + (0,5 \times DL)^2} \quad (12)$$

pri čemu vrednost *error fraction* iznosi 0,1 (Jeong et al., 2017).

Još jedan važan aspekt ponderisanja podataka predstavlja postupanje sa ekstremnim vrednostima, jer podaci dobijeni ispitivanjem različitih segmenata životne sredine najčešće imaju iskrivljenu pozitivnu raspodelu. Takve visoke vrednosti (mogu postojati ekstremne vrednosti u distribuciji, kao i prave netipične vrednosti (*outliers*)) će imati značajan uticaj na rešenje (Hopke, 2000). Generalno taj uticaj dovodi do „iskrivljenog“ rešenja i stoga PMF omogućava korišćenje takozvanog robustnog moda, gde se uticaj „*outlier-a*“ redukuje. Robustna faktorizacija zasnovana na Huber-ovoj funkciji uticaja je tehnika iterativnog ponderisanja pojedinačnih vrednosti podataka (Hopke, 2000). Ovo se postiže uvođenjem filter funkcije h_{ij} u jednačinu (11) (Hien et al., 2004):

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{h_{ij}s_{ij}} \right)^2 \quad (13)$$

gde je

$$h_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{ako je } |e_{ij}/s_{ij}| \leq \alpha \\ |e_{ij}/s_{ij}|/\alpha & \text{u suprotnom} \end{cases} \quad (14)$$

Parametar α se naziva „*outlier*” granično rastojanje i uobičajeno se bira vrednost $\alpha = 4,0$ (Hien et al., 2004; Han et al., 2006), pa se vrednosti podataka koji se nalaze na više od αs_{ij} iznad ili ispod interpolisane (fitovane) vrednosti tretiraju kao „*outlier-i*” i dobijaju smanjenu (umanjenu) težinu u PMF modelu. U EPA PMF modelu, robustni mod se uvek koristi, što automatski smanjuje uticaj opservacija koje imaju skalirane rezidualne veće od 4 (Brown et al., 2015).

Dodatno, program EPA PMF (verzija 5.0) omogućava korisniku da izvrši kategorizaciju kvaliteta podataka, kategorišući vrste kao „*Strong*”, „*Weak*” ili „*Bad*” na osnovu

izračunate vrednosti odnosa signal/šum (*signal/noise* - S/N) za svaku hemijsku vrstu (Samek et al., 2017). Prema Norris et al. (2014) vrsta se kategoriše kao „*Strong*” ukoliko je vrednost S/N jednaka 1 ili veća od 1, što znači da se vrednosti nesigurnosti podataka koriste u modelu bez dalje izmene (Vossler et al., 2016). Vrsta se kategoriše kao „*Weak*”, ukoliko je vrednost S/N veća od 0,5, a manja od 1, pri čemu se vrednost date nesigurnosti utrostručuje (Vossler et al., 2016), dok se vrste sa vrednostima S/N 0,5 i ispod 0,5 kategorišu kao „*Bad*” i isključuju iz dalje analize.

Program EPA PMF (verzija 5.0) poseduje tri procedure koje omogućavaju procenu greške (*error estimation* - EE) modela za identifikovanje optimalnog faktorskog rešenja (Liu et al., 2017).

Osnovna EE procedura je *bootstrap* (BS), koja kao rezultat daje interval koji uključuje efekte slučajnih grešaka i delimično uključuje efekte rotacione nejednoznačnosti. BS analiza ukazuje na stabilnost rešenja za određeni broj faktora. Svaki BS faktor se povezuje (mapira) sa faktorom iz osnovnog (početnog) rešenja, poređenjem doprinosa faktora u onim uzorcima uključenim u reuzorkovan set podataka, i kada se najviša korelacija pronade i veća je ili jednaka graničnoj vrednosti, faktor BS se pripisuje osnovnom faktoru. Ukoliko je mapirano preko 80% faktora to ukazuje da BS nesigurnost može biti interpretirana i da broj faktora može biti odgovarajući (Norris et al., 2014). Ako nije pronađena korelaciona vrednost iznad granične vrednosti, ovaj faktor se tretira kao „nemapiran” („*unmapped*”).

Zatim postoji *displacement analysis* (DISP) koja uključuje efekte rotacione nejednoznačnosti. DISP analiza je mnogo osetljivija na promenu nesigurnosti podataka, tako da se njen interval značajno povećava sa povećanjem nesigurnosti podataka. Sa DISP-om, svaka fitovana frakciona koncentracija određene vrste u osnovnom PMF rešenju se pomera na unapred određenu vrednost povećanjem vrednosti funkcije Q na Q_{max} . Potom se vrši ispitivanje rotacione nejednoznačnosti koje obezbeđuje robustan interval za gotovo sve skupove podataka. Za analizu DISP rezultata akcenat je na broju izmena (*swaps*) na najnižoj vrednosti Q_{max} , kao i na procentualnoj promeni funkcije Q (% dQ). Do izmena dolazi, ako se faktori toliko menjaju da zamene identitete i to je indikator „nedovoljno dobro definisanih rešenja” („*not-well-defined solutions*” - NWD)

(Paareto et al., 2014). Rezultati DISP analize ukazuju da je rešenje stabilno, ukoliko izmene nisu prisutne (Noris et al., 2014).

Takođe postoji i *bootstrapping with displacement analysis* (BS-DISP) koja uključuje i efekte slučajnih grešaka i rotacione nejednoznačnosti. Rezultati BS-DISP su robusniji u poređenju sa DISP analizom, pošto DISP faza u okviru BS-DISP ne vrši pomeranje toliko snažno kao DISP. BS-DISP kombinuje robusnost BS metode, kada su u pitanju greške u skupu podataka i snage metode DISP u rešavanju problema rotacione nejednoznačnosti. Kombinacijom BS i DISP metoda, svaki reuzorkovani skup podataka se razlaže u matrice profila i doprinosa, a zatim se fitovani elementi u f zamenjuju (pomeraju). Svi podaci iz procesa reuzorkovanja, razlaganja i pomeranja se zatim sumiraju da bi se dobila procena nesigurnosti dobijenog rešenja. Prema Noris et al. (2014) preporuka je da kod ocene BS-DISP rezultata koristi 100 BS *run*-ova.

2. Eksperimentalni deo

Ovaj rad obuhvata istraživanje zagađenosti vazduha jedne lokacije aerosolnim česticama u opsegu veličina od 0,0085 μm do 16 μm , određivanja sadržaja elemenata u frakcijama čestica veličina od 0,27 μm do 16 μm i procenu doprinosa glavnih izvora emisija čestica u vazduh. Uzimanje uzoraka atmosferskog aerosola se odvijalo u jednakim vremenskim intervalima, svaki šesti dan na mernoj stanici Beograd - Zeleno brdo (44° 47' 11" severno, 20° 31' 18" istočno), slika 4.



Slika 4. Položaj merne stanice (izvor: Google mape, <https://www.google.rs/maps>, pristupljeno: 10.3.2018.)

Uzorci atmosferskog aerosola su sakupljeni svaki šesti dan, prema meteorološkom vremenu (od 8 časova ujutro prvog dana do 8 časova ujutro trećeg dana) i predstavljaju 48 časovne srednje vrednosti.

Osnovna baza podataka iz mernog perioda mart 2012. godine - decembar 2013. godine se sastoji od 101 seta uzoraka i sadrži rezultate masenih koncentracija aerosolnih čestica razdvojenih na jedanaest frakcija veličina (ukupno 1111 pojedinačnih uzoraka) i masenih koncentracija 25 elementa (Al, Ag, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Ti, Tl, V i Zn) u aerosolnim česticama veličina od 0,27 μm do 16 μm (ukupno 606 pojedinačnih uzoraka). Uzorkovanje je vršeno u svim meteorološkim uslovima, a za svaki set uzoraka dati su podaci o meteorološkim parametrima (vazдушnom pritisku, temperaturi vazduha, relativnoj vlažnosti, brzini vetra, insolaciji, oblačnosti i visini padavina) (Prilog 1).

2.1. Opis mernog mesta

Beograd je glavni grad Republike Srbije sa oko 2 miliona stanovnika. Nalazi se na 117 m nadmorske visine (nadmorska visina gradskog jezgra) i na koordinatama 44°49'14" severno i 20°27'44" istočno. Ukupan broj registrovanih vozila u Beogradu je oko 500 000. Većinu čine putnički automobili, čija je prosečna starost veća od 15 godina (Aničić et al., 2009). Za sistem daljinskog grejanja grada Beograda, toplotna energija se proizvodi u 58 toplotnih izvora ukupnog kapaciteta 2 917 MW, koji uglavnom koriste prirodni gas ili mazut (JKP Beogradske elektrane). Za grejanje u domaćinstvima koriste se fosilna goriva i biomasa.

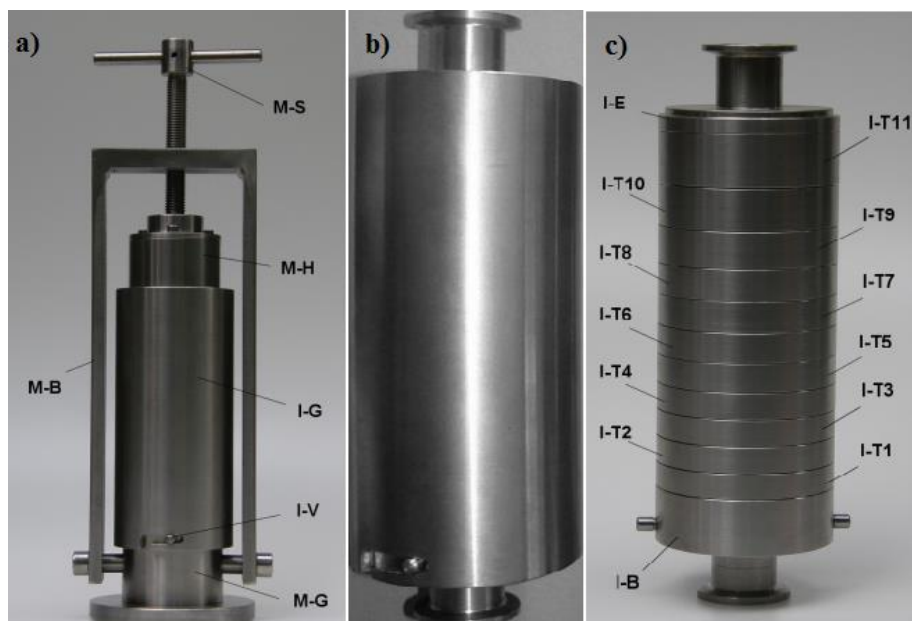
Merna stanica Beograd - Zeleno brdo je deo državne mreže mernih stanica za automatski monitoring kvaliteta vazduha Republike Srbije od 2008. godine. Ova merna stanica je klasifikovana kao pozadinska (*background*) stanica koja se nalazi u suburbanjoj zoni, na oko 5 kilometara u pravcu istok-jugoistok od centra Beograda. Nalazi se na 240 m nadmorske visine (na koordinatama 44°47'11" severno i 20°31'18" istočno) i predstavlja najvišu tačku u naselju Beograd, na njegovom istočnom rubu. Njegov južni deo čini ruralno područje, a severozapadni deo čini urbano područje Beograda. Područjem dominiraju pojedinačne porodične kuće i niska stambena gradnja. U neposrednoj okolini lokacije nema industrijskih aktivnosti.

2.2. Klimatske karakteristike regiona receptora

Beograd se nalazi u oblasti umereno kontinentalne klime, sa prosečnom godišnjom temperaturom od 11,7°C. Najhladniji mesec je januar (prosečna temperatura 0,1°C), dok je najtopliji mesec jul (prosečna temperatura 22,1°C). Prosečna količina padavina iznosi 669,5mm, sa najvećom količinom padavina u maju i junu. Prosečno trajanje sijanja sunca je 2096 sati. Srednja relativna vlažnost vazduha u Beogradu iznosi 69,5%, dok je srednji atmosferski pritisak 1001mb (<http://www.beograd.rs>, pristupljeno: 9.11.2018.) Preovlađujući vetar je sever-severozapadni, ali karakterističan je i vetar Košava, jugoistočni – istok jugoistočni vetar koji duva sa godišnjom učestanošću od 26% i prosečnom brzinom od 4 m s⁻¹ (Rajšić et al., 2004). Košava obično duva u kontinuitetu od dva ili tri dana (Unkašević, 1999) i dominantan je tokom hladnijeg dela godine.

2.3. Uređaj za uzorkovanje čestica atmosferskog aerosola

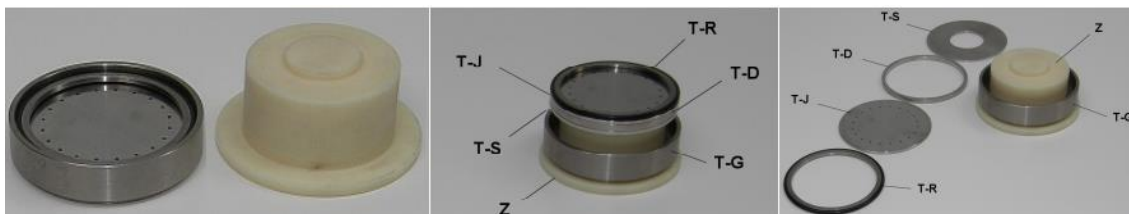
Za uzorkovanje čestica atmosferskog aerosola u ovom istraživanju korišćen je kaskadni impaktor niskog pritiska Prof. Dr. Bernera – LPI 25/0,0085/2. Ovaj impaktor je dizajniran za uzorkovanje čestica ambijentalnog i industrijskog aerosola, a posebna karakteristika mu je širok merni opseg veličina čestica od 0,008 do 16 μm , pri primeni niskog pritiska, tako da celokupna raspodela čestica po veličinama može biti izmerena jednim uređajem. Faze na kojima se prikupljaju grube čestice rade na atmosferskom pritisku, što zajedno sa primenom sitno izbrušenih okruglih mlaznica, omogućava održavanje relativno niske brzine protoka, u cilju smanjenja gubitaka čestica. Postepenim smanjenjem radnog pritiska na fazama omogućeno je taloženje najsitnijih čestica. Za prikupljanje aerosola mogu se koristiti izuzetno tanke folije, pri čemu se vrsta materijala bira zavisno od analitičkih zahteva. Tako npr. korišćenje aluminijumskih folija čija je debljina 10 μm omogućava preciznost merenja težine sakupljenog aerosola od 1 μg (<https://www.isap.com>, pristupljeno: 14.11.2011.).



Slika 5. a) Uređaj za montiranje (presa): osnovna ploča poluge (M-G), okvir (M-B), zavrtnanj kompresije (M-S), matica (M-H), omotač impaktora (J-G), brava (I-V), b) impaktor sa omotačem spreman za upotrebu, c) niz faza impaktora, baza impaktora sa ispusnom ivicom i koordinantnom prskalicom (I-B), ulazni stalak impaktora (I-E), stalci impaktora (I-T1 do I-T11) (<https://www.isap.com>, pristupljeno: 14.11.2011.).

Na slici 5.a) prikazan je uređaj za montiranje (presa), a na slici 5.b) prikazan je impaktor sa omotačem koji spreman za upotrebu. Nakon uzorkovanja suspendovanih čestica na terenu, impaktor sa omotačem donosi se u laboratoriju i nakon uklanjanja omotača, niz faza postaje dostupan za dalje rukovanje (slika 5.c).

Prva faza sa najmanjim prečnikom proreza (I-T1) nalazi se na osnovi impaktora (I-B) na poluzi, dok drugi stalci (I-T2 do I-T11) koji su prikazani na slici 5.c) prate redosled brojeva i nalaze se jedan na drugom. Poslednji deo je unutrašnji otvor koji je takođe i prskalica na ulaznoj fazi. Niz faza se lako može razmontirati skidanjem stalaka i njihovim odvajanjem. Za rasklapanje svake faze koristi se okrugli blok adekvatnog prečnika (Z). Na slici 6. prikazano je rasklapanje faze pomoću bloka (Z). (<https://www.isap.com>, pristupljeno: 14.11.2011.)



Slika 6. Rasklapanje faze - postolje stalka impaktora (T-G), ploča impaktora ili ploča za sakupljanje (T-S), fiksator (T-D), ploča prskalice (T-J), dihtung (T-R), blok (Z) (<https://www.isap.com>, pristupljeno: 14.11.2011.).

Kada se faze rasklapaju, mora se voditi računa o pravilnom sastavljanju različitih delova, jer svako postolje ima svoju specifičnu ploču prskalice i prsten fiksatora koji se uklapa sa postoljem. Pogrešno spajanje može dovesti do oštećenja impaktora, ali češće dovodi do nepravilnih uslova pri radu (<https://www.isap.com>, pristupljeno: 14.11.2011.).

Deo neophodan za rad impaktora niskog pritiska je i usisna pumpa. Ona se pravi za stalno opterećenje u opsegu od apsolutnog pritiska do preko 0,5 hPa. Na slici 7. je prikazana ISAP vakuum pumpa za impaktor niskog pritiska LPI 25/0,0085/2. U tabeli 10. prikazani su tehnički podaci za impaktor niskog pritiska LPI 25/0,0085/2.



Slika 7. ISAP vakuum pumpa za impaktor niskog pritiska LPI 25/0,0085/2

Tabela 10. Tehnički podaci za impaktor niskog pritiska LPI 25/0,0085/2 (<https://www.isap.com>, pristupljeno: 14.11.2011.).

Tehnički podaci	LPI 25/0,0085/2
Faze:	12 (11)
Merni opseg:	0,0085 – 16,0 μm
Aerodinamički ekvivalenti „cut” prečnika:	0,0085/0,018/0,035/0,07/0,138/0,27/0,53/1,06/ 2,09/ 4,11/8,11/16,0 μm
Podešena brzina protoka:	25 l/min
Radni temperaturni opseg impaktora:	O-rings Temp<70 [180] °C
Tip pumpe:	ISAP BU4.165DS
Maks. nizak pritisak usisne pumpe:	0,5 hPa = 0.0072 psi
Snaga usisne pumpe:	3x230/400 V / 50 Hz / approx. 4 kVA
Radni temperaturni opseg usisne pumpe:	(-10 - +40) °C

2.4. Sakupljanje uzoraka atmosferskog aerosola

Uzorci čestica atmosferskog aerosola su sakupljeni kaskadnim impaktor niskog pritiska Prof. Dr. Berner – LPI 25/0,0085/2 svaki šesti dan u cilju uključivanja svakog dana u nedelji (Đorđević et al., 2012). Uzorkivač je postavljen na visinu od 2,5 m iznad tla i zemljište prekriveno travom je izabrano za ispitivanje karakteristika sakupljenih čestica

(slika 8.). Uzorkivač je udaljen od drugih objekata u radijusu od 50m. ISAP usisna vakuum pumpa radila je pri konstantnom protoku od 25 l min^{-1} .

Sledeći opsezi veličina D_p (u μm) su mereni: $\text{PM}_{0,0085-0,018}$, $\text{PM}_{0,018-0,035}$, $\text{PM}_{0,035-0,07}$, $\text{PM}_{0,07-0,138}$, $\text{PM}_{0,138-0,27}$, $\text{PM}_{0,27-0,53}$, $\text{PM}_{0,53-1,06}$, $\text{PM}_{1,06-2,09}$, $\text{PM}_{2,09-4,11}$, $\text{PM}_{4,11-8,11}$ i $\text{PM}_{8,11-16}$. Uzorci čestica atmosferskog aerosola su sakupljeni na aluminijumskim i Tedlar (polivinil-fluorid) filterima. Aluminijumski filteri su imali masu od oko 0,09 g, dok su Tedlar filteri imali masu od oko 0,2 g. Iz tog razloga su aluminijumski filteri korišćeni za sakupljanje frakcija sitnijih čestica: $\text{PM}_{0,0085-0,018}$, $\text{PM}_{0,018-0,035}$, $\text{PM}_{0,035-0,07}$, $\text{PM}_{0,07-0,138}$ i $\text{PM}_{0,138-0,27}$, zbog malih masa depozita. Tedlar filteri su korišćeni za sakupljanje frakcija $\text{PM}_{0,27-0,53}$, $\text{PM}_{0,53-1,06}$, $\text{PM}_{1,06-2,09}$, $\text{PM}_{2,09-4,11}$, $\text{PM}_{4,11-8,11}$ i $\text{PM}_{8,11-16}$.

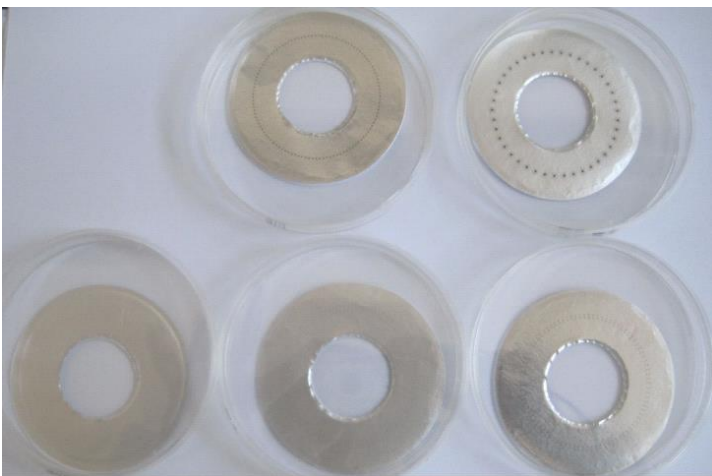


Slika 8. Merno mesto – kaskadni impaktor niskog pritiska Prof. Dr. Berner – LPI 25/0,0085/2

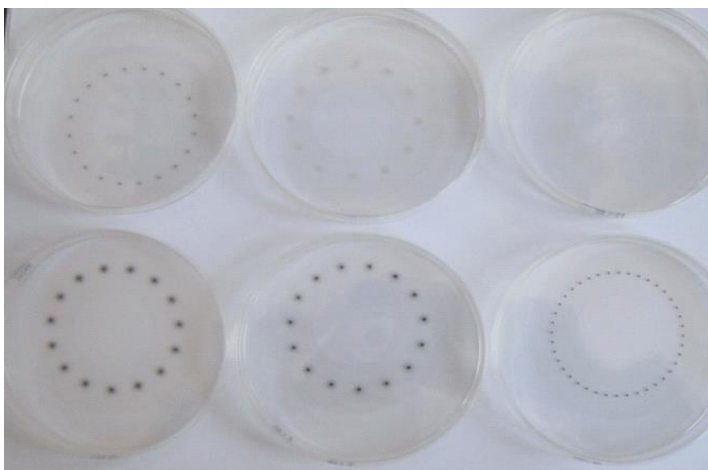


Slika 9. Postavljanje impaktora u presu radi transporta u laboratoriju

Po donošenju impaktora u laboratoriju i uklanjanja omotača vršeno je rasklapanje svake faze. Rasklapanje faza impaktora je rađeno u predhodno očišćenom prostoru, u cilju minimiziranja laboratorijske kontaminacije. Tokom vađenja filtera sa depozitima iz uzorkivača korišćena je čista teflonska pinceta. Filteri su odmah nakon vađenja iz pojedinačnih faza stavljeni u Petri šolje. Tokom svih faza rukovanja filterima (praznim ili sa depozitima) i kaskadnim impaktorom korišćene su čiste polietilenske rukavice za jednokratnu upotrebu, bez talka.



Slika 10. Aluminijski filteri sa depozitima



Slika 11. Tedlar filteri sa deponitima

Nakon čišćenja svih delova impaktora, korišćenjem teflonske pincete prazni filteri su postavljeni u svaku pojedinačnu fazu impaktora, stalci su ređani u niz, a potom je uz pomoć prese postavljan omotač impaktora. Tako pripremljen impaktor je odnošen na teren radi prikupljanja novog seta uzoraka atmosferskog aerosola. U cilju identifikacije mogućih izvora kontaminacije, slepe probe su sakupljane koristeći istu proceduru, kao i za uzorke aerosola, ali bez korišćenja pumpe (Karanasiou et al., 2007).

Sakupljeni uzorci predstavljaju usrednjene 48-h deponite sakupljene prema meteorološkom vremenu. Tokom zimskog perioda meteorološko vreme uzorkovanja je period od 8h ujutro prvog dana do 8h ujutro trećeg dana, a tokom letnjeg perioda od 9h ujutro prvog dana do 9h ujutro trećeg dana. Podaci o meteorološkim parametrima (vazдушnom pritisaku, temperaturi vazduha, relativnoj vlažnosti, brzini vetra, insolaciji, oblačnosti u desetinama i visini padavina) tokom perioda trajanja kampanje merenja za ispitivano merno mesto preuzeti su sajta Republičkog hidrometeorološkog zavoda Srbije (http://www.hidmet.gov.rs/podaci/meteo_godisnjaci/).

2.5. Merenje mase praznih i filtera sa deponitom

Mase praznih i filtera sa deponitima su merene na vagi KERN ABT 120-5DM (klase tačnosti I i preciznosti 0,01mg). Vaga i filteri su se nalazili u plastičnom boksu u atmosferi azota, temperaturi od $20 \pm 5^{\circ}\text{C}$ i vlažnosti od $45 \pm 5\%$, pre i tokom procedure merenja (Stortini et al., 2009; Đorđević et al., 2012). Interna kalibracija vage vršena je redovno, najmanje jednom na početku svake sesije merenja (Smolík et al., 2003). Svaki

pojedinačni filter je meren najmanje tri puta (Pipalatkar et al., 2012) i vrednosti dobijene merenjem su usrednjene. U cilju provere ponovljivosti postupka merenja jedan kontrolni aluminijumski i jedan kontrolni Tedlar filter su mereni tri puta tokom svake sesije merenja (Smolík et al., 2003). Filteri sa depozitima i slepe probe su nakon merenja masa čuvani na temperaturi od -20°C do sprovođenja hemijskih analiza.

2.6. Procedura rastvaranja uzoraka atmosferskog aerosola i određivanje koncentracije elemenata primenom ICP-MS

Digestija sakupljenih uzoraka čestica atmosferskog aerosola opsega veličina $\text{PM}_{0,27-0,53}$, $\text{PM}_{0,53-1,06}$, $\text{PM}_{1,06-2,09}$, $\text{PM}_{2,09-4,11}$, $\text{PM}_{4,11-8,11}$ i $\text{PM}_{8,11-16}$ je sprovedena korišćenjem Advanced Microwave Digestion System (ETHOS 1, Milestone, Italy) sa HPR-1000/10S segmentiranim rotorom i na pritisak rezistentim TMF (*tetrafluoromethoxil*) kivetama. TMF kivete u kojima je vršeno razaranje uzoraka su predhodno očišćene korišćenjem smeše sastavljene od 8 cm^3 HNO_3 (62%, UltraPure, Merck) i $0,5\text{ cm}^3$ HF (UltraPure, Merck) primenom sledećeg temperaturnog programa: od sobne temperature do 100°C za 20 min, a zatim sledi gradijentni rast temperature (5 min po koraku, $\Delta T\ 20^{\circ}\text{C}$) do 180°C , a zatim se ova vrednost održava 10 min pre hlađenja. Nakon digestije kivete su isprane 10 puta Milli-Q vodom. GenPure Pro UV/UF ($< 0,1\mu\text{S}/\text{cm}$) (Thermo Scientific) je korišćen za dobijanje Milli-Q vode.

Za potpuno razaranje depozita korišćena je polovina filtera. Filter je pažljivo isečen čistim makazama, a delovi filtera su potom korišćenjem čiste teflonske pincete prebačeni u TMF kivete. Smeša reagenasa sastavljena od 6 cm^3 HNO_3 (62%, UltraPure, Merck), 2 cm^3 H_2O_2 (30%, Sigma Aldrich) i $0,1\text{ cm}^3$ HF (UltraPure, Merck) je korišćena za razaranje depozita. Koraci procedure mikrotalasne digestije su se sastojali od početnog nagiba (20 min) od sobne temperature do 100°C , praćeno vremenskim sekvencama (5min/koraku), omogućavajući održavanje i povećanje ($\Delta t\ 20^{\circ}\text{C}$) temperature do 180°C , nakon čega je ovaj nivo održavan 10 min (Contini et al., 2012). Slepa proba reagenasa (jedna po seriji) sastavljena od iste količine reagenasa korišćenih tokom digestije uzoraka, bila je uključena u svaku seriju digestije uzoraka (Toscano et al., 2009). Nakon hlađenja do sobne temperature rastvori su korišćenjem plastičnih levaka kvantitativno preneti u plastične normalne sudove od 25ml i razblaženi Milli-Q vodom do marke. Boce od polietilena niske gustine (*low density polyethylene - LDPE*)

isprane sa rastvorom 10%-tne HNO_3 korišćene su za čuvanje tako pripremljenih rastvora.

Sav korišćeni pribor i sudovi (levkovi, normalni sudovi) pripremljeni su predhodnim potapanjem u rastvor 10%-tne HNO_3 i odležavanjem 7 dana, a potom su ispirani Milli-Q vodom 10 puta.

Masena spektrometrija sa induktivno spregnutom plazmom (*inductively coupled plasma mass spectrometry* - ICP-MS) (Thermo Scientific iCAP Qc ICP-MS (Bremen, Germany)) je korišćena za određivanje sadržaja elemenata u rastvorima uzoraka. Korišćeni sistem za uvođenje uzorka sastojao se od standardne *Peltier* hladene, kvarcne ciklonske komore za raspršivanje, *PFA* koncentričnog raspršivača (*nebulizer*) i demontažnog kvarcnog plazmenika sa 2,5 mm *ID* injektorom. Standardni Ni konusi (*sample and skimmer cones*) su korišćeni. Instrument je radio u modu jedne kolizione ćelije sa *kinetic energy discrimination* (KED), koristeći čist He kao kolizioni gas. Interna standardizacija je korišćena za korekciju efekta matriksa i promene osetljivosti tokom duge analize povezane sa depozicijom materijala oko otvora konusa. Pre merenja *Autotune* procedura je sprovedena korišćenjem rastvora TUNE B iCAP Q (1 $\mu\text{g/L}$ svakog elementa: Ba, Bi, Ce, Co, In, Li, U, Thermo Scientific, Germany) u cilju: optimizacije horizontalne i vertikalne pozicije plazmenika, optimizacije svih sočiva i podešavanja protoka gasa raspršivača. Krajni rezultat je bio maksimizacija signala i minimiziranje interferencija oksida i dvostruko naelektrisanih jona. Interni standard (5 $\mu\text{g/L}$ ^6Li , ^{45}Sc i ^{115}In , EPA Method Standard, Internal Standard Mix) je dodavan u odnosu 1:1 on-line. *Drift* uočen tokom trajanja *run*-a bio je u opsegu od 89 % do 109 %. Blank korišćen za ispiranje sistema (*rinse blank*) između standarda i uzoraka je 2% rastvor HNO_3 (UltraPure, Merck) pripremljen sa Milli-Q vodom.

Za pripremu serije standardnih rastvora korišćen je EPA Method Standard, Low Level Elements Calibration Stock (10 mg/l): Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Mg, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V, Zn u 2% HNO_3 . Za Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Mg, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V i Zn pripremljeni su standardni rastvori sledećih koncentracija: 0,1 $\mu\text{g/l}$, 1 $\mu\text{g/l}$, 10 $\mu\text{g/l}$, 100 $\mu\text{g/l}$ i 1000 $\mu\text{g/l}$. Za pripremu serije standardnih rastvora za Mo i Ti korišćen je EPA Method Standard, ILM05.2 ICS Stock 2, 10 mg/l Mo, Ti u H_2O , tr. HF, a za Hg korišćen je SingleElement Aqueous CRM,

Mercury ICV Standard 10, koncentracije 10,00 µg/ml Hg u 5% HNO₃. Za Mo, Ti i Hg pripremljeni su standardni rastvori sledećih koncentracija: 0,1 µg/l, 1 µg/l, 10 µg/l i 100 µg/l. Milli-Q voda je korišćena za sva razblaženja.

Normalni sudovi koji su korišćeni za pripremanje serije standardnih rastvora predhodno su pripremljeni potapanjem u rastvor 10%-tne HNO₃ i odležavanjem 7 dana, a potom su ispirani Milli-Q vodom 10 puta.

Koncentracije elemenata su merene korišćenjem eksternih rastvora za kalibraciju. Linearni opsezi korišćeni za kalibraciju i koeficijenti determinacije (R) koji su korišćeni za procenu linearnosti su bili >0,99 za sve elemente. Za svaki uzorak na ICP-MS vršena su tri uzastopna merenja koncentracije elementa. Koncentracije elemenata u terenskim slepim probama su merene i ove vrednosti su korišćene za korekciju izmerenih koncentracija u uzorcima. Pri merenju koncentracija elemenata na svakih 20 do 30 analiziranih uzoraka rađena je provera kalibracije, tj. koncentracije standardnog rastvora (jedan od kalibracionih standarda) (*ongoing precision and recovery* - OPR).

U tabeli 11. su prikazani analizirani izotopi za svaki element, vrednost granice detekcije (*Limit of Detection* - LOD), vrednost granice kvantifikacije (*Limit of Quantitation* - LOQ), nesigurnosti i koncentracije elemenata izmerene u terenskim slepim probama. Za LOD, LOQ i nesigurnost određivanja za svaki ispitivani element izvedeno je 10 ponovljenih merenja.

Tabela 11. Analizirani izotopi, granice detekcije, granice kvantifikacije, nesigurnost i koncentracije elemenata izmerene u terenskim slepim probama

Element	Izotop (m/z)	LOD ($\mu\text{g l}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Nesigurnost ($\mu\text{g l}^{-1}$)	LOD (ng m^{-3})	LOQ (ng m^{-3})	Slepa proba	
							Rastvor ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Vazduh (ng m^{-3})
Be	9	0,7	2,3	0,2	0,4	1,3	Udl	Udl
Na	23	17	58	7	11	37	85	55
Mg	24	16	53	6	10	34	Udl	Udl
Al	27	9	29	3	6	19	11	7
K	39	8	26	3	5	17	27	17
Ca	44	25	82	9	16	53	364	235
Ti	47	0,6	1,8	0,2	0,4	1,2	5,7	3,7
V	51	0,11	0,37	0,03	0,07	0,23	Udl	Udl
Cr	52	0,13	0,43	0,04	0,09	0,30	1,3	0,9
Mn	55	0,16	0,53	0,05	0,10	0,33	0,26	0,17
Fe	57	2,7	9,0	0,9	1,8	6,0	12,9	8,3
Co	59	0,08	0,27	0,02	0,05	0,17	0,25	0,16
Ni	60	1,5	5,0	0,5	0,9	3,1	1,8	1,2
Cu	63	0,6	1,9	0,2	0,4	1,2	1,2	0,8
Zn	66	1,5	5,1	0,5	1,0	3,3	22,0	14,2
As	75	0,22	0,73	0,07	0,14	0,47	Udl	Udl
Se	82	3	11	1	2	7	Udl	Udl
Mo	95	0,08	0,27	0,02	0,05	0,17	Udl	Udl
Ag	107	0,06	0,20	0,02	0,04	0,13	Udl	Udl
Cd	111	0,03	0,10	0,01	0,02	0,07	Udl	Udl
Sb	121	0,14	0,47	0,04	0,09	0,30	3,1	2,0
Ba	138	1,5	5,0	0,5	1,0	3,3	Udl	Udl
Hg	202	1,6	5,3	0,6	1,0	3,3	Udl	Udl
Tl	205	0,08	0,27	0,02	0,05	0,17	Udl	Udl
Pb	207	0,17	0,57	0,05	0,11	0,37	0,37	0,24

Udl – ispod granice detekcije (*under detection limit*).

Granica detekcije je određena primenom US EPA metode 40 CRF Part 136 (U.S. Government, 2010). Analizirano je deset alikvota uzoraka, sa koncentracijama tipično izabranim da daju intezitet ne veći od deset puta od osnovnog šuma. Dobijene vrednosti

su usrednjene i izračunata je standardna devijacija. LOD je izračunat množenjem Studentove t vrednosti (za $n=10$ za 95% nivo pouzdanosti) sa standardnom devijacijom koncentracije. LOQ je izračunat na isti način kao i LOD, korišćenjem faktora 10 umesto Studentove t vrednosti za množenje sa standardnom devijacijom koncentracije (Wang et al., 2004; Pan et al., 2013).

Standardna merna nesigurnost tipa A srednje vrednosti (u_s) je izračunata prema formuli: $u_s = \frac{u}{\sqrt{n}}$, gde u predstavlja standardnu mernu nesigurnost tipa A pojedinačnih rezultata merenja ($u = \sqrt{\sum_1^n \frac{(x_i - x_s)^2}{n-1}}$) i n predstavlja broj merenja ($n=10$). Potom je izračunata proširena merna nesigurnost koristeći formulu $u_a = u_s \times t$, gde t predstavlja Studentovu t vrednost.

Koncentracija elemenata u slepoj probi, LOD i LOQ za vazduh (ng m^{-3}) je izračunata iz vrednosti koncentracije elementa izmerene u rastvoru ($\mu\text{g l}^{-1}$), zapremine analiziranog rastvora (ml) i zapremine provučenog vazduha (m^3) (koncentracija elemenata u slepoj probi (ng m^{-3}) = koncentracija izmerena u rastvoru ($\mu\text{g l}^{-1}$) \times 25ml/ 77,47 m^3) (Pan et al., 2013).

3. Rezultati i diskusija

3. 1. Masene koncentracije čestica atmosferskog aerosola

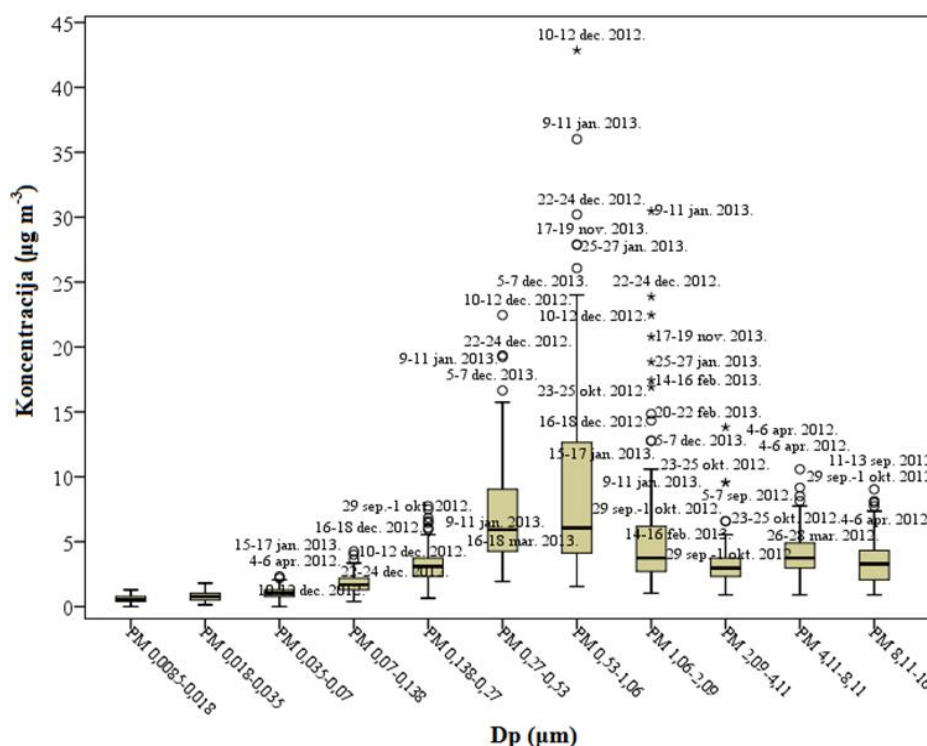
Masene koncentracije ukupnih čestica aerosola na mernom mestu Zeleno brdo (Beograd), u periodu od marta 2012. do decembra 2013. godine, kretale su se od 13,4 do 119,8 $\mu\text{g m}^{-3}$ (sa srednjom vrednošću od 40,6 $\mu\text{g m}^{-3}$ i standardnom devijacijom (SD) od 19,2 $\mu\text{g m}^{-3}$). Ukupna masena koncentracija čestica ($\text{PM}_{0,0085-16}$) je izračunata sabiranjem masenih koncentracija svih jedanaest analiziranih frakcija veličina atmosferskog aerosola. Masene koncentracije čestica finog moda (čestice prečnika manjeg od 2,09 μm) (Li et al., 2012; Pan et al., 2013) ($\text{PM}_{0,0085-2,09}$) su se kretale od 8,1 do 103,5 $\mu\text{g m}^{-3}$ (sa srednjom vrednošću od 29,6 $\mu\text{g m}^{-3}$ i SD od 18,2 $\mu\text{g m}^{-3}$), dok su se masene koncentracije čestica grubog moda (čestice prečnika većeg od 2,09 μm) ($\text{PM}_{2,09-16}$) kretale od 2,7 do 32,1 $\mu\text{g m}^{-3}$ (sa srednjom vrednošću od 10,8 $\mu\text{g m}^{-3}$ i SD od 4,8 $\mu\text{g m}^{-3}$). Tokom kampanje merenja prosečno 70,3% ukupne mase aerosola su činile čestice finog moda, dok su čestice grubog moda prosečno činile 29,7% ukupne mase aerosola.

U okviru finog moda, masene koncentracije čestica akumulacionog moda ($\text{PM}_{0,138-2,09}$) su se kretale od 6,3 do 95,3 $\mu\text{g m}^{-3}$ (sa srednjom vrednošću od 25,3 $\mu\text{g m}^{-3}$ i SD od 17,6 $\mu\text{g m}^{-3}$), dok su se masene koncentracije čestica ultrafinog moda ($\text{PM}_{0,0085-0,138}$) kretale od 0,8 do 8,5 $\mu\text{g m}^{-3}$ (sa srednjom vrednošću od 4,3 $\mu\text{g m}^{-3}$ i SD od 1,5 $\mu\text{g m}^{-3}$). Tokom kampanje merenja prosečno 58,6% ukupne mase aerosola su činile čestice akumulacionog moda, dok su čestice ultrafinog moda prosečno činile 11,7% ukupne mase aerosola.

U tabeli 12. prikazana je deskriptivna statistika koncentracija čestica ($\mu\text{g m}^{-3}$) svih ispitivanih opsega veličina tokom kampanje merenja. Najzastupljenije frakcije ispitivanih čestica atmosferskog aerosola su bile frakcije čestica akumulacionog moda $\text{PM}_{0,53-1,06}$, $\text{PM}_{0,27-0,53}$ i $\text{PM}_{1,06-2,09}$ respektivno (tabela 12. i slika 12.). Najveći broj netipičnih vrednosti (*outliers*) i ekstremnih vrednosti (*extremes*) je uočen za čestice akumulacionog moda, posebno u zimskom periodu, dok su netipične i ekstremne vrednosti u česticama grubog moda uočene tokom proleća, leta i jeseni (slika 12.).

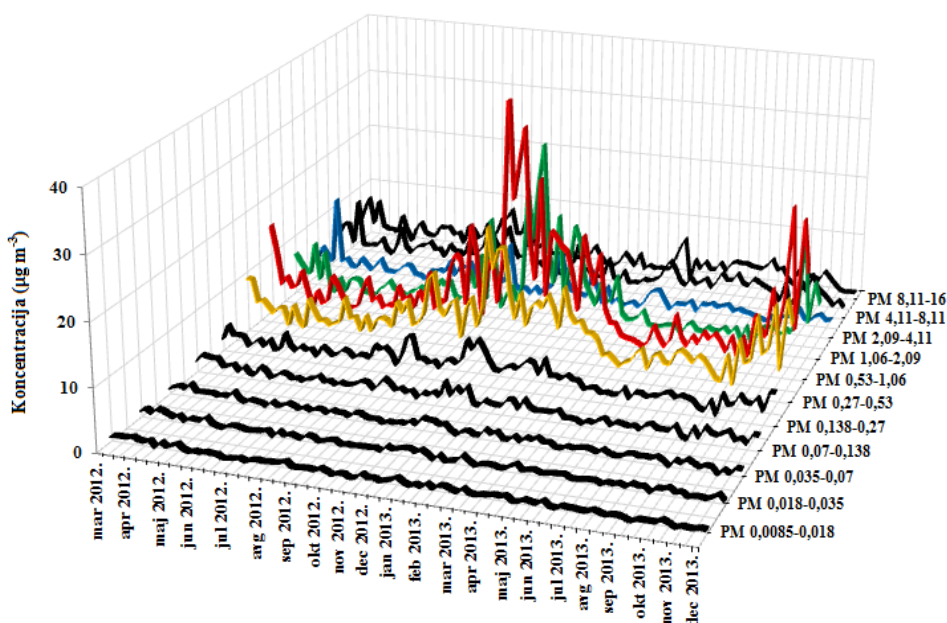
Tabela 12. Deskriptivna statistika koncentracija čestica ($\mu\text{g m}^{-3}$) svih ispitivanih opsega veličina izmerenih u periodu od marta 2012. do decembra 2013. godine

	Sred. vred.	Mediana	SD	Min.	Maks.	Raspon
PM _{0,0085-0,018}	0,61	0,52	0,30	0,00	1,29	1,29
PM _{0,018-0,035}	0,83	0,77	0,36	0,13	1,81	1,68
PM _{0,035-0,07}	1,05	1,03	0,43	0,00	2,32	2,32
PM _{0,07-0,138}	1,82	1,68	0,73	0,39	4,26	3,87
PM _{0,138-0,27}	3,20	3,10	1,39	0,65	7,74	7,10
PM _{0,27-0,53}	7,12	5,94	4,11	1,94	22,46	20,52
PM _{0,53-1,06}	9,21	6,07	7,66	1,55	42,85	41,31
PM _{1,06-2,09}	5,77	3,74	5,28	1,03	30,46	29,43
PM _{2,09-4,11}	3,35	2,97	1,76	0,90	13,81	12,91
PM _{4,11-8,11}	4,03	3,74	1,74	0,90	10,58	9,68
PM _{8,11-16}	3,48	3,29	1,75	0,90	9,04	8,13



Slika 12. Distribucija masenih koncentracija čestica sa medijanom, iterkvartilnim rasponom (Iterquartile Range–IQR) (Q₁-25-tom percentilu i Q₃-75-tom percentilu), minimalnim, maksimalnim, netipičnim vrednostima - ° (> 1,5 IQR) i ekstremnim vrednostima - * (> 3 IQR)

Na slici 13. prikazane su vremenske varijacije izmerenih 48-časovnih srednjih masenih koncentracija za sve D_p intervale. Najveće varijacije masenih koncentracija tokom cele kampanje merenja su uočene u frakcijama $PM_{0,27-0,53}$, $PM_{0,53-1,06}$ i $PM_{1,06-2,09}$. Izraženi porast koncentracija čestica ovih frakcija se uočava tokom grejne sezone. Najmanje varijacije masenih koncentracija se uočavaju u ultrafinim česticama nukleacionog ($PM_{0,0085-0,035}$) i Aitken moda ($PM_{0,035-0,138}$), sa blagim porastom koncentracija ovih čestica tokom grejne sezone kada su veće emisije njihovih gasnih prekursora.



Slika 13. Vremenske varijacije izmerenih 48-časovnih srednjih masenih koncentracija za sve D_p intervale

3.2. Sezonske varijacije masenih koncentracija čestica atmosferskog aerosola

Grejna i sezona bez grejanja. Tokom prelaza od toplog do hladnog perioda uočen je porast srednje vrednosti ukupne masene koncentracije čestica aerosola. Tokom sezone bez grejanja ukupna masena koncentracija čestica kretala se od 13,4 do 68,3 $\mu\text{g m}^{-3}$ sa srednjom vrednošću 31,7 $\mu\text{g m}^{-3}$, dok su se vrednosti tokom grejne sezone (15. oktobar – 15. april) kretale od 22,1 do 119,8 $\mu\text{g m}^{-3}$ sa srednjom vrednošću 52,3 $\mu\text{g m}^{-3}$. Tokom sezone bez grejanja 36,6% od ukupne masene koncentracije čestica su činile čestice grubog moda, 50,4% čestice akumulacionog moda i 13,0% čestice ultrafinog moda. Tokom grejne sezone čestice grubog moda su činile 20,5% ukupne masene

koncentracije čestica, 69,4% su činile čestice akumulacionog moda i 10,1% čestice ultrafinog moda (tabela 13).

Tabela 13. Deskriptivna statistika koncentracija čestica ($\mu\text{g m}^{-3}$) i procentualnih udela (%) masenih koncentracija grubog, akumulacionog i ultrafinog moda u ukupnoj masenoj koncentraciji čestica uzorkovanih tokom sezone bez grejanja i grejne sezone

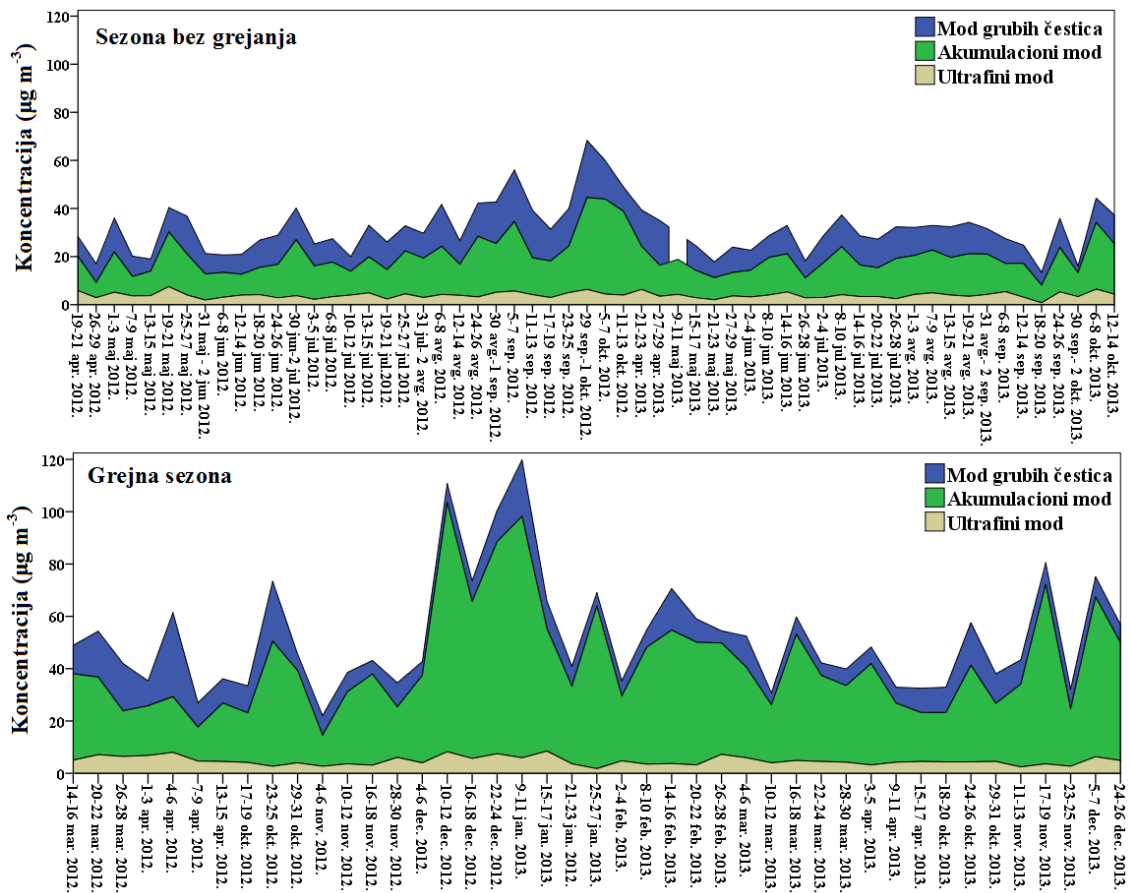
	Sezona bez grejanja (n=58)		Grejna sezona ^a (n=43)	
	Masene koncentracije ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Udeo u ukupnoj masenoj koncentraciji (%)	Masene koncentracije ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Udeo u ukupnoj masenoj koncentraciji (%)
	Sred.vred. \pm SD (Min., Maks.)	Sred.vred. \pm SD (Min., Maks.)	Sred.vred. \pm SD (Min., Maks.)	Sred.vred. \pm SD (Min., Maks.)
Mod grubih čestica	11,5 \pm 4,0 (2,7 - 23,8)	36,6 \pm 6,7 (16,9 – 53,1)	9,9 \pm 5,6 (4,5 - 32,1)	20,5 \pm 10,1 (6,5 – 52,3)
Akumulacioni mod	16,2 ^b \pm 7,0 (6,3 - 39,5)	50,4 \pm 6,7 (36,9 – 71,2)	37,6 ^b \pm 20,1 (11,9 - 95,3)	69,4 \pm 12,4 (34,7 – 89,9)
Ultrafini mod	4,0 \pm 1,2 (0,8 - 7,5)	13,0 \pm 3,7 (5,8 – 21,0)	4,8 \pm 1,6 (1,8 - 8,5)	10,1 \pm 3,8 (2,6 – 19,3)

^a 15. oktobar – 15. april

^b Sezonske varijacije ($p < 0,05$)

Varijacije koncentracija čestica grubog, akumulacionog i ultrafinog moda tokom sezone bez grejanja i grejne sezone prikazane su na slici 14., pri čemu se najveće varijacije uočavaju za čestice akumulacionog moda. Srednja vrednost koncentracije čestica akumulacionog moda je bila statistički značajno veća ($p = 0,000$) tokom grejne sezone u poređenju sa sezonom bez grejanja (tabela 13).

Deskriptivna statistika koncentracija čestica ($\mu\text{g m}^{-3}$) svih ispitivanih opsega veličina izmerenih tokom sezone bez grejanja i grejne sezone prikazana je u tabeli 14. Za čestice iz opsega PM_{0,07-0,138}, PM_{0,138-0,27}, PM_{0,27-0,53}, PM_{0,53-1,06}, PM_{1,06-2,09} i čestice grubog moda PM_{8,11-16} postoji statistički značajna razlika srednjih vrednosti koncentracija izmerenih tokom grejne i sezone bez grejanja sa nivoom značajnosti $p < 0,05$ (tabela 14). Za čestice grubog moda PM_{8,11-16} srednja vrednost koncentracije izmerene tokom sezone bez grejanja je bila statistički značajno veća od koncentracije izmerene tokom grejne sezone. Za PM_{0,07-0,138}, PM_{0,138-0,27}, PM_{0,27-0,53}, PM_{0,53-1,06} i PM_{1,06-2,09} srednje



Slika 14. Vremenske varijacije koncentracija čestica grubog, akumulacionog i ultrafinog moda tokom sezone bez grejanja i grejne sezone

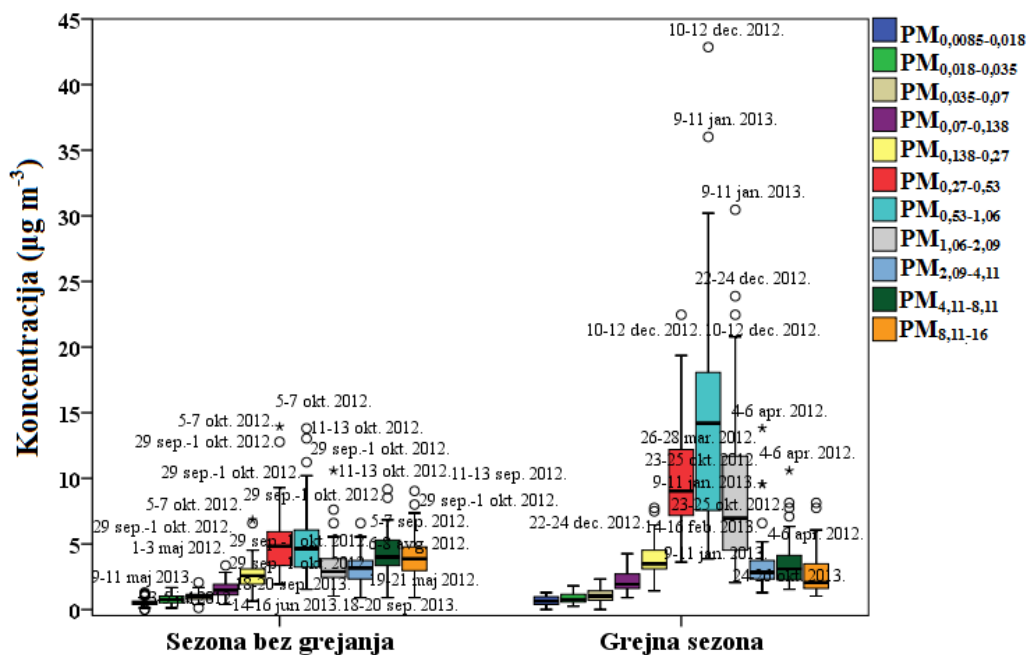
vrednosti koncentracija izmerenih tokom grejne sezone su bile statistički značajno veće od koncentracija izmerenih tokom sezone bez grejanja (slika 15), pri čemu bi se veće koncentracije čestica ovih opsega veličina tokom grejne sezone mogle pripisati većoj potrošnji fosilnih goriva i biomase, kao i razlikama u meteorološkim uslovima tokom ova dva posmatrana perioda.

Tabela 14. Deskriptivna statistika koncentracija čestica ($\mu\text{g m}^{-3}$) svih ispitivanih opsega veličina izmerenih tokom sezone bez grejanja i grejne sezone

	Sezona bez grejanja (n=58)	Grejna sezona ^a (n=43)
	Sred. vred. \pm SD (Min., Maks.)	Sred. vred. \pm SD (Min., Maks.)
PM _{0,0085-0,018}	0,58 \pm 0,29 (0,00 - 1,29)	0,65 \pm 0,32 (0,00 - 1,29)
PM _{0,018-0,035}	0,79 \pm 0,32 (0,13 - 1,68)	0,89 \pm 0,42 (0,26 - 1,81)
PM _{0,035-0,07}	1,00 \pm 0,34 (0,13 - 2,07)	1,11 \pm 0,52 (0,00 - 2,32)
PM _{0,07-0,138}	1,59 ^b \pm 0,61 (0,39 - 3,36)	2,13 ^b \pm 0,77 (0,90 - 4,26)
PM _{0,138-0,27}	2,68 ^b \pm 1,14 (0,65 - 6,84)	3,92 ^b \pm 1,40 (1,42 - 7,74)
PM _{0,27-0,53}	5,05 ^b \pm 2,36 (1,94 - 13,94)	9,92 ^b \pm 4,32 (3,61 - 22,46)
PM _{0,53-1,06}	5,18 ^b \pm 2,57 (1,55 - 13,81)	14,66 ^b \pm 8,83 (3,87 - 42,85)
PM _{1,06-2,09}	3,31 ^b \pm 1,61 (1,03 - 10,58)	9,08 ^b \pm 6,57 (2,07 - 30,46)
PM _{2,09-4,11}	3,22 \pm 1,05 (0,90 - 6,58)	3,53 \pm 2,41 (1,29 - 13,81)
PM _{4,11-8,11}	4,29 \pm 1,53 (0,90 - 9,16)	3,67 \pm 1,95 (1,55 - 10,58)
PM _{8,11-16}	4,04 ^b \pm 1,64 (0,90 - 9,04)	2,73 ^b \pm 1,64 (1,03 - 8,13)

^a 15. oktobar -15. april

^b Sezonske razlike sa nivoom značajnosti $p < 0,05$.



Slika 15. Raspodela masenih koncentracija čestica tokom sezone bez grejanja i grejne sezone sa medijanama, iterkvartilnim rasponima (IQR) (Q_1 -25-tom percentilu i Q_3 -75-tom percentilu), minimalnim, maksimalnim, netipičnim vrednostima - ° ($> 1,5$ IQR) i ekstremnim vrednostima - * (> 3 IQR)

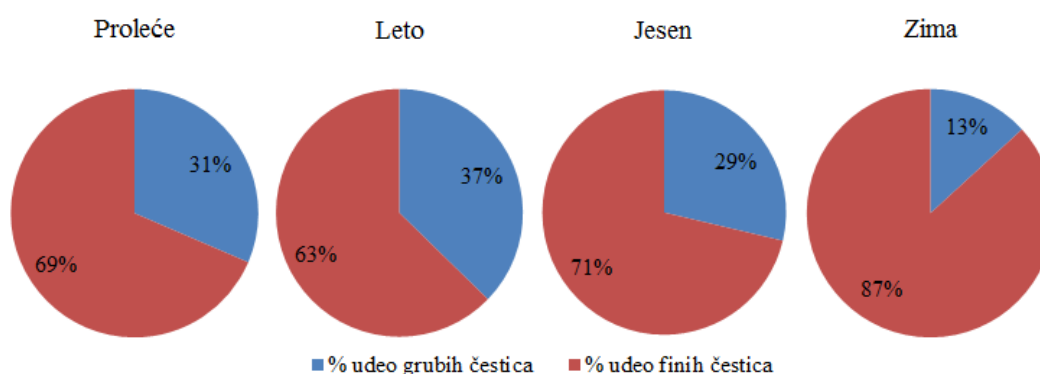
Godišnja doba. Uzorci čestica atmosferskog aerosola sakupljeni tokom marta, aprila i maja predstavljaju uzorke koji reprezentuju proleće; uzorci sakupljeni tokom juna, jula i avgusta reprezentuju leto; uzorci sakupljeni tokom septembra, oktobra i novembra reprezentuju jesen i uzorci sakupljeni tokom decembra, januara i februara reprezentuju zimu. Najviša srednja ukupna koncentracija čestica izmerena je tokom zimskog perioda ($68,6 \mu\text{g m}^{-3}$), a zatim slede jesen, proleće i leto sa najnižom izmerenom srednjom vrednošću koncentracije od $30,2 \mu\text{g m}^{-3}$. Dobijeni rezultati su u skladu sa rezultatima prikazanim u radu Stojić et al. (2016).

U tabeli 15. u kojoj je prikazana deskriptivna statistika koncentracija čestica grubog i finog moda sakupljenih po sezonama proleća, leta, jeseni i zime se može uočiti da je fini mod dominantan tokom svih sezona, posebno tokom zimskog perioda, sa najizraženijom razlikom između finog i grubog moda. Koncentracija grubih čestica je bila najniža tokom zimskog perioda kao rezultat njihove intenzivne mokre depozicije. Sadržaji finog i grubog moda su bili viši tokom jeseni u poređenju sa prolećem, dok leto karakterišu najniže koncentracije čestica finog moda (tabela 15).

Tabela 15. Deskriptivna statistika koncentracija čestica ($\mu\text{g m}^{-3}$) grubog i finog moda sakupljenih po sezonama proleća, leta, jeseni i zime

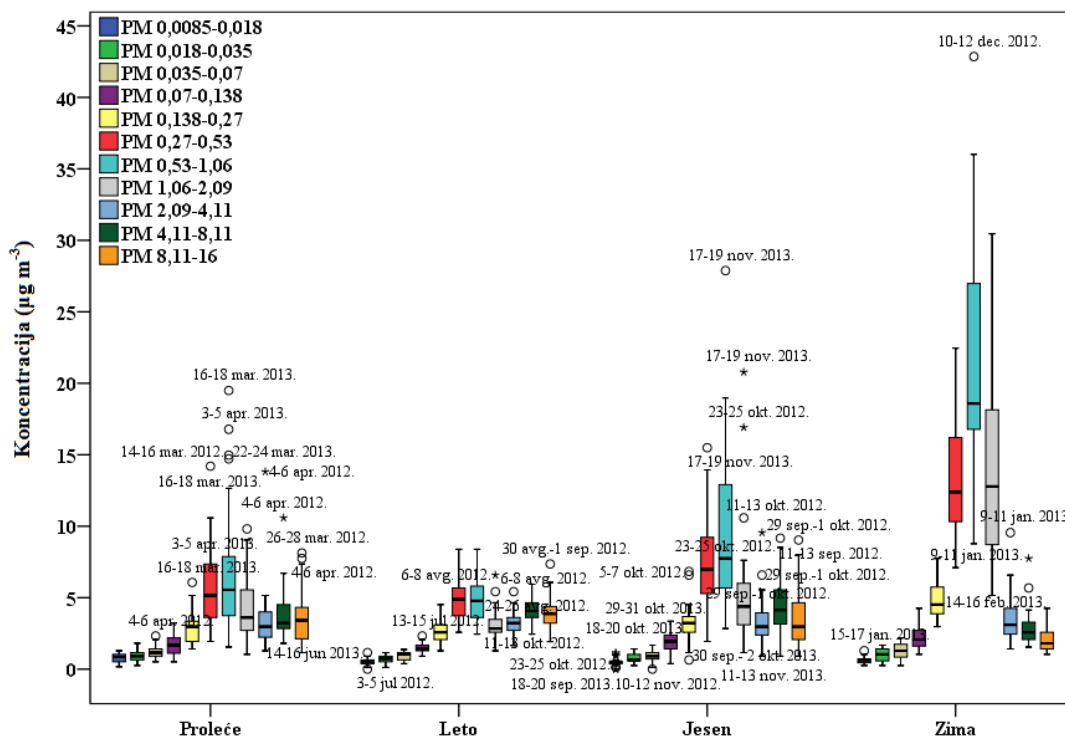
	Proleće (n=29)	Leto(n=30)	Jesen (n=27)	Zima (n=15)
	Sred.vred. \pm SD (Min., Maks.)	Sred.vred. \pm SD (Min., Maks.)	Sred.vred. \pm SD (Min., Maks.)	Sred.vred. \pm SD (Min., Maks.)
Grubi mod	10,7 \pm 5,7 (4,5-32,1)	11,2 \pm 2,6 (6,1-17,4)	11,5 \pm 5,5 (2,7-23,8)	8,9 \pm 4,6 (4,7-21,6)
Fini mod	24,8 \pm 10,8 (9,2-53,2)	18,9 \pm 4,3 (11,1-28,4)	29,9 \pm 13,6 (8,1-72,2)	59,7 \pm 22,2 (29,6-103,5)

Tokom zime veliki deo mase aerosola čine čestice finog moda (86,8%) u poređenju sa frakcijom grubih čestica (13,2%) (slika 16.), što se može pripisati intenzivnom sagorevanju drveta, biomase i fosilnih goriva za grejanje u domaćinstvima, industriji i javnom sektoru tokom ovog perioda. Leto karakteriše raspodela u kojoj čestice grubog moda čine 37,3%, dok čestice finog moda čine 62,7% ukupne mase aerosolnih čestica. Resuspenzija zemljišne prašine i prašine sa puteva može imati uticaja na koncentraciju aerosolnih čestica grubog moda na ispitivanom receptorskom mestu.



Slika 16. Prosečni procentualni udeo koncentracija grubih i finih aerosolnih čestica u ukupnoj masenoj koncentraciji čestica po sezonama proleća, leta, jeseni i zime

Povećanje procentualnog udela čestica grubog moda tokom leta u poređenju sa zimom nije posledica realnog povećanja apsolutnih vrednosti koncentracija grubog moda (tabela 15). Povećanje procentualnog udela grubog moda tokom leta je rezultat smanjenja apsolutne koncentracije čestica finog moda, kao što se može videti na slici 17. Vrednosti koncentracija čestica akumulacionog moda su primetno niže za $\text{PM}_{0,27-0,53}$ i $\text{PM}_{0,53-1,06}$, što prouzrokuje da se procentualni udeo čestica grubog moda tokom leta poveća.



Slika 17. Raspodele masenih koncentracija čestica po sezonama proleća, leta, jeseni i zime sa medijanama, iterkvartilnim rasponima (IQR) (Q_1 -25-tom percentilu i Q_3 -75-tom percentilu), minimalnim, maksimalnim, netipičnim vrednostima - ° ($> 1,5$ IQR) i ekstremnim vrednostima - * (> 3 IQR)

U tabeli 16. prikazana je deskriptivna statistika koncentracija ($\mu\text{g m}^{-3}$) jedanaest frakcija aerosolnih čestica po sezonama proleća, leta, jeseni i zime. Najviše srednje vrednosti masenih koncentracija izmerene su u sledećim frakcijama: $\text{PM}_{0,018-0,035}$, $\text{PM}_{0,035-0,07}$, $\text{PM}_{0,07-0,138}$, $\text{PM}_{0,138-0,27}$, $\text{PM}_{0,27-0,53}$, $\text{PM}_{0,53-1,06}$, $\text{PM}_{1,06-2,09}$ i $\text{PM}_{2,09-4,11}$ su karakteristične za zimski period i mogu se pripisati sagorevanju drveta, biomase i fosilnih goriva. Meteorološki uslovi tokom zime (decembar, januar, februar) (tabela 17.) mogu uticati na masene koncentracije aerosola. Niži inverzioni sloj prouzrokovan nižom visinom mešanja zbog veće relativne vlažnosti, nižih temperatura i manje brzine vetra može ograničiti disperziju čestica uzrokujući njihove veće masene koncentracije (Deshmukh et al., 2012).

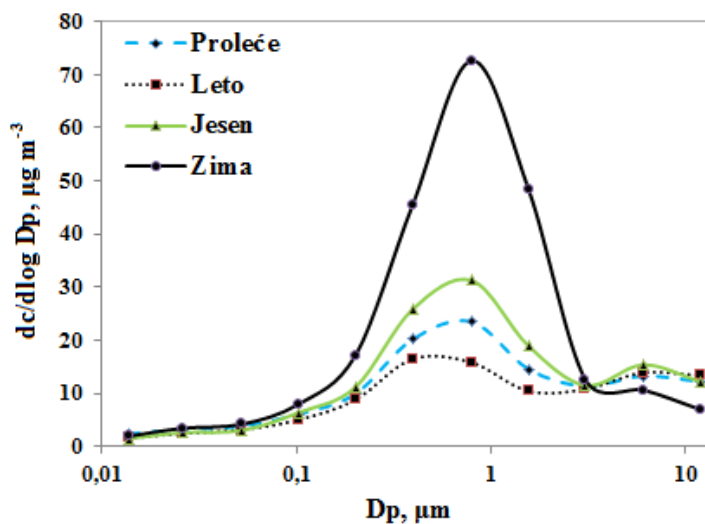
Tabela 16. Deskriptivna statistika koncentracija ($\mu\text{g m}^{-3}$) jedanaest frakcija aerosolnih čestica po sezonama proleća, leta, jeseni i zime

	Proleće (n=29)	Leto(n=30)	Jesen (n=27)	Zima (n=15)
	Sred.vred. \pm SD	Sred.vred. \pm SD	Sred.vred. \pm SD	Sred.vred. \pm SD
	(Min., Maks.)	(Min., Maks.)	(Min., Maks.)	(Min., Maks.)
PM _{0,0085-0,018}	0,8 \pm 0,3 (0,2 - 1,3)	0,5 \pm 0,2 (0,0 - 1,2)	0,5 \pm 0,3 (0,0 - 1,2)	0,6 \pm 0,3 (0,3 - 1,3)
PM _{0,018-0,035}	0,9 \pm 0,4 (0,3 - 1,8)	0,7 \pm 0,3 (0,1 - 1,2)	0,8 \pm 0,3 (0,3 - 1,4)	1,0 \pm 0,5 (0,3 - 1,7)
PM _{0,035-0,07}	1,2 \pm 0,4 (0,5 - 2,3)	1,0 \pm 0,3 (0,4 - 1,4)	0,9 \pm 0,4 (0,0 - 1,7)	1,3 \pm 0,6 (0,3 - 2,2)
PM _{0,07-0,138}	1,8 \pm 0,7 (0,5 - 3,2)	1,5 \pm 0,4 (0,9 - 2,3)	1,9 \pm 0,7 (0,4 - 3,4)	2,4 \pm 1,0 (1,0 - 4,3)
PM _{0,138-0,27}	2,9 \pm 1,1 (1,4 - 6,1)	2,6 \pm 0,7 (1,3 - 4,5)	3,3 \pm 1,4 (0,6 - 6,8)	5,0 \pm 1,5 (3,0 - 7,7)
PM _{0,27-0,53}	5,9 \pm 2,9 (1,9 - 14,2)	4,8 \pm 1,4 (2,6 - 8,4)	7,6 \pm 3,6 (1,9 - 15,5)	13,3 \pm 4,5 (7,1 - 22,5)
PM _{0,53-1,06}	7,1 \pm 4,7 (1,5 - 19,5)	4,8 \pm 1,6 (2,5 - 8,4)	9,4 \pm 5,7 (2,8 - 27,9)	21,9 \pm 9,3 (8,8 - 42,9)
PM _{1,06-2,09}	4,3 \pm 2,3 (1,0 - 9,8)	3,1 \pm 1,1 (1,3 - 6,6)	5,6 \pm 4,4 (1,2 - 20,8)	14,3 \pm 7,2 (5,2 - 30,5)
PM _{2,09-4,11}	3,3 \pm 2,3 (1,3 - 13,8)	3,2 \pm 0,8 (1,7 - 5,4)	3,4 \pm 1,8 (0,9 - 9,6)	3,7 \pm 2,1 (1,4 - 9,6)
PM _{4,11-8,11}	3,9 \pm 1,9 (1,8 - 10,6)	4,1 \pm 0,9 (2,5 - 5,9)	4,5 \pm 2,1 (0,9 - 9,2)	3,1 \pm 1,6 (1,5 - 7,7)
PM _{8,11-16}	3,6 \pm 2,0 (1,2 - 8,1)	3,9 \pm 1,2 (1,9 - 7,4)	3,6 \pm 2,1 (0,9 - 9,0)	2,1 \pm 0,9 (1,0 - 4,3)

Na slici 18. prikazana je sezonska raspodela masenih koncentracija čestica. Tokom proleća, leta i jeseni mogu se uočiti slični obrasci raspodele masenih koncentracija, dok zimu karakteriše drugačiji obrazac raspodele. Unimodalna raspodela sa izraženim pikom u opsegu veličina finog moda ($0,53 < D_p < 1,06 \mu\text{m}$) karakteriše zimu. Proleće, leto i jesen karakteriše bimodalna raspodela sa jednim pikom u finom modu ($0,53 < D_p < 1,06 \mu\text{m}$) i drugim u grubom modu ($4,11 < D_p < 8,11 \mu\text{m}$). Pik u finom modu karakterističan za proleće i leto može se pripisati emisijama iz saobraćaja i industrije, npr. sagorevanju fosilnih goriva. Različiti meteorološki uslovi tokom sezona mogu dovesti do razlika u masenoj raspodeli aerosola (Deshmukh et al., 2012). Meteorološki uslovi (viša temperatura vazduha i niža relativna vlažnost) karakteristični za proleće, leto i jesen (tabela 17) mogu uzrokovati veće koncentracije aerosolnih čestica grubog moda u poređenju sa sezonom zime.

Tabela 17. Deskriptivna statistika meteoroloških parametara po sezonama proleća, leta, jeseni i zime

	Proleće	Leto	Jesen	Zima
	Sred.vred. \pm SD (Min., Maks.)	Sred.vred. \pm SD (Min., Maks.)	Sred.vred. \pm SD (Min., Maks.)	Sred.vred. \pm SD (Min., Maks.)
Vazdušni pritisak (mb)	998,7 \pm 8,0 (983,1 - 1017,5)	999,6 \pm 2,8 (993,1 - 1005,7)	1000,7 \pm 6,0 (985,2 - 1009,6)	997,0 \pm 7,0 (984,6 - 1005,8)
Temperatura vazduha (°C)	13,8 \pm 6,3 (0,6 - 24,6)	25,5 \pm 4,3 (16,1 - 31,9)	15,4 \pm 5,4 (4,0 - 24,7)	3,3 \pm 3,6 (-3,3 - 9,5)
Relativna vlažnost	59,7 \pm 14,9 (31,5 - 94,0)	49,5 \pm 13,0 (31,5 - 77,5)	66,8 \pm 14,1 (40,5 - 92,0)	80,0 \pm 9,5 (55,0 - 89,5)
Napon vodene pare (mb)	9,5 \pm 3,1 (3,7 - 15,5)	15,5 \pm 2,6 (10,5 - 22,5)	11,5 \pm 2,4 (6,7 - 15,6)	6,2 \pm 1,2 (3,9 - 8,1)
Brzina vetra (m/s)	2,6 \pm 1,0 (1,3 - 6,2)	2,3 \pm 0,6 (1,4 - 4,0)	2,7 \pm 1,2 (0,9 - 6,2)	2,6 \pm 0,9 (1,3 - 4,1)
Insolacija (h)	7,5 \pm 3,7 (0,0 - 12,9)	11,3 \pm 2,2 (5,1 - 13,7)	5,9 \pm 3,3 (0,0 - 11,6)	1,3 \pm 2,0 (0,0 - 7,4)
Oblačnost u desetinama	5,2 \pm 3,0 (0,3 - 10,0)	2,4 \pm 2,3 (0,0 - 9,2)	5,0 \pm 2,6 (0,5 - 10,0)	8,3 \pm 2,6 (0,2 - 10,0)
Padavine (mm)	2,4 \pm 4,0 (0,0 - 16,9)	0,8 \pm 1,8 (0,0 - 6,6)	1,7 \pm 3,6 (0,0 - 17,1)	1,3 \pm 1,6 (0,0 - 4,7)



Slika 18. Sezonske raspodele masenih koncentracija čestica

3.3. Korelacija masenih koncentracija čestica različitih veličina prečnika sa meteorološkim parametrima

U cilju ispitivanja zavisnosti masenih koncentracija čestica svake ispitivane frakcije od meteoroloških parametara, izračunati su Spearman-ovi koeficijenti korelacije 48-časovnih usrednjenih masenih koncentracija čestica sa meteorološkim parametrima: vazдушnim pritiskom, temperaturom, relativnom vlažnošću, naponom vodene pare, brzinom vetra, insolacijom, oblačnošću i precipitatom. Na slikama 19 a. – 19 c. i 20 a. – 20 c. prikazane su korelacije masenih koncentracija čestica razdvojenih prema veličinama sa meteorološkim parametrima: temperaturom, relativnom vlažnošću, naponom vodene pare, insolacijom (slike 19 a. – 19 c.) i oblačnošću, precipitatom, vazдушnim pritiskom i brzinom vetra (slike 20 a. – 20 c.) u svim ispitivanim PM intervalima.

Meteorološki parametri i koncentracije čestica nukleacionog i Aitken moda nisu pokazali statistički značajnu korelisanost, izuzev statistički značajne korelisanosti masene koncentracije frakcije $PM_{0,07-0,138}$ i vazдушnog pritiska ($p = 0,010$), temperature ($p = 0,014$) i napona vodene pare ($p = 0,000$) (slike 19 a. i 20 a.). Koncentracije čestica ove frakcije u korelaciji sa temperaturom i naponom vodene pare neznatno se smanjuju sa porastom vrednosti ovih meteoroloških parametara (slika 19 a.), dok povećanje vazдушnog pritiska ima neznatan uticaj na povećanje koncentracije čestica frakcije $PM_{0,07-0,138}$ (slika 20 a.).

Koncentracije čestica u akumulacionom modu značajno se smanjuju ($p=0,000$) sa povećanjem temperature (slika 19 b.), što je povezano sa redukcijom emisija čestica iz primarnih izvora zbog redukcije grejanja, ali koncentracije čestica grubog moda značajno se povećavaju ($p < 0,020$) (slika 19 c.) zbog intenzivnijeg procesa resuspenzije usled sušenja površinskog sloja zemljišta tokom toplijih dana. Sličan trend se uočava kod zavisnosti koncentracija čestica i napona vodene pare i insolacije u akumulacionom i grubom modu (slika 19 b. i 19 c.). Zhang et al. (2015) su uočili postojanje značajne negativne korelisanosti koncentracije čestica finog moda ($PM_{2,5}$) sa insolacijom, što ukazuje da se koncentracije $PM_{2,5}$ smanjuju sa povećanjem insolacije. Dan sa većim brojem sunčanih sati često ukazuje na lepo vreme sa malom oblačnošću

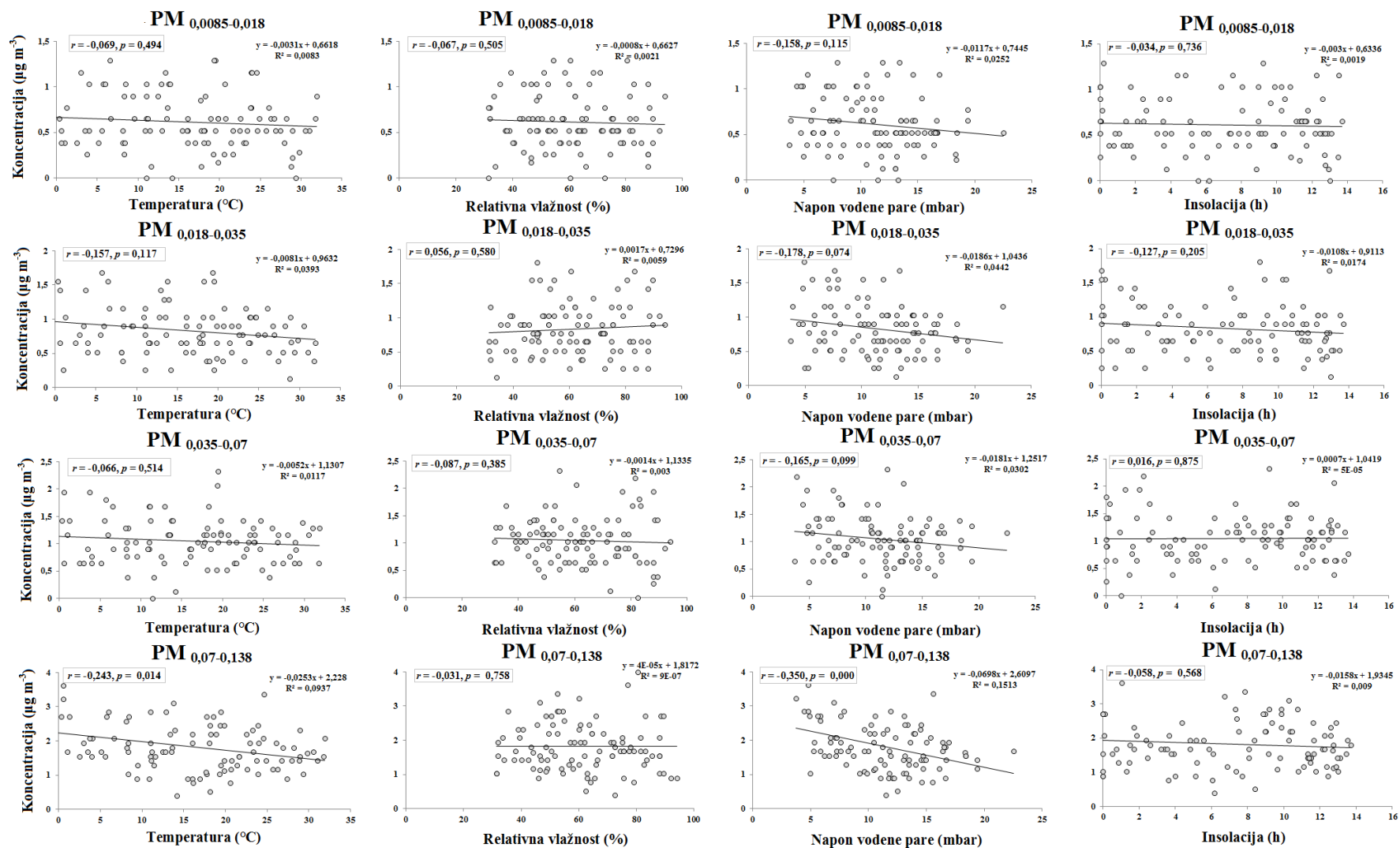
ili jakim vetrovima, koji su povoljni za difuziju i eliminaciju polutanata vazduha (Yang et al., 2009b; Sanchez-Romero et al., 2014).

Povećanje relativne vlažnosti (slika 19 b.) i oblačnosti (slika 20 b.) uzrokuje povećanje koncentracija čestica u akumulacionom modu. Ovo se može objasniti zadržavanjem čestica akumulacionog moda u magli, koja je u ovim meteorološkim uslovima češća. Smanjenje koncentracija čestica grubog moda sa povećanjem relativne vlažnosti (slike 19 c.) i oblačnosti (slika 20 c.), bi se moglo objasniti time da čestice ovog moda verovatno ne postoje u magli i da je proces resuspenzije supresovan zbog veće vlažnosti površine zemljišta. Zhang et al. (2015) su uočili postojanje značajne pozitivne korelacije između relativne vlažnosti i koncentracije čestica finog moda povezujući ovo sa oblačnim danima, bez vetra, što podstiče akumulaciju i hemijske reakcije polutanata (Kang et al., 2013; Csavina et al., 2014).

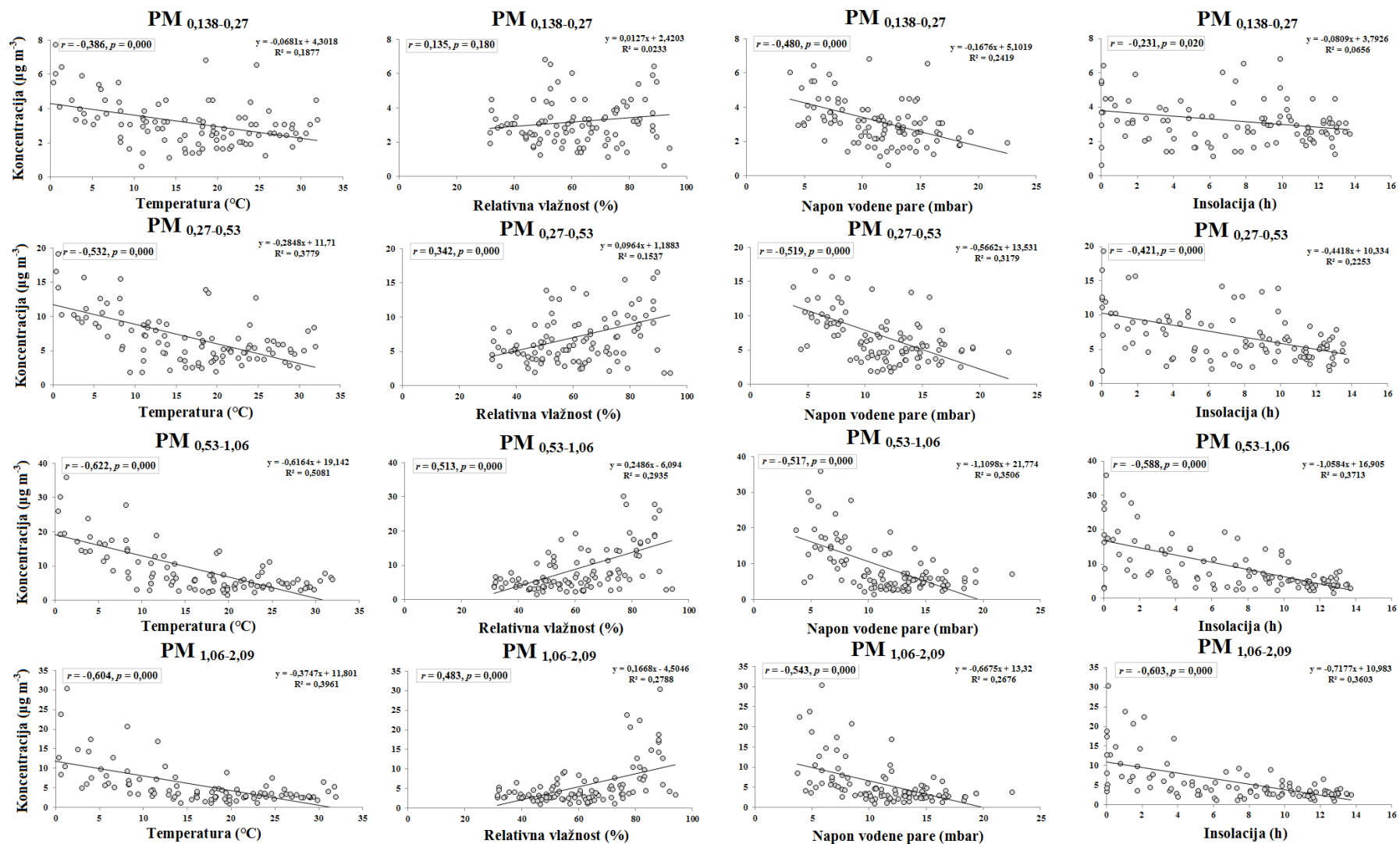
Povećanje količine precipitata uzrokuje statistički značajno smanjenje ($p = 0,000$) koncentracije čestica u svim ispitivanim frakcijama grubog moda (slika 20 c.). Padavine mogu smanjiti koncentraciju PM u ambijentalnom vazduhu putem „rainout” („čišćenje” u oblacima) ili „washout” („čišćenje” ispod oblaka) mehanizama (Hieu and Lee, 2010). Mbengue et al. (2014) su uočili pojavu nižih koncentracija PM₁₀ za uzorke uzete tokom intenzivnih i učestalih kiša. Čestice akumulacionog i ultrafinog moda nisu pokazale statistički značajnu korelisanost sa količinom precipitata što je u skladu sa radom Zhang et al. (2015). Padavine su često značajne za mokru depoziciju atmosferskih polutanata (Connan et al., 2013), ali Zhang et al. (2015) nisu uočili postojanje značajne statističke korelacije između dnevnih količina precipitata i dnevnih koncentracije PM_{2,5}.

Povećanje brzine vetra nema uticaj na promene koncentracija čestica u nukleacionom, Aitken (slika 20 a.) i akumulacionom modu (slika 20 b.), dok se koncentracije čestica grubog moda statistički značajno smanjuju sa povećanjem brzine vetra samo u frakciji PM_{8,11-16} (slika 20 c.).

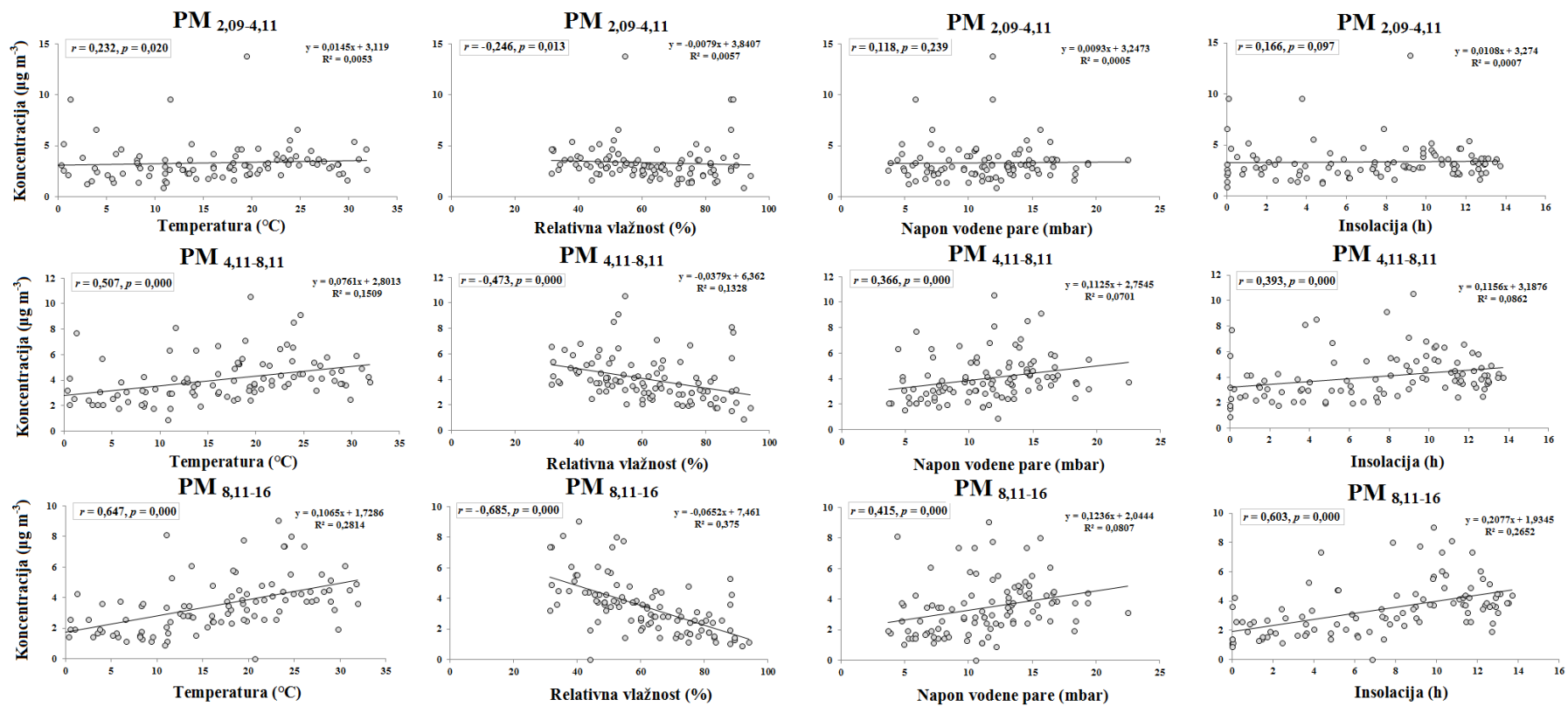
Statistički značajna pozitivna korelisanost čestica iz opsega PM_{0,07-0,138}, PM_{0,138-0,27} i PM_{0,27-0,53} i grubih čestica sa atmosferskim pritiskom može se uočiti na slikama 20 a., 20 b. i 20 c. Rajšić et al. (2004.) su pozitivnu korelisanost vazdušnog pritiska sa masenim koncentracijama čestica povezali sa stagnacijom vazdušnih masa. Atmosferski



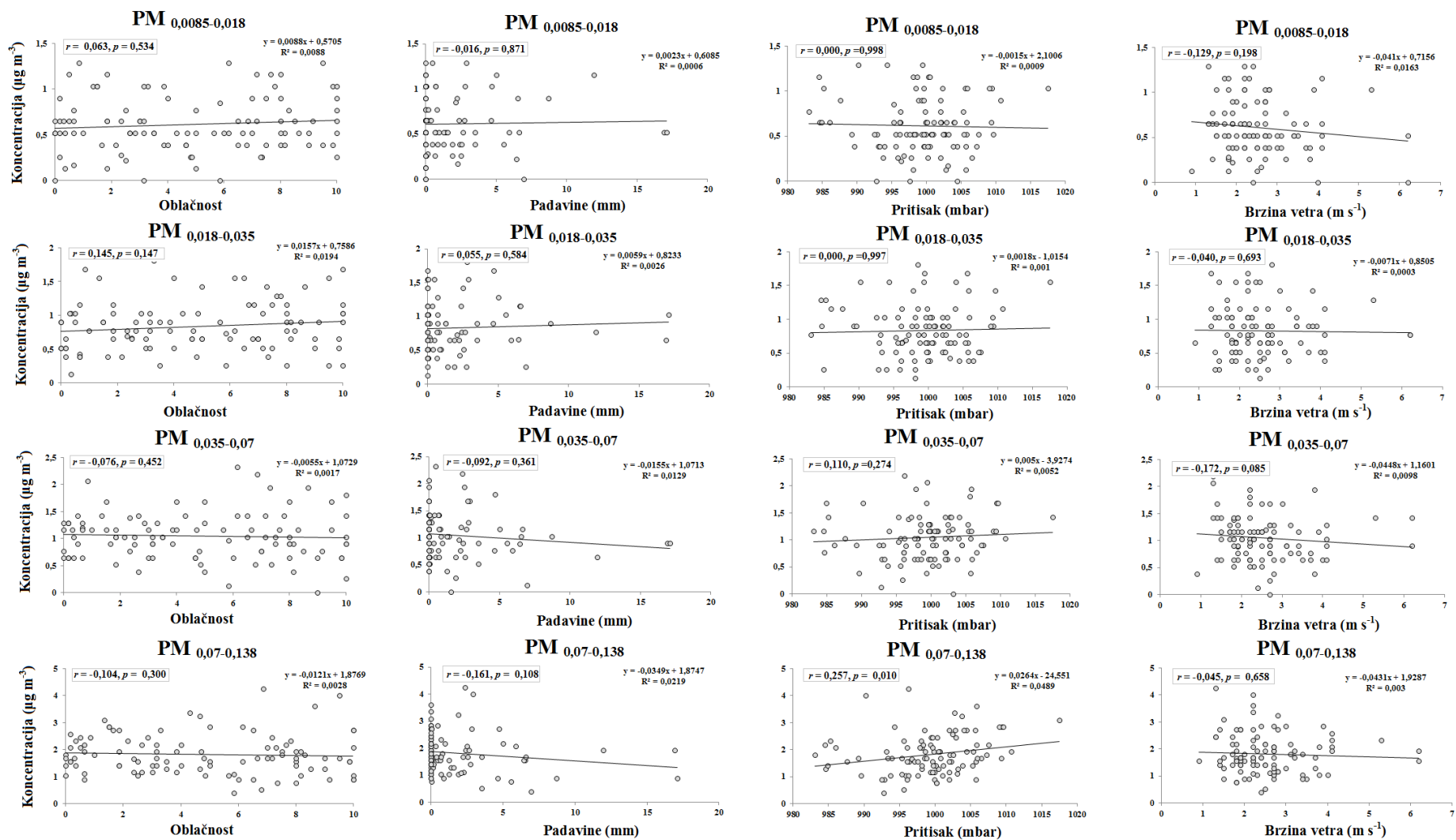
Slika 19 a. Korelacije između masenih koncentracija čestica nukleacionog i Aitken moda i temperature, relativne vlažnosti, napona vodene pare i insolacije



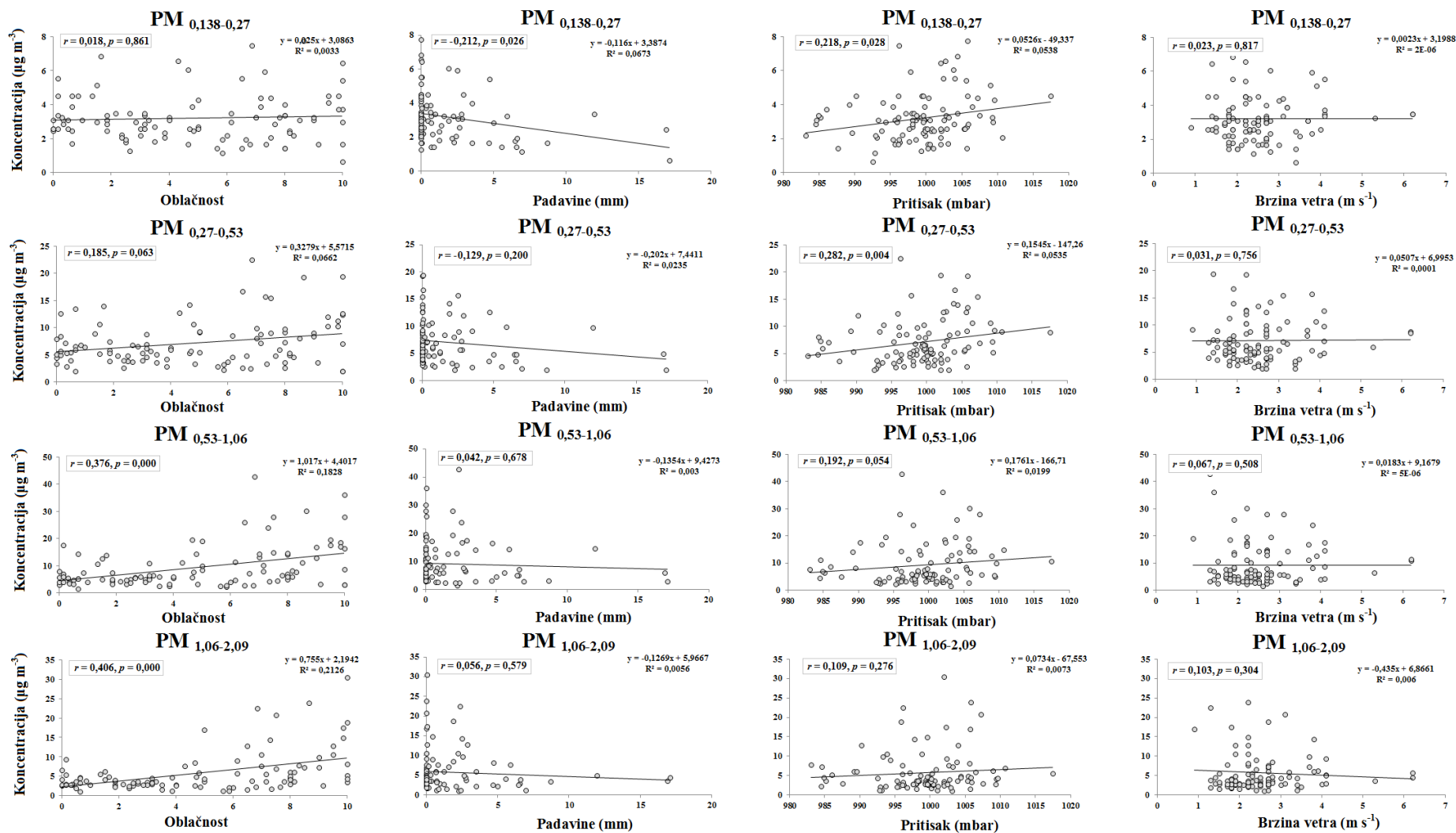
Slika 19 b. Korelacije između masenih koncentracija čestica akumulacionog moda i temperature, relativne vlažnosti, napona vodene pare i insolacije



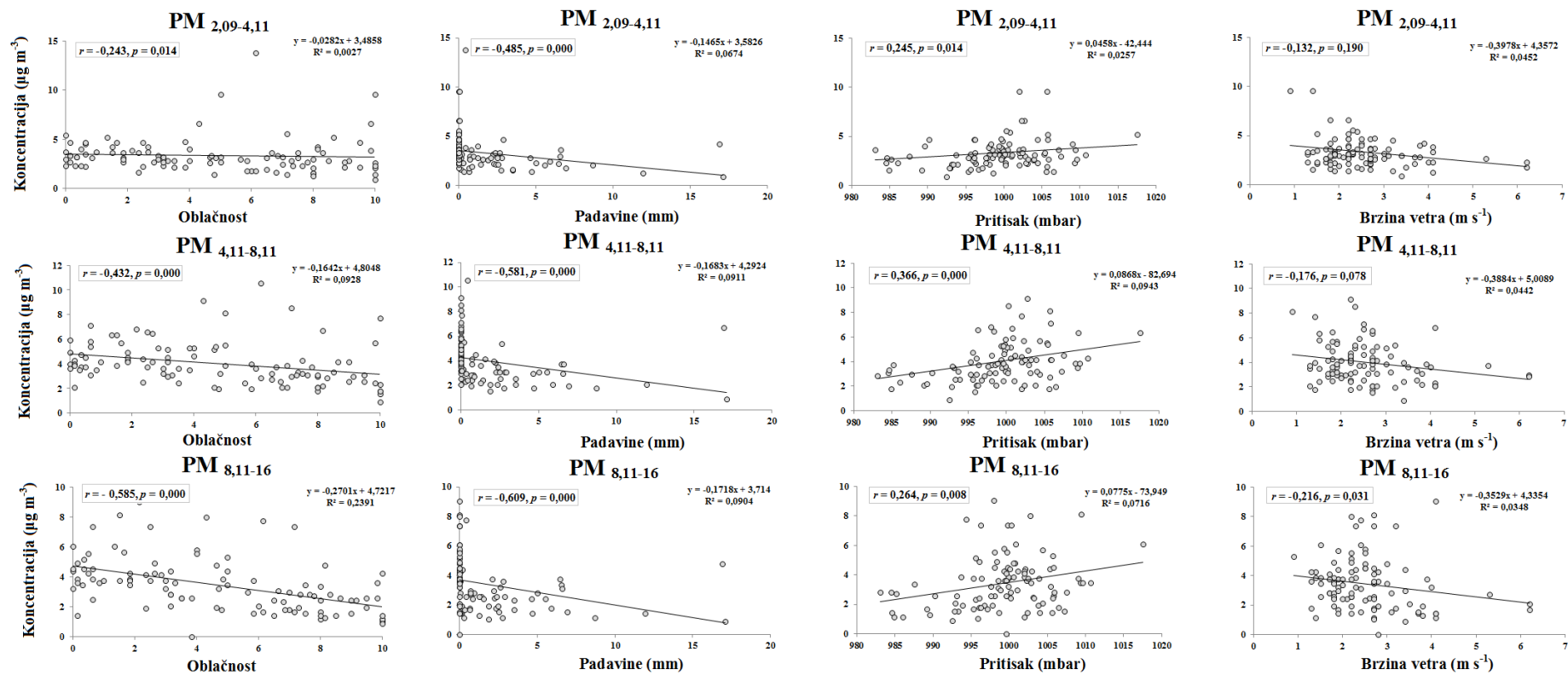
Slika 19 c. Korelacije između masenih koncentracija čestica grubog moda i temperature, relativne vlažnosti, napona vodene pare i insolacije



Slika 20 a. Korelacije između masenih koncentracija čestica nukleacionog i Aitken moda i oblačnosti, padavina, pritiska i brzine vetra



Slika 20 b. Korelacije između masenih koncentracija čestica akumulacionog moda i oblačnosti, padavina, pritiska i brzine vetra



Slika 20 c. Korelacije između masenih koncentracija čestica grubog moda i oblačnosti, padavina, pritiska i brzine vetra

pritisak utiče na koncentraciju polutanata indirektno utičući na uslove atmosfere stabilnosti; uopšte visok atmosferski pritisak je često u vezi sa stabilnom stratifikacijom (Hussein et al., 2006).

3.4. Glavni pravci doprinosa aerosolnih čestica na ispitivanom mernom mestu

Baza podataka sačinjena od masenih koncentracija aerosolnih čestica razdvojenih na jedanaest frakcija veličina podeljena je na osam glavnih pravaca strujanja vazdušnih masa koji odgovaraju meteorološkoj klasifikaciji. U ovom radu za određivanje porekla vazdušnih masa korišćen je *Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory* (HYSPLIT) model, koji predstavlja široko korišćen model za generisanje trajektorija unazad (*backward trajectories*) na datim startnim lokacijama (npr. Rozwadowska et al. 2010; Freitag et al. 2014; Perez et al. 2015; Su et al. 2015).

Trajektorije unazad izračunate su primenom HYSPLIT modela (verzija 4), pri čemu su skupovi podataka *Global Data Assimilation System* (GDAS) korišćeni za praćenje istorije vazduha. Modelu HYSPLIT je pristupljeno putem web aplikacije *Real-time Environmental Applications and Display sYstem* (READY) razvijenim od strane *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA) *Air Resources Laboratory* (ARL) (Draxler et al., 2013). Za svaki od 101 seta uzoraka atmosferskog aerosola izračunate su trajektorije vazdušnih masa koje dolaze do Beograda, za 4 dana unazad. Trajektorije vazdušnih masa su klasifikovane u osam kategorija (98 slučajeva) prema pravcu njihovog prilaza Beogradu, sa 3 nedefinisana slučaja.

U tabeli 18. su prikazane srednje vrednosti masenih koncentracija aerosolnih čestica razdvojenih na jedanaest frakcija veličina sa standardnim devijacijama i procentualni udeli u ukupnoj masenoj koncentraciji čestica, kao i srednje vrednosti masenih koncentracija čestica finog, grubog moda i ukupnih čestica prema pravcima strujanja vazdušnih masa. Tabela 18. sadrži i glavne statističke parametre za navedene pravce strujanja vazdušnih masa.

Dva dominantna pravca su jugozapadni (N=23) sa učešćem od 23,5% i severozapadni (N=20) sa učešćem od 20,4% (tabela 18). Ovi rezultati su u skladu sa rezultatima rada Mihajlidi-Zelić et al. (2015). Dva pravca sa najnižim učešćem od 6,1% i 7,1% bili

zapadni i severoistočni, respektivno. Najniža vrednost ukupne masene koncentracije čestica izmerena je za severoistočni pravac ($32,9 \mu\text{g m}^{-3}$ i SD $17,5 \mu\text{g m}^{-3}$) i za zapadni pravac ($38,1 \mu\text{g m}^{-3}$ i SD $13,0 \mu\text{g m}^{-3}$). Takođe za severoistočni pravac izmerena je i najniža masena koncentracija čestica grubog ($8,4 \mu\text{g m}^{-3}$ i SD $4,4 \mu\text{g m}^{-3}$) i finog ($24,6 \mu\text{g m}^{-3}$ i SD $17,7 \mu\text{g m}^{-3}$) moda (tabela 18. i slika 21).

Najviše vrednosti ukupne masene koncentracije čestica izmerene su za jugoistočni ($45,8 \mu\text{g m}^{-3}$ i SD $18,1 \mu\text{g m}^{-3}$) i južni ($45,6 \mu\text{g m}^{-3}$ i SD $18,5 \mu\text{g m}^{-3}$) pravac, iako je učestalost događaja iz ovih pravaca iznosi 9,2% i 10,2%, respektivno. Takođe za ove pravce izmerene su i najviše srednje vrednosti koncentracija čestica grubog moda (jugoistočni ($12,5 \mu\text{g m}^{-3}$ i SD $5,3 \mu\text{g m}^{-3}$) i južni ($11,9 \mu\text{g m}^{-3}$ i SD $7,7 \mu\text{g m}^{-3}$)) i finog moda (jugoistočni ($33,3 \mu\text{g m}^{-3}$ i SD $17,6 \mu\text{g m}^{-3}$) i južni ($33,7 \mu\text{g m}^{-3}$ i SD $18,1 \mu\text{g m}^{-3}$)) ukazujući da u području koje se nalazi južno od posmatranog mernog mesta, postoje izvori koji daju značajan doprinos koncentraciji čestica grubog i finog moda na ispitivanom mernom mestu.

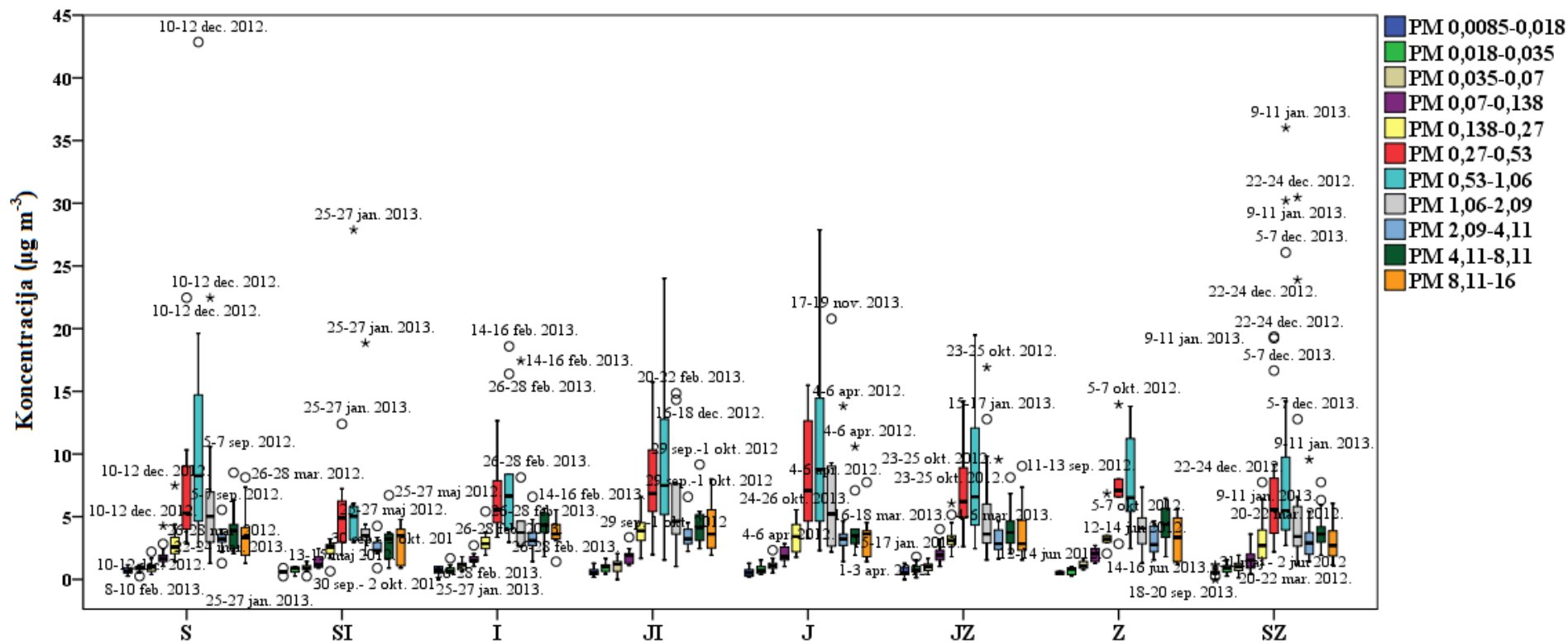
U grubom modu najveće srednje vrednosti koncentracija čestica se uočavaju u frakciji $\text{PM}_{4,11-8,11}$, za jugoistočni pravac ($4,5 \mu\text{g m}^{-3}$ i SD od $2,0 \mu\text{g m}^{-3}$) (tabela 18). Najveće srednje vrednosti koncentracija u finom modu se uočavaju u frakciji $\text{PM}_{0,53-1,06}$ za severni ($11,4 \mu\text{g m}^{-3}$ i SD od $10,9 \mu\text{g m}^{-3}$), južni ($10,7 \mu\text{g m}^{-3}$ i SD od $8,0 \mu\text{g m}^{-3}$) i jugoistočni pravac ($10,0 \mu\text{g m}^{-3}$ i SD od $7,1 \mu\text{g m}^{-3}$).

Kada se posmatra masena koncentraciju čestica finog moda, najveća srednja vrednost masenih koncentracija uočava se za južni pravac sa procentualnim udelom od 71,5% finih čestica u ukupnoj masenoj koncentraciji čestica (tabela 18). Najveći broj netipičnih i ekstremnih vrednosti se uočava za čestice finog moda tokom zimskog perioda i to za severozapadni pravac (slika 21).

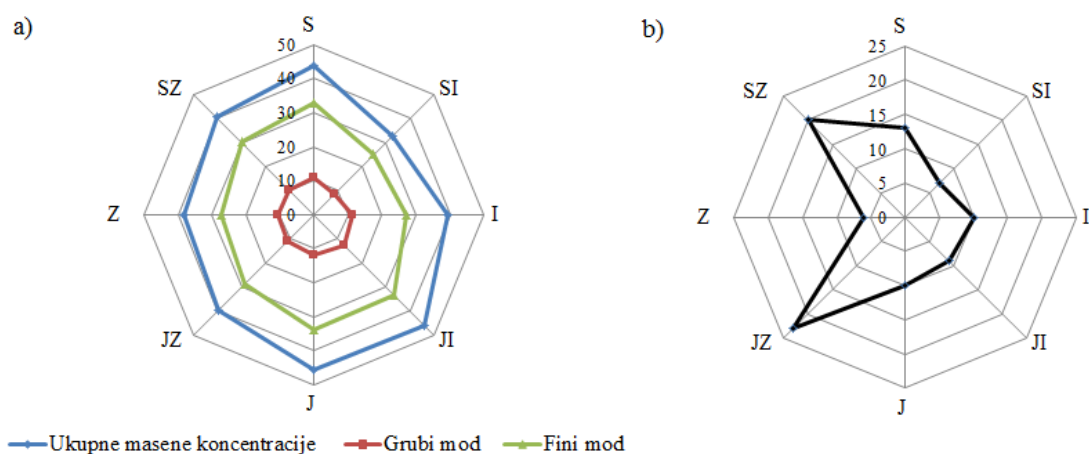
Tabela 18. Srednje vrednosti koncentracija ($\mu\text{g m}^{-3}$) sa standardnim devijacijama i procentualni udeli u ukupnoj masenoj koncentraciji aerosolnih čestica razdvojenih na jedanaest frakcija veličina, kao i čestica finog i grubog moda prema pravcima strujanja vazdušnih masa

	Pravac vetra	S	SI	I	JI	J	JZ	Z	SZ
	N	13	7	10	9	10	23	6	20
	%	13,3	7,1	10,2	9,2	10,2	23,5	6,1	20,4
PM _{0,0085-0,018}	sred. vred. \pm SD	0,7 \pm 0,3	0,6 \pm 0,2	0,7 \pm 0,3	0,6 \pm 0,4	0,6 \pm 0,3	0,6 \pm 0,4	0,5 \pm 0,1	0,6 \pm 0,2
	% ukupne mase	1,9	2,3	1,6	1,5	1,4	1,7	1,5	1,7
PM _{0,018-0,035}	sred. vred. \pm SD	0,8 \pm 0,3	0,8 \pm 0,3	0,8 \pm 0,4	1,0 \pm 0,4	0,8 \pm 0,4	0,8 \pm 0,4	0,7 \pm 0,3	0,9 \pm 0,4
	% ukupne mase	2,3	3,1	2,1	2,3	2,1	2,3	2,1	2,5
PM _{0,035-0,07}	sred. vred. \pm SD	1,0 \pm 0,5	0,9 \pm 0,4	1,1 \pm 0,4	1,1 \pm 0,7	1,2 \pm 0,5	1,0 \pm 0,3	1,2 \pm 0,4	1,0 \pm 0,4
	% ukupne mase	2,5	3,5	3,0	2,8	2,7	2,9	3,4	2,8
PM _{0,07-0,138}	sred. vred. \pm SD	1,9 \pm 0,9	1,4 \pm 0,6	1,6 \pm 0,5	1,9 \pm 0,7	1,9 \pm 0,7	2,1 \pm 0,7	2,0 \pm 0,6	1,6 \pm 0,9
	% ukupne mase	4,5	5,0	4,5	4,5	4,5	5,5	5,6	4,2
PM _{0,138-0,27}	sred. vred. \pm SD	3,1 \pm 1,6	2,3 \pm 0,9	3,1 \pm 1,0	3,9 \pm 1,7	3,4 \pm 1,3	3,3 \pm 1,0	3,6 \pm 1,6	3,1 \pm 1,8
	% ukupne mase	7,1	7,4	8,3	8,6	7,7	8,7	9,5	8,1
PM _{0,27-0,53}	sred. vred. \pm SD	7,5 \pm 5,2	5,4 \pm 3,6	6,6 \pm 3,1	8,2 \pm 4,2	8,2 \pm 4,6	7,0 \pm 3,0	7,6 \pm 3,6	7,1 \pm 5,3
	% ukupne mase	16,5	15,5	17,0	17,0	17,6	17,3	19,3	17,0
PM _{0,53-1,06}	sred. vred. \pm SD	11,4 \pm 10,9	7,7 \pm 9,0	8,1 \pm 5,3	10,0 \pm 7,1	10,7 \pm 8,0	8,7 \pm 5,4	7,7 \pm 4,1	9,5 \pm 9,7
	% ukupne mase	22,8	19,6	20,4	19,8	21,7	20,4	19,2	20,6
PM _{1,06-2,09}	sred. vred. \pm SD	6,4 \pm 5,6	5,5 \pm 5,9	5,3 \pm 4,6	6,6 \pm 5,0	6,9 \pm 5,6	5,2 \pm 3,8	4,1 \pm 2,1	6,3 \pm 7,7
	% ukupne mase	13,2	15,7	12,0	13,0	13,8	12,0	10,7	12,7
Σ fini mod	sred. vred. \pm SD	32,9 \pm 24,1	24,6 \pm 17,7	27,2 \pm 13,7	33,3 \pm 17,6	33,7 \pm 18,1	28,6 \pm 12,6	27,4 \pm 10,5	30,1 \pm 25,3
	% ukupne mase	70,9	72,2	69	69,5	71,5	70,7	71,3	69,7
PM _{2,09-4,11}	sred. vred. \pm SD	3,3 \pm 1,0	2,5 \pm 1,1	3,4 \pm 1,4	3,7 \pm 1,3	4,1 \pm 3,5	3,3 \pm 1,6	3,0 \pm 1,2	3,3 \pm 1,9
	% ukupne mase	8,9	8,4	8,6	8,8	9,3	8,6	8,1	9,2
PM _{4,11-8,11}	sred. vred. \pm SD	3,9 \pm 1,9	3,1 \pm 1,9	4,3 \pm 1,2	4,5 \pm 2,0	4,3 \pm 2,6	4,0 \pm 1,6	4,3 \pm 1,7	3,9 \pm 1,5
	% ukupne mase	10,3	10,1	11,6	11,1	10,2	10,8	11,9	11,6
PM _{8,11-16}	sred. vred. \pm SD	3,6 \pm 2,1	2,8 \pm 1,7	3,8 \pm 1,2	4,3 \pm 2,3	3,5 \pm 1,8	3,6 \pm 1,9	3,3 \pm 1,9	3,1 \pm 1,4
	% ukupne mase	9,9	9,3	10,7	10,6	9,0	9,9	8,8	9,4
Σ grubi mod	sred. vred. \pm SD	10,7 \pm 4,6	8,4 \pm 4,4	11,2 \pm 3,2	12,5 \pm 5,3	11,9 \pm 7,7	10,9 \pm 4,6	10,7 \pm 4,6	10,3 \pm 4,4
	% ukupne mase	29,1	27,8	31,0	30,5	28,5	29,3	28,7	30,3
Ukupno Σ	sred. vred. \pm SD	43,6 \pm 23,3	32,9 \pm 17,5	39,4 \pm 14,5	45,8 \pm 18,1	45,6 \pm 18,5	39,6 \pm 13,3	38,1 \pm 13,0	40,5 \pm 27,6
	% ukupne mase	100	100	100	100	100	100	100	100

Slika 21. Raspodela masenih koncentracija čestica sa medijanama, iterkvartilnim rasponima (IQR) (Q_1 -25-tom percentilu i Q_3 -75-tom percentilu), minimalnim, maksimalnim, netipičnim vrednostima - ° (> 1,5 IQR) i ekstremnim vrednostima - * (> 3 IQR) prema pravcima strujanja vazдушnih masa



Koristeći podatke iz tabele 18. na slici 22.a) prikazane su ruže koncentracionog fluksa ($\mu\text{g m}^{-3}$) ukupnih masenih koncentracija aerosolnih čestica, koncentracija čestica grubog i finog moda, a na slici 22.b) prikazana je učestanost strujanja vazdušnih masa iz 8 glavnih pravaca koji odgovaraju danima uzorkovanja. Sa slike 22.b) se vidi da su dva dominantna pravca strujanja vazdušnih masa jugozapadni (N=23) (sa učešćem od 23,5%) i severozapadni (N=20) (sa učešćem od 20,4%) (tabela 18). Međutim, kada se posmatraju ruže ukupnih masenih koncentracija, koncentracija čestica grubog i finog moda (slika 22.a) može se zaključiti da ovi pravci ne učestvuju sa najvećim doprinosom, već da značajni doprinosi masi čestica potiču i iz drugih pravaca sa nižom učestalošću događaja.



Slika 22. Ruže ukupnih masenih koncentracija, koncentracija čestica grubog i finog moda (a) i strujanja vazdušnih masa (b), za period uzorkovanja od marta 2012. do decembra 2013. godine

3.5. Statistička obrada podataka masenih koncentracija aerosolnih čestica i modelovanje

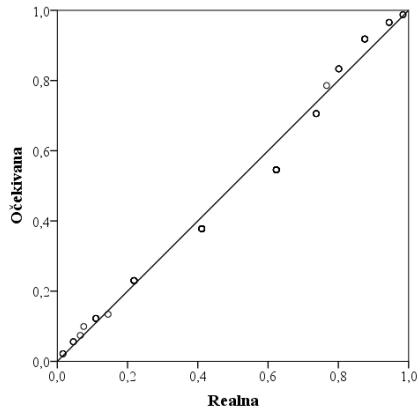
Statističkoj analizi podvrgnuta je osnovna baza podataka masenih koncentracija aerosolnih čestica razdvojenih na jedanaest frakcija veličina. Izvršeno je testiranje slaganja statističkih funkcija dobijenih iz realnih podataka sa teorijskim primenom grafičke analize kvantila, a od multivarijantnih analiza podataka urađena je faktorska analiza.

3.5.1. Testiranje slaganja realnih statističkih funkcija sa očekivanim pomoću kvantila

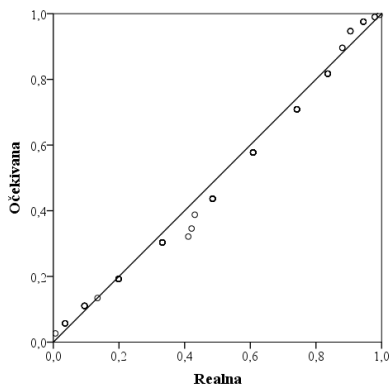
Testiranje slaganja realnih statističkih funkcija sa očekivanim može se primeniti u cilju procene relativne udaljenosti izvora emisije od receptora (mernog mesta). Više nezavisnih faktora uzrokuje kompleksne atmosferske procese. U skupovima podataka o kvalitetu vazduha, postoje netipične (*outlier-i*) i ekstremne vrednosti koje narušavaju raspodelu, pomerajući maksimum ka nižim vrednostima, proširujući „rep” u oblasti visokih koncentracija, formirajući log-normalnu raspodelu (Đorđević et al., 2004; Reimann and Filzmoser, 2000). Ako su izvori emisija u blizini mernog mesta, ove skupove podataka najbolje opisuje log-normalna raspodela. Varijacije vetra opisane su 2- i 3-parametarskom Weibull-ovom raspodelom (Đorđević et al., 2004; Wais, 2017a, 2017b), a mogu opisati čestice koje vetar prenosi iz udaljenih izvora do ispitivane oblasti. Ove vrste raspodela se mogu primeniti na baze podataka koje sadrže masene koncentracije čestica.

P-P test kvantila je primenjen za analizu masenih koncentracija čestica razdvojenih na jedanaest frakcija veličina. Blom-ov model procene (dodeljivanjem veza između aritmetičkih sredina) korišćen je za izračunavanje očekivanih kvantila normalne, log-normalne i 3-parametarske Weibull-ove raspodele.

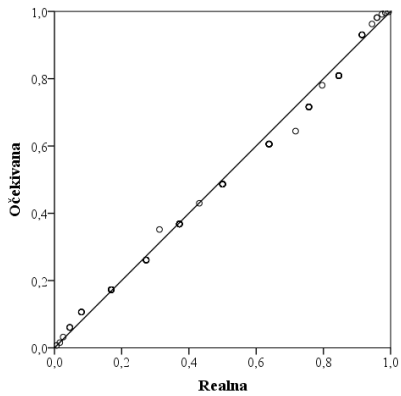
Na slikama od 23. do 33. su prikazana slaganja osnovne baze podataka masenih koncentracija čestica, za svaku ispitivanu frakciju pojedinačno, testiranjem kvantila normalne, log-normalne i 3-parametarske Weibull-ove raspodele.



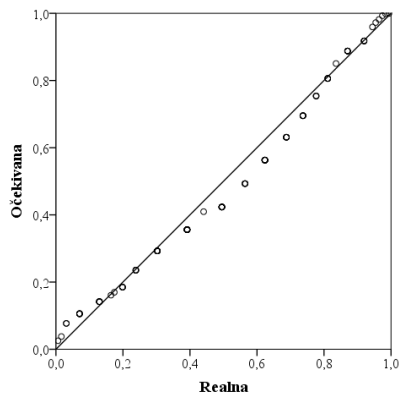
Slika 23. Slaganje kvantila normalne raspodele za PM $_{0,0085-0,018}$



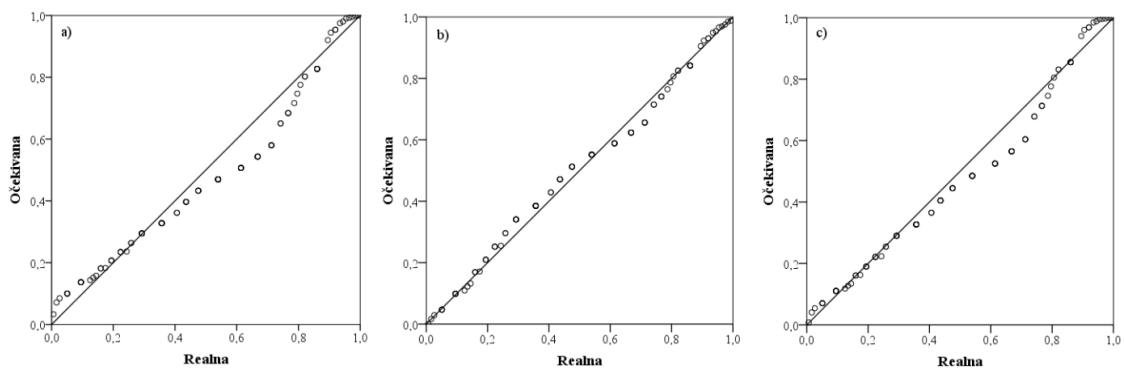
Slika 24. Slaganje kvantila normalne raspodele za PM $_{0,018-0,035}$



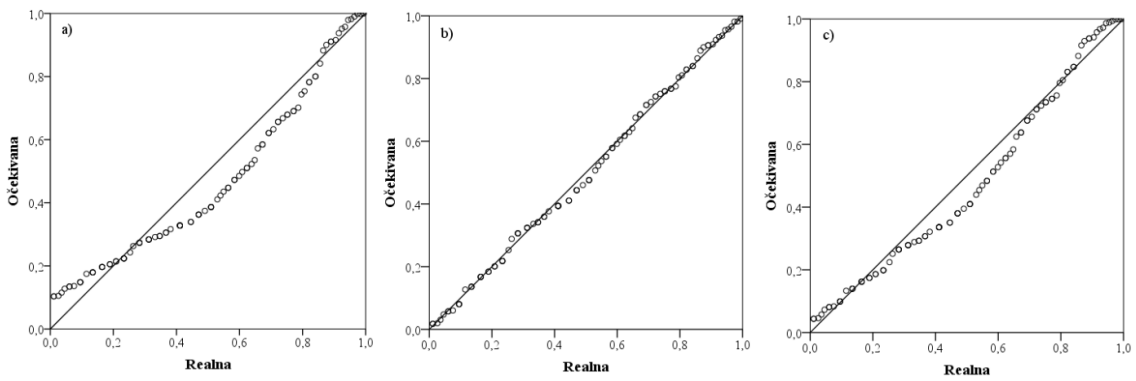
Slika 25. Slaganje kvantila normalne raspodele za PM $_{0,035-0,07}$



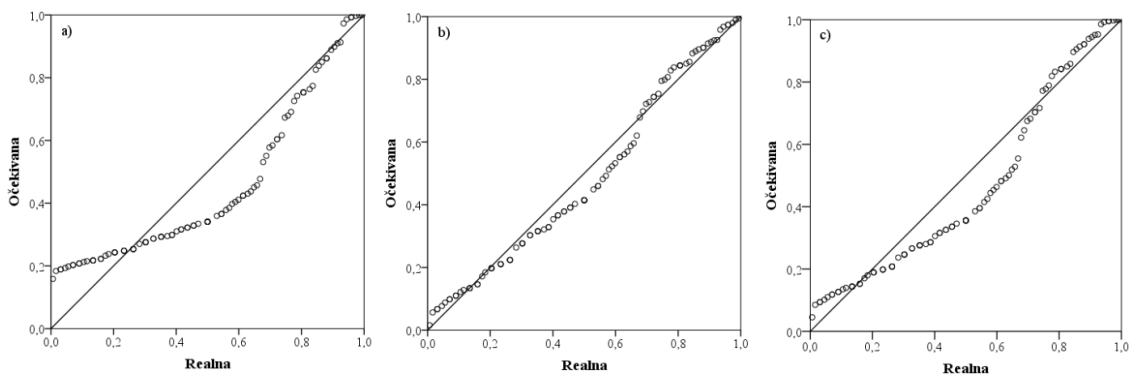
Slika 26. Slaganje kvantila normalne raspodele za $PM_{0,07-0,138}$



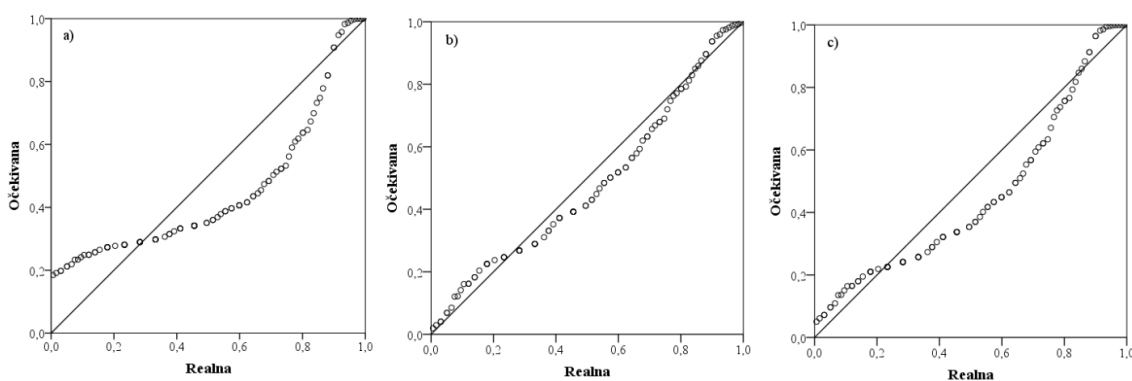
Slika 27. Slaganje kvantila a) normalne, b) log-normalne i c) Weibull-ove raspodele za $PM_{0,138-0,27}$



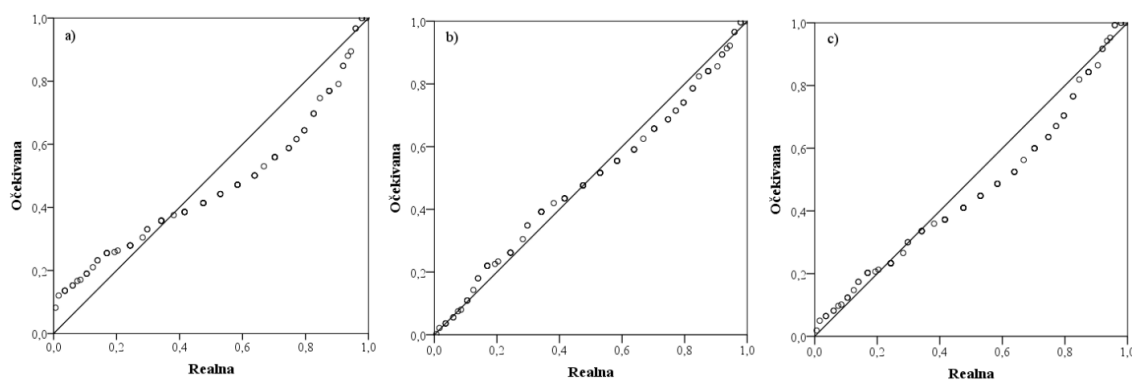
Slika 28. Slaganje kvantila a) normalne, b) log-normalne i c) Weibull-ove raspodele za $PM_{0,27-0,53}$



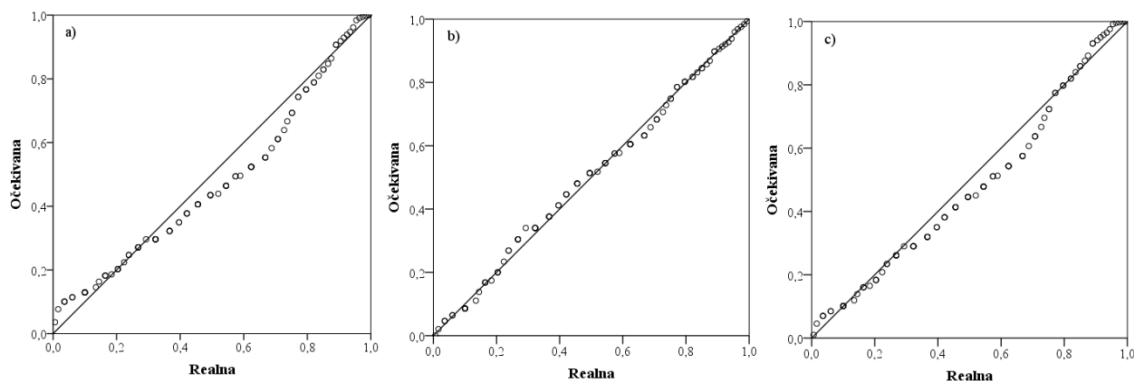
Slika 29. Slaganje kvantila a) normalne, b) log-normalne i c) Weibull-ove raspodele za PM $0,53-1,06$



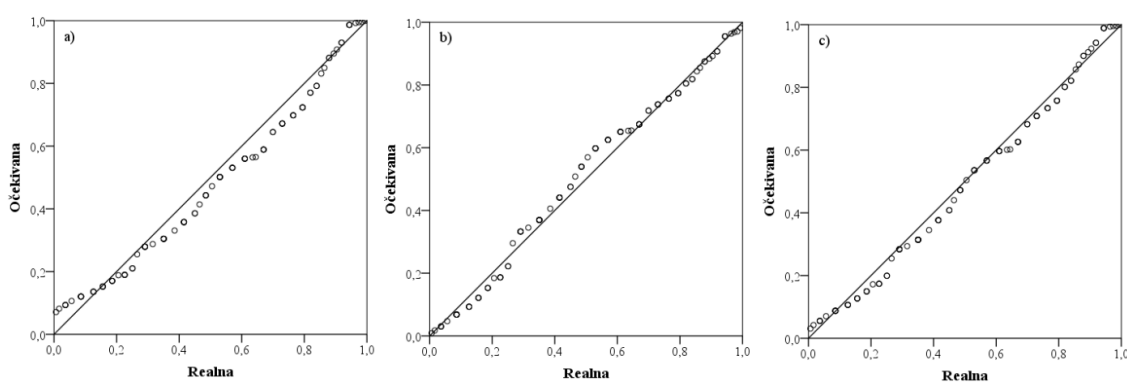
Slika 30. Slaganje kvantila a) normalne, b) log-normalne i c) Weibull-ove raspodele za PM $1,06-2,09$



Slika 31. Slaganje kvantila a) normalne, b) log-normalne i c) Weibull-ove raspodele za PM $2,09-4,11$



Slika 32. Slaganje kvantila a) normalne, b) log-normalne i c) Weibull-ove raspodele za PM_{4,11-8,11}



Slika 33. Slaganje kvantila a) normalne, b) log-normalne i c) Weibull-ove raspodele za PM_{8,11-16}

Frakcije PM_{0,0085-0,018}, PM_{0,018-0,035}, PM_{0,035-0,07} i PM_{0,07-0,138} su pokazale slaganje samo sa normalnom raspodelom (slike 23. – 26.), što ukazuje na njihovo konstantno i uravnoteženo prisustvo u atmosferi, kao rezultat nukleacije gasnih prekursora, kondenzacije para emitovanih iz prirodnih i antropogenih izvora i njihove transformacije u Aitken mod. Testiranje slaganja realnih statističkih funkcija sa očekivanim pomoću kvantila primenjenih na skupove podataka aerosolnih čestica frakcija PM_{0,138-0,27}, PM_{0,27-0,53}, PM_{0,53-1,06}, PM_{1,06-2,09} i PM_{2,09-4,11} je pokazalo najmanje odstupanje od log-normalne raspodele (slike 27. – 31.), što može ukazivati na postojanje lokalnih izvora emisije čestica ovih opsega veličina sa dominantnim doprinosom. Skupovi podataka za frakcije PM_{4,11-8,11} i PM_{8,11-16} su pokazale relativno dobro slaganje sa log-normalnom i Weibull-ovom raspodelom (slike 32. i 33.), što ukazuje na postojanje lokalnih izvora emisija, ali i na postojanje složenih procesa prenosa aerosolnih čestica iz udaljenih izvora. Najmanje odstupanje od log-normalne raspodele

za frakcije $PM_{0,138-0,27}$, $PM_{0,27-0,53}$, $PM_{0,53-1,06}$, $PM_{1,06-2,09}$ bi se moglo povezati sa izvorima emisija kao što su grejanje, saobraćaj, sagorevanje biomase, dok se slaganje skupova podataka za frakcije $PM_{2,09-4,11}$, $PM_{4,11-8,11}$ i $PM_{8,11-16}$ sa log-normalnom raspodelom može povezati sa lokalnom resuspenzijom, prvenstveno drumske prašine, kao dominantnim procesom za čestice koje ulaze u vazduh sa okolnog zemljišta.

3.5.2. Multivarijantna statistička analiza podataka

3.5.2.1. Multivarijantno modelovanje primenom faktorske analize

Analiza glavnih komponentata (PCA) je primenjena za identifikaciju i procenu mogućih izvora čestica različitih opsega veličina, koristeći *varimax* rotaciju i zadržavanje glavnih komponentata sa sopstvenim vrednostima većim od 1. Masene koncentracije aerosolnih čestica razdvojenih na jedanaest različitih opsega veličina prečnika podvrgnute su analizi glavnih komponentata (PCA) u programu IBM SPSS (verzija 23).

Tabela 19. Matrica komponenti i zbira varijansi

Faktor	Inicijalne sopstvene vrednosti			Izdvojene sume			Rotacija ekstrahovanih suma		
	Vrednost	% Var.	Kum. %	Vrednost	% Var.	Kum. %	Vrednost	% Var.	Kum. %
1	4,587	41,698	41,698	4,587	41,698	41,698	3,942	35,838	35,838
2	2,710	24,640	66,338	2,710	24,640	66,338	2,545	23,138	58,976
3	1,667	15,154	81,492	1,667	15,154	81,492	2,477	22,516	81,492
4	0,740	6,724	88,216						
5	0,460	4,179	92,395						
6	0,351	3,195	95,590						
7	0,176	1,599	97,188						
8	0,145	1,320	98,509						
9	0,109	0,987	99,496						
10	0,043	0,393	99,889						
11	0,012	0,111	100,000						

Analizom glavnih komponentata izdvojena su tri faktora sa karakterističnim vrednostima preko 1 (4,587, 2,710, 1,667), koje objašnjavaju 41,7%, 24,6% i 15,2% varijanse (tabela 19). Trokomponentno rešenje objasnilo je ukupno 81,5% varijanse, pri čemu je inicijalna sopstvena vrednost prvog izdvojenog faktora bila 4,587 i sa 41,7% objašnjene varijanse u odnosu na ostale, predstavlja znatno višu vrednost, što ukazuje na postojanje

jednog izvora ili grupe izvora emisija čestica iz opsega veličina prvenstveno akumulacionog i delom Aitken moda.

Tabela 20. Rotirani faktori, dobijeni primenom *varimax* rotacije

	Faktor		
	F1	F2	F3
PM _{0,0085-0,018}	-0,069	0,170	0,758
PM _{0,018-0,035}	0,074	0,012	0,855
PM _{0,035-0,07}	0,243	0,106	0,784
PM _{0,07-0,138}	0,581	0,206	0,632
PM _{0,138-0,27}	0,845	0,099	0,299
PM _{0,27-0,53}	0,967	-0,006	0,140
PM _{0,53-1,06}	0,968	-0,095	0,020
PM _{1,06-2,09}	0,907	0,080	-0,020
PM _{2,09-4,11}	0,299	0,842	0,111
PM _{4,11-8,11}	0,018	0,963	0,097
PM _{8,11-16}	-0,193	0,895	0,155

* Masni brojevi predstavljaju značajne doprinose faktoru

Da bi se lakše protumačile tri izdvojene komponente, sprovedena je *varimax* rotacija i rezultati su prikazani u tabeli 20. *Varimax* rotacija pokušava da minimizira broj promenljivih sa visokim apsolutnim vrednostima faktorskih težina (Pallant, 2009). Značajnim se može smatrati uticaj čija je sopstvena vrednost rotiranog sopstvenog vektora bliska 0,500 ili veća (Đorđević, 2004). U tri izdvojene komponente sve promenljive daju znatne težine samo po jednoj od komponenata, osim promenljive PM_{0,07-0,138}.

U prvom faktoru (F1) visoke su sopstvene vrednosti rotiranog sopstvenog vektora za PM_{0,07-0,138} (0,581), PM_{0,138-0,27} (0,845), PM_{0,27-0,53} (0,967), PM_{0,53-1,06} (0,968) i PM_{1,06-2,09} (0,907) (tabela 20). Za ovaj faktor je karakteristično da ima znatno višu vrednost inicijalne sopstvene vrednosti (4,587) od ostalih. Na osnovu opsega veličina čestica u prvom faktoru, koji obuhvata čestice prvenstveno iz akumulacionog moda i delom Aitken moda, ovaj faktor bi se mogao povezati sa sagorevanjem drveta, fosilnih goriva i biomase. U drugom faktoru su visoke sopstvene vrednosti rotiranog sopstvenog vektora za PM_{2,09-4,11} (0,842), PM_{4,11-8,11} (0,963) i PM_{8,11-16} (0,895) i ovaj faktor bi se mogao povezati sa resuspenzijom. Treći faktor karakterišu visoke sopstvene vrednosti rotiranog sopstvenog vektora za PM_{0,0085-0,018} (0,758), PM_{0,018-0,035} (0,855), PM_{0,035-0,07} (0,784) i

$PM_{0,07-0,138}$ (0,632) i ovaj faktor bi se mogao povezati sa procesima nukleacije. Pojava $PM_{0,07-0,138}$ u dva faktora (prvom i trećem) ukazuje na postojanje doprinosa dve vrste izvora, pri čemu je doprinos trećeg, koji je definisan faktorom F3, veći.

3.6. Masene koncentracije elemenata izmerenih u česticama atmosferskog aerosola

Uzorci čestica atmosferskog aerosola koji su sakupljeni Tedlar filterima su razarani prema opisanoj proceduri, a potom su razblaženi do zapremine od 25 ml. Iz vrednosti izmerenih koncentracija elemenata u rastvoru i zapremine provučenog vazduha kroz kaskadni impaktor izračunate su usrednjene 48-časovne koncentracije elemenata u atmosferskom aerosolu primenom sledeće jednačine:

$$C \left(\frac{ng}{m^3} \right) = \frac{(C_{uzorak} - C_{slepapropa}) \frac{ng}{ml} \times 25ml}{V m^3}$$

pri čemu je:

$C \left(\frac{ng}{m^3} \right)$ - koncentracija ispitivanog elementa u vazduhu,

$C_{uzorak} \left(\frac{ng}{ml} \right)$ - koncentracija ispitivanog elementa u uzorku,

$C_{slepapropa} \left(\frac{ng}{ml} \right)$ - koncentracija ispitivanog elementa u slepoj probi filtera,

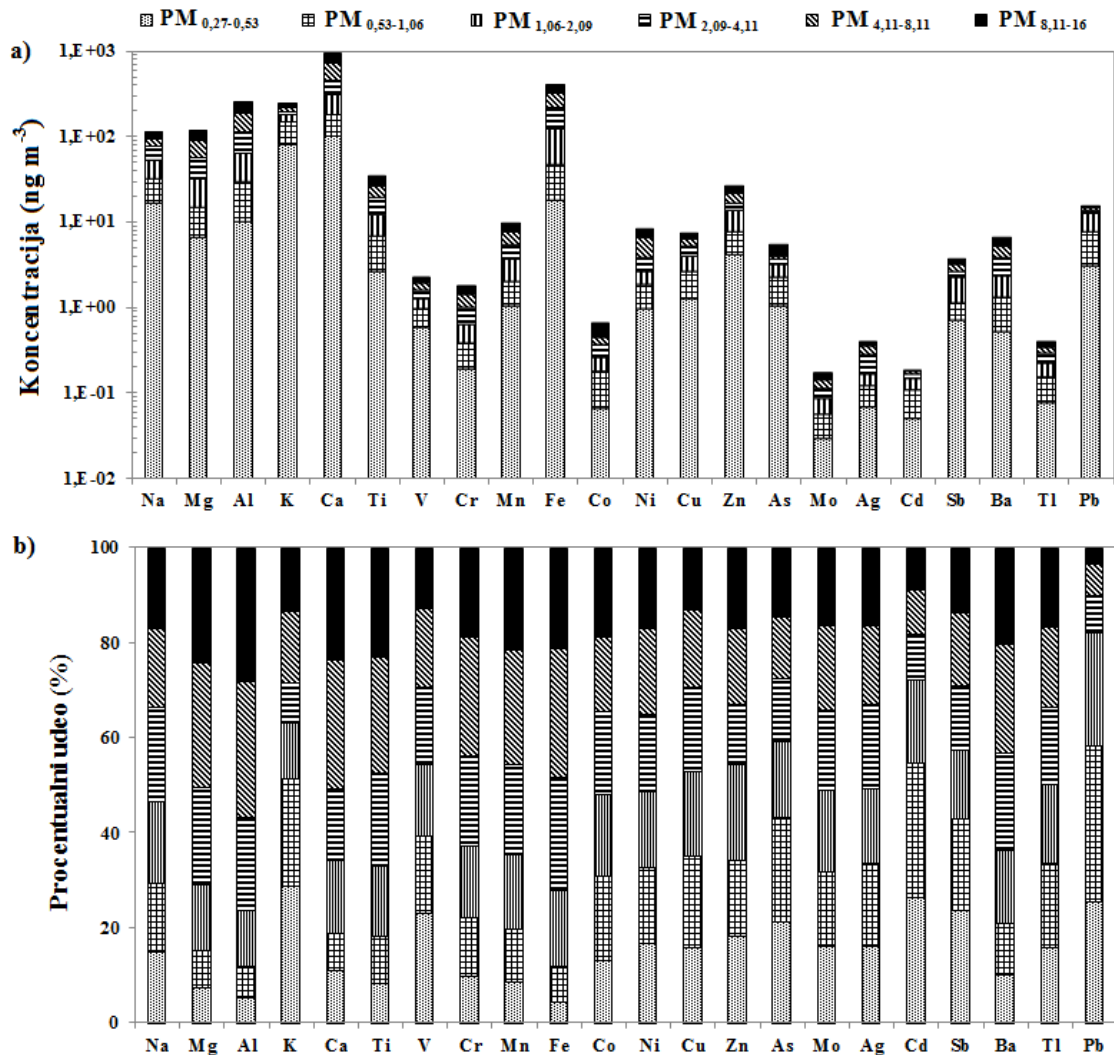
$V(m^3)$ - zapremina provučenog vazduha kroz kaskadni impaktor tokom 48 sati.

Koncentracije elemenata u uzorcima čestica aerosola koje su sakupljane na Tedlar filterima (frakcije PM_{0,27-0,53}, PM_{0,53-1,06}, PM_{1,06-2,09}, PM_{2,09-4,11}, PM_{4,11-8,11} i PM_{8,11-16}) su određene i primenom formule navedene iznad izračunate su koncentracije ispitivanih elemenata u ovim frakcijama atmosferskog aerosola. Analizirano je sledećih 25 elemenata: Al, Ag, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Ti, Tl, V i Zn, ali su koncentracije Be, Hg i Se bile ispod granice detekcije u svim ispitivanim uzorcima aerosolnih čestica. Granica detekcije elementa u vazduhu izračunata je korišćenjem vrednosti granice detekcije masene spektrometrije sa induktivno spregnutom plazmom, zapremine analiziranog rastvora i zapremine provučenog vazduha kroz kaskadni impaktor (Pan et al., 2013). Polovina vrednosti na ovaj način izračunate granice detekcije je pridružena podacima čije su merene koncentracije bile ispod vrednosti granice detekcije elementa.

Baza podataka sa koncentracijama elemenata sadržanih u svakoj od šest ispitivanih frakcija aerosolnih čestica (ukupno 606 pojedinačnih uzoraka) je podvrgnuta statističkoj

analizi. U ovoj bazi podataka nalaze se vrednosti koncentracija elemenata koje su bile ispod vrednosti granice detekcije, kojima su u statističkoj analizi pridružene vrednosti polovine granice detekcije.

Na slici 34. prikazane su srednje vrednosti koncentracija elemenata i procentualni udeli zastupljenosti elemenata u ispitivanim frakcijama veličina čestica atmosferskog aerosola tokom cele kampanje merenja. Najzastupljeniji element u ispitivanom aerosolu bio je Ca, a zatim slede Fe, Al, K, Mg i Na (slika 34 a). Niže srednje koncentracije su izmerene za Pb, Ti i Zn, a zatim slede As, Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Sb i V. Elementi sa najnižim srednjim koncentracijama bili su Ag, Cd, Mo i Tl. Najveći procentualni udeo As, Cd, K, Pb i Sb je bio prisutan u frakcijama čestica finog moda ($PM_{0,27-2,09}$), dok su u grubom modu ($PM_{2,09-16}$) dominirali Al, Ba, Ca, Cr, Fe, Mg, Mn i Ti (slika 34 b).



Slika 34. Srednje vrednosti koncentracija (ng m^{-3}) i procentualni udeli (%) zastupljenosti elemenata u ispitivanim D_p frakcijama tokom kampanje merenja

Raspodela srednjih vrednosti sa standardnim devijacijama, minimumima i maksimumima koncentracija ispitivanih elemenata u svakoj D_p frakciji izračunata za ceo period merenja prikazana je u tabeli 21. U tabeli se mogu uočiti tri tipa raspodele maksimalnih srednjih vrednosti koncentracija sa karakterističnim položajima maksimuma u različitim D_p intervalima, zavisno od elementa.

Jednu grupu elemenata karakterišu maksimalne srednje vrednosti koncentracija u D_p intervalima finog moda kao što Cd, Cu, K, Pb, Sb, Tl i V. K i V imaju maksimalnu srednju vrednost koncentracije u opsegu $\text{PM}_{0,27-0,53}$, Cd i Tl u opsegu $\text{PM}_{0,53-1,06}$ i Cu, Pb i Sb u opsegu $\text{PM}_{1,06-2,09}$.

Tabela 21. Srednja vrednost koncentracija elemenata (ng m^{-3}) sa standardnim devijacijama (min. i maks.) u ispitivanim *Dp* frakcijama (mart 2012. – decembar 2013. godine)

	PM _{0,27-0,53}	PM _{0,53-1,06}	PM _{1,06-2,09}	PM _{2,09-4,11}	PM _{4,11-8,11}	PM _{8,11-16}
	Sred.vred ± SD (Min. – Maks.)	Sred.vred ± SD (Min. – Maks.)	Sred.vred ± SD (Min. – Maks.)	Sred.vred ± SD (Min. – Maks.)	Sred.vred ± SD (Min. – Maks.)	Sred.vred ± SD (Min. – Maks.)
K	79 ± 94 (Udl – 420)	69 ± 93 (Udl – 514)	31 ± 43 (Udl – 252)	18 ± 28 (Udl – 132)	24 ± 29 (Udl – 133)	24 ± 33 (Udl – 189)
V	0,57 ± 0,56 (Udl – 2,58)	0,38 ± 0,32 (Udl – 1,53)	0,31 ± 0,18 (0,07 – 0,94)	0,33 ± 0,19 (Udl – 1,03)	0,34 ± 0,19 (0,09 – 0,97)	0,26 ± 0,15 (Udl – 0,82)
Cd	0,05 ± 0,04 (Udl – 0,32)	0,06 ± 0,06 (Udl – 0,36)	0,04 ± 0,06 (Udl – 0,50)	0,02 ± 0,02 (Udl – 0,17)	0,01 ± 0,01 (Udl – 0,07)	0,01 ± 0,01 (Udl – 0,07)
Tl	0,07 ± 0,29 (Udl – 2,92)	0,08 ± 0,18 (Udl – 1,22)	0,07 ± 0,16 (Udl – 1,33)	0,06 ± 0,13 (Udl – 1,10)	0,05 ± 0,08 (Udl – 0,67)	0,06 ± 0,09 (Udl – 0,65)
Cu	1,2 ± 2,1 (Udl – 16,3)	1,3 ± 1,3 (Udl – 7,5)	1,4 ± 2,7 (Udl – 25,3)	1,2 ± 1,3 (Udl – 6,3)	1,0 ± 0,9 (Udl – 4,6)	1,0 ± 1,5 (Udl – 9,6)
Pb	3,01 ± 3,98 (Udl – 29,69)	4,44 ± 8,38 (Udl – 75,02)	4,99 ± 16,39 (Udl – 156,02)	1,25 ± 2,62 (Udl – 17,65)	1,02 ± 3,27 (Udl – 30,45)	0,47 ± 0,87 (Udl – 5,43)
Sb	0,69 ± 1,65 (Udl – 15,58)	0,39 ± 0,42 (Udl – 3,49)	1,15 ± 7,92 (Udl – 79,74)	0,29 ± 0,33 (Udl – 1,66)	0,58 ± 1,88 (Udl – 17,16)	0,52 ± 1,37 (Udl – 10,14)
Na	17 ± 35 (Udl – 241)	15 ± 23 (Udl – 111)	21 ± 34 (Udl – 208)	23 ± 35 (Udl – 175)	18 ± 24 (Udl – 116)	19 ± 36 (Udl – 223)
Ba	0,5 ± 0,3 (Udl – 2,6)	0,8 ± 2,6 (Udl – 27,1)	1,0 ± 0,8 (Udl – 4,0)	1,4 ± 1,4 (Udl – 12,0)	1,5 ± 1,0 (Udl – 4,8)	1,4 ± 1,3 (Udl – 11,3)
Ca	101 ± 159 (Udl – 830)	78 ± 171 (Udl – 1116)	128 ± 188 (Udl – 869)	146 ± 202 (Udl – 1092)	256 ± 302 (Udl – 1811)	246 ± 329 (Udl – 1950)
Cr	0,19 ± 0,62 (Udl – 6,09)	0,19 ± 0,26 (Udl – 1,67)	0,25 ± 0,26 (Udl – 1,37)	0,34 ± 0,38 (Udl – 2,19)	0,43 ± 0,45 (Udl – 2,33)	0,38 ± 0,61 (Udl – 4,15)
Fe	17,7 ± 26,0 (Udl – 168,3)	28,7 ± 23,2 (Udl – 113,9)	74,1 ± 122,9 (2,8 – 1183,1)	94,1 ± 68,2 (8,7 – 417,2)	108,3 ± 73,2 (16,2 – 381,4)	88,7 ± 61,8 (Udl – 266,3)
Mg	7 ± 4 (Udl – 24)	8 ± 7 (Udl – 34)	16 ± 17 (Udl – 118)	25 ± 21 (Udl – 142)	33 ± 31 (Udl – 263)	30 ± 20 (Udl – 84)
Mn	1,01 ± 3,37 (Udl – 32,61)	0,95 ± 0,52 (Udl – 2,28)	1,73 ± 4,05 (0,16 – 41,01)	1,73 ± 1,24 (0,15 – 7,47)	2,18 ± 1,36 (0,28 – 6,91)	1,99 ± 1,33 (Udl – 5,73)
Ni	1,0 ± 2,5 (Udl – 23,3)	0,8 ± 1,3 (Udl – 11,8)	0,8 ± 0,7 (Udl – 4,6)	1,2 ± 4,2 (Udl – 41,5)	2,8 ± 19,4 (Udl – 195,9)	1,8 ± 6,6 (Udl – 55,1)
Ti	2,6 ± 7,9 (Udl – 67,2)	4,1 ± 9,4 (Udl – 63,8)	5,4 ± 8,4 (Udl – 44,0)	6,8 ± 9,6 (Udl – 58,2)	7,6 ± 11,0 (Udl – 68,2)	7,2 ± 9,2 (Udl – 34,2)
Al	10 ± 36 (Udl – 365)	20 ± 84 (Udl – 840)	33 ± 48 (Udl – 326)	52 ± 58 (Udl – 382)	69 ± 64 (Udl – 317)	71 ± 67 (Udl – 355)
Ag	0,07 ± 0,24 (Udl – 1,90)	0,05 ± 0,14 (Udl – 1,28)	0,04 ± 0,11 (Udl – 1,05)	0,11 ± 0,39 (Udl – 2,94)	0,08 ± 0,26 (Udl – 2,19)	0,04 ± 0,08 (Udl – 0,56)
As	1,04 ± 2,61 (Udl – 19,11)	1,16 ± 5,04 (Udl – 49,28)	0,95 ± 4,18 (Udl – 34,52)	0,49 ± 1,51 (Udl – 11,97)	0,28 ± 0,45 (Udl – 2,55)	1,48 ± 6,60 (Udl – 49,45)
Co	0,06 ± 0,12 (Udl – 0,98)	0,11 ± 0,20 (Udl – 0,95)	0,09 ± 0,16 (Udl – 0,87)	0,10 ± 0,24 (Udl – 1,65)	0,07 ± 0,10 (Udl – 0,86)	0,22 ± 1,11 (Udl – 8,97)
Zn	4,1 ± 7,6 (Udl – 33,9)	3,5 ± 8,8 (Udl – 74,7)	6,1 ± 20,7 (Udl – 197,5)	2,8 ± 7,0 (Udl – 37,4)	4,9 ± 11,7 (Udl – 76,3)	4,7 ± 10,1 (Udl – 62,7)

Udl – ispod granice detekcije.

Ako je izmerena koncentracija bila ispod LOD, tada je polovina vrednosti LOD korišćena za izračunavanje srednje vrednosti koncentracije elementa.

Druga grupa elemenata uključuje Al, Ba, Ca, Cr, Fe, Mg, Mn, Na, Ni i Ti koji imaju maksimalnu srednju vrednost koncentracije u *Dp* intervalima grubog moda, Na u frakciji PM_{2,09-4,11}, Ba, Ca, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni i Ti u frakciji PM_{4,11-8,11} i Al u frakciji PM_{8,11-16}.

Neki elementi imaju dva položaja maksimalnih srednjih vrednosti koncentracija. Jednu u *Dp* opsegu finog moda, a drugi u *Dp* opsegu grubog moda, kao što su As u frakcijama PM_{0,53-1,06} i PM_{8,11-16} i Ag u frakcijama PM_{0,27-0,53} i PM_{2,09-4,11}, formirajući bimodalnu raspodelu.

Elementi Co i Zn imaju maksimalne srednje vrednosti koncentracija distribuirane u tri maksimuma; Co u frakcijama PM_{0,53-1,06}, PM_{2,09-4,11} i PM_{8,11-16} i Zn u frakcijama PM_{0,27-0,53}, PM_{1,06-2,09} i PM_{4,11-8,11}.

Na osnovu položaja maksimalnih srednjih vrednosti koncentracija elemenata, moguće je grubo proceniti njihove izvore emisija u vazduh. Elementi za koje je karakteristična pojava maksimalne srednje vrednosti koncentracija u domenu finog moda, potiču iz antropogenih izvora, kao što su visoko temperaturni procesi (proizvodnja energije i industrija), pošto merna stanica nije direktno izložena uticaju prometnih saobraćajnica. Ova grupa uključuje elemente As, Ag, Cd, Co, Cu, K, Pb, Sb, Tl, V i Zn. Elementi koji imaju maksimalne srednje vrednosti koncentracija u grubom modu mogu biti zemljišnog porekla, uglavnom od lokalne resuspenzije i mogućeg transporta na velike udaljenosti pustinjske prašine iz Severne Afrike i Bliskog Istoka (Đorđević et al., 2016). Ova grupa elemenata uključuje Al, Ba, Ca, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni i Ti. Elementi sa više položaja maksimalnih srednjih vrednosti koncentracija, kao što su As, Ag, Co, i Zn, uključujući fini i grubi mod, mogu poticati iz različitih izvora.

Na slici 35. prikazane su varijacije procentualnih udela elemenata u tragovima, minornih i glavnih elemenata u odnosu na ukupan sadržaj ispitivanih elemenata tokom kampanje merenja.

Među elementima u tragovima V (tirkizno plavo) i Co (braon) dominiraju u svim frakcijama. Poreklo V je najverovatnije saobraćaj i očekivalo bi se da bude u korelaciji sa Ni; međutim ova korelacija nije izražena kao u slučaju rezultata dobijenih ispitivanjem aerosolnih čestica uzorkovanih u urbanoj zoni Beograda (Đorđević et al.,

2014), najverovatnije zbog toga što je tokom ovih merenja postojao neki drugi izvor emisije Ni koji je pokvario ovu korelaciju, ali takođe i zbog niskog doprinosa emisija iz saobraćaja, ova korelacije je izostala.

Tokom zimskih meseci, K (crven) dominira u frakciji $PM_{0,27-0,53}$ kada je postojalo intenzivno korišćenje drveta i fosilnih goriva za grejanje, ali takođe i kada se žetveni ostaci spaljuju, pošto veliki deo regiona čini poljoprivredno zemljište. Tokom proleća i jeseni dominiraju Ca (svetlo ljubičast) i Fe (tamno zelen), kao posledica preovlađujućih prirodnih procesa koji generišu ove elemente – uglavnom zemljišnog porekla. Takođe, Al (žuto mrk), Mg (svetlo zelen) i Na (tamno plav) uglavnom su detektovani u grubom modu. Značajan procentualni udeo As (žut), Ni (roze), Cd (crveno roze) i drugih elemenata u tragovima je takođe detektovan, ukazujući na antropogene izvore emisija koji u sprezi sa meteorološkim uslovima, prvenstveno pravcem i brzinom vetra, donose aerosol obogaćen ovim elementima. Sedam termoelektrana na ugalj u regionu koristi lignit sa visokim sadržajem As kao svoje gorivo, koji u specifičnim meteorološkim uslovima može biti transportovan do merne stanice.

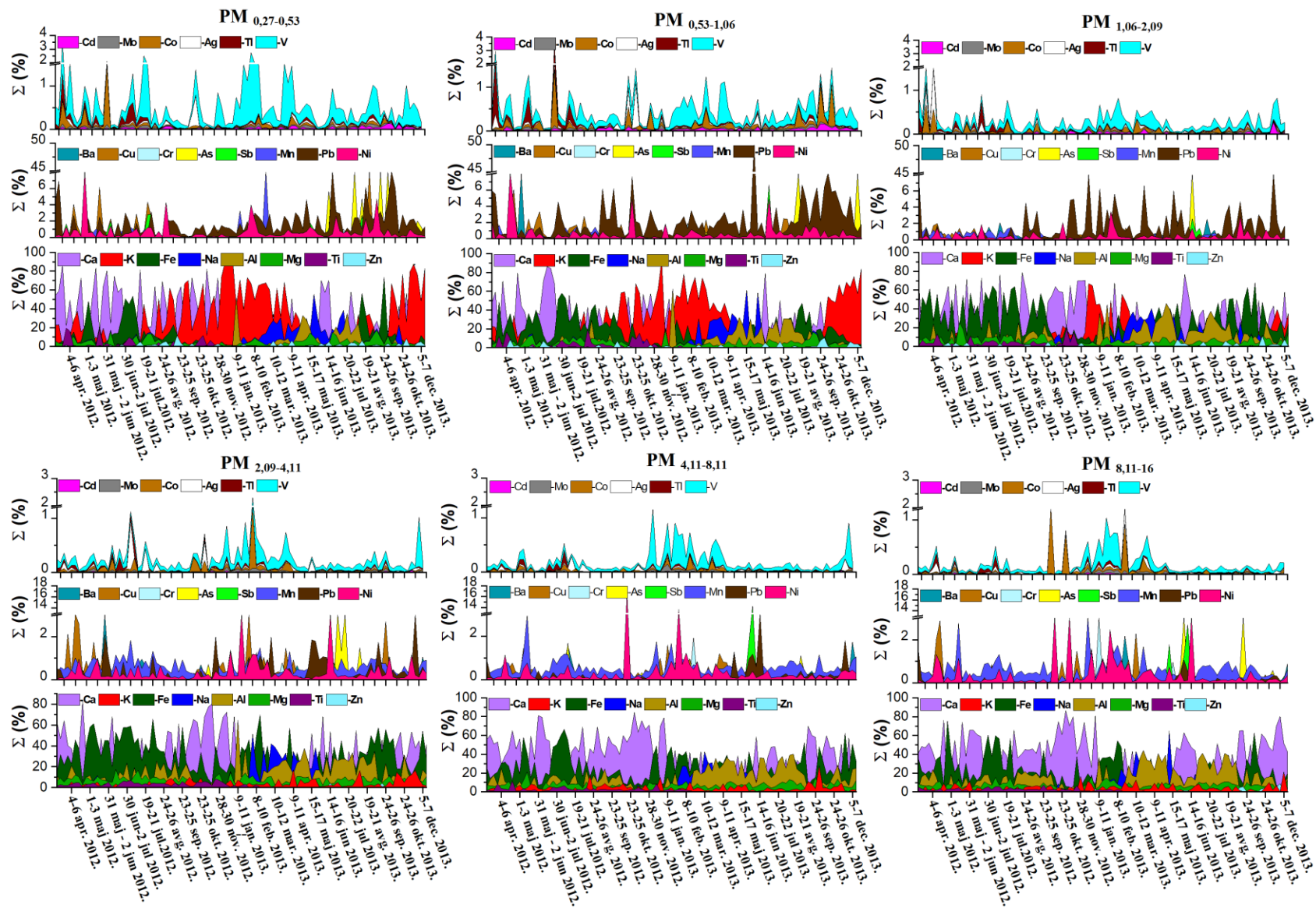
Slična raspodela elemenata može se uočiti u frakciji $PM_{0,53-1,06}$, ali veći udeo elemenata zemljine kore može se uočiti, npr. Al, Fe i Mg; pored toga, As je sporadično detektovan u značajnim količinama u ovoj frakciji. Primetan je visok sadržaj Pb (tamno braon), sa najvećim procentualnim udelom detektovanim u periodu 21-23 maja 2013., kada je udeo Pb bio preko 50% ukupnog sadržaja ispitivanih elemenata. Ovo bi moglo biti povezano sa individualnom antropogenom aktivnošću.

Procentualni udeo K u frakciji $PM_{1,06-2,09}$ je bio znatno niži tokom celog perioda merenja, što je bilo posebno izraženo tokom zimskih meseci, dok su procentualni udeli Fe, Mg i Al bili znatno veći. Udeo Ca je bio nešto viši u ovoj frakciji. U uzorku od 14-16. juna 2013., udeo As iznosio je oko 40% od ukupnog sadržaja elementa. Uzorci sakupljeni u period od 14-16. marta 2012. i 11-13. novembra 2013. karakteriše visok sadržaj Pb.

U grubom modu u frakciji $PM_{2,09-4,11}$ se uočava odsustvo K u jesenjim i zimskim mesecima između 2012. i 2013., ali u periodu oktobar-decembar 2013. u ovoj frakciji prisutna je detektabilna količina K. Takođe u ovoj frakciji udeo Fe je dominantan i

povećan je udeo Al, Ca i Mg, dok je As detektovan samo sporadično, kao i u predhodnim frakcijama.

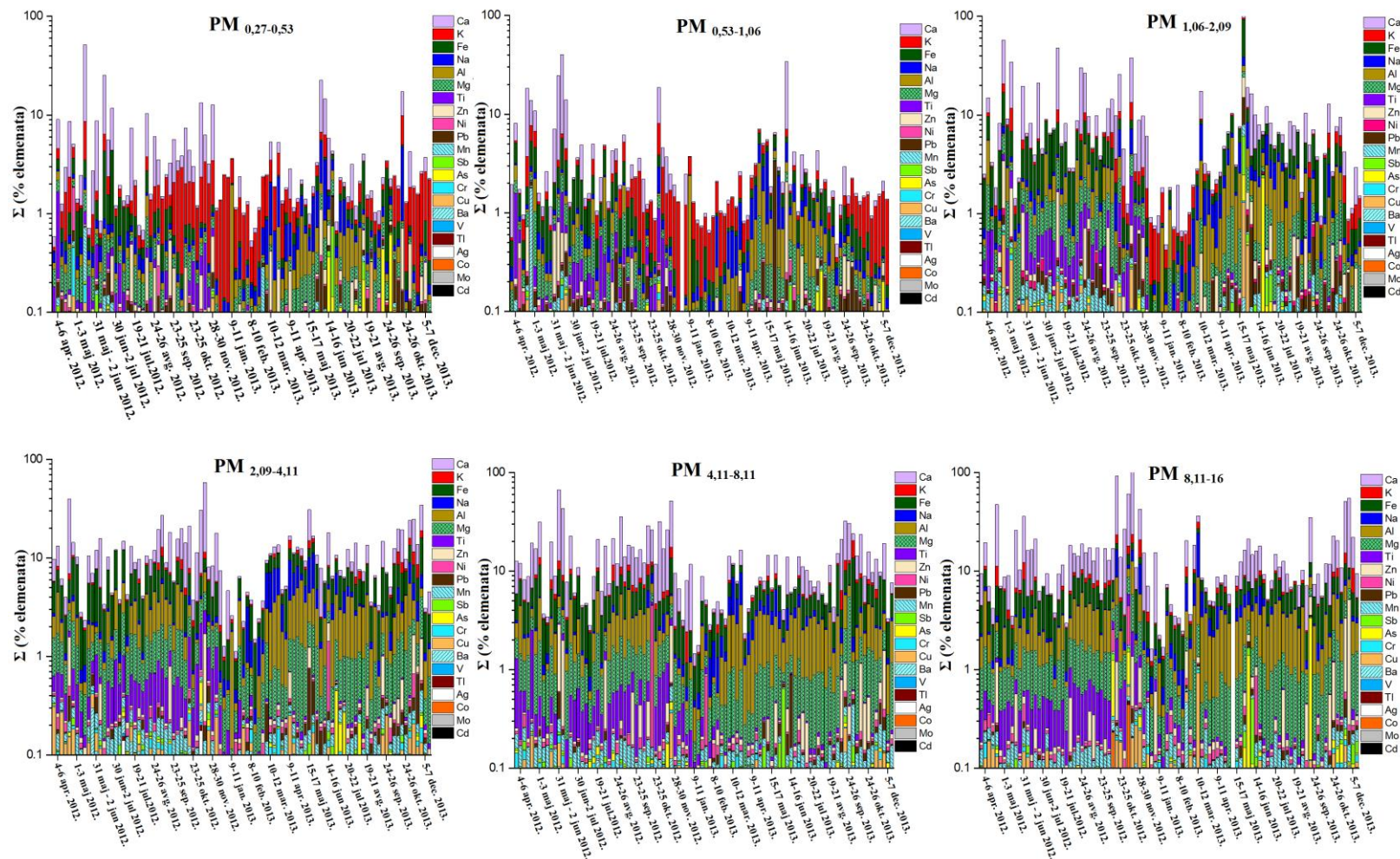
Dominantni udeo Ca je evidentan u poslednje dve frakcije, $PM_{4,11-8,11}$ i $PM_{8,11-16}$. Udeo Al je značajno povećan, ali takođe se može uočiti povećanje udela Mg. Sadržaj K ukazuje na njegovo prirodno poreklo u grubim česticama, tj. zemljišni materijal. As je detektovan kao i u predhodnim frakcijama finog i grubog moda, sa smanjenim udelom u poređenju sa prve dve frakcije ($PM_{0,27-0,53}$ i $PM_{0,53-1,06}$). Frakcije $PM_{4,11-8,11}$ i $PM_{8,11-16}$ karakterišu prirodni izvori emisije, primarno lokalna resuspenzija, ali takođe je dokazan i transport pustinjske prašine na velike udaljenosti iz severne Afrike i Bliskog istoka (Đorđević et al., 2016).



Slika 35. Vremenske varijacije procentualnih udela elemenata

Slika 36. prikazuje vremenske varijacije sume procentualnih udela svih ispitivanih elemenata u aerosolu. Dominacija K se uočava u finom modu (frakcije $PM_{0,27-0,53}$ i $PM_{0,53-1,06}$), dok su u grubom modu dominantni Al, Ca, Fe i Mg kao elementi zemljišnog porekla. Najmanji doprinos svih elemenata uočen je frakciji $PM_{1,06-2,09}$ sa izuzetkom jednog maksimuma 21-23 maja 2013. godine i nekoliko sporadično visokih vrednosti u ovoj frakciji, koji mogu ukazivati na pojedinačne događaje koji uzrokuju visoke koncentracije ispitivanih elemenata. Nekoliko uzoraka tokom cele merne kampanje karakteriše istovremeno veći udeo elemenata u odnosu na njihove prosečne vrednosti. Ovo povećanje može biti posledica globalnog geoinženjeringa usled globalnog programa modifikacije klime koji uključuje raspršivanje nanočestica koje sadrže metale (Đorđević et al., 2016). Vulkanska aktivnost u južnoj Italiji mogla bi biti još jedan faktor koji bi mogao objasniti povećanje koncentracija ovih elemenata (Allard et al., 2000; Bagnato et al., 2011; Calabrese et al., 2011).

Povećan sadržaj Na u svim frakcijama ispitivanog aerosola je uočljiv od kasne zime i ranog proleća do jeseni 2013., najverovatnije kao rezultat resuspenzije sa ulica u kasnom zimskom periodu, ali takođe i transporta na velike udaljenosti morskog aerosola iz Mediteranskog regiona i Atlantika tokom proleća mogao bi biti dodatni razlog za ovu pojavu. U predhodnim studijama (Đorđević et al., 2012; Đorđević et al., 2014; Mihajlidi-Zelić et al., 2015; Đorđević et al., 2016) značajan uticaj morskog aerosola bio je uočen u urbanoj sredini centralnog Balkana.



Slika 36. Vremenske varijacije sume procentualnih udela svih ispitivanih elemenata u aerosolu

3.7. Sezonske varijacije koncentracija elemenata izmerenih u česticama atmosferskog aerosola

U tabeli 22. prikazane su srednje vrednosti koncentracija, standardne devijacije, minimalne i maksimalne vrednosti koncentracija elemenata u finom ($< 2,09 \mu\text{m}$, $\text{PM}_{2,09}$) i grubom modu ($\text{PM}_{2,09-16}$) (Li et al., 2012; Pan et al., 2013) aerosola uzorkovanog tokom sezone bez grejanja i grejne sezone. Takođe su izračunate vrednosti odnosa koncentracija fini/grubi mod tokom obe sezone u cilju procene uticaja antropogenih izvora emisija na sadržaj ispitivanih elemenata. Odnos koncentracija fini/grubi mod za Cd, Cu, K, Pb, Sb, Tl i Zn tokom sezone bez grejanja, i za As, Cd, K, Pb, Sb, Tl i V tokom grejne sezone je bio veći od jedan, ukazujući na visoko temperaturne procese kao njihove izvore emisija. U sezoni bez grejanja, emisije iz saobraćaja preovladavaju (markeri mogu biti Cu i Zn), ali tokom grejne sezone emisije uglavnom potiču od grejanja u domaćinstvima. Značajno veće vrednosti odnosa koncentracija fini/grubi mod za K, As, Pb i V tokom grejne sezone mogu biti markeri za sagorevanje drveta, uglja i nafte, u kombinaciji sa emisijama iz saobraćaja, izuzev K koji može poticati od šumskih požara, sagorevanja poljoprivrednih ostataka ili sagorevanja drugih vrsta biomase.

Značajna sezonska razlika srednjih vrednosti koncentracija elemenata u finoj frakciji uočena je za Cd, Co, Fe, K i V ($p < 0,05$), sa višim koncentracijama tokom grejne sezone, izuzev Fe (tabela 22). Srednje vrednosti koncentracija K i V izmerene tokom grejne sezone su oko 3 puta veće, dok su koncentracije Co i Cd oko 2 puta veće u poređenju sa sezonom bez grejanja. Tokom sezone bez grejanja izmerena srednja vrednost koncentracije Fe je oko 2 puta veća u poređenju sa koncentracijom izmerenom tokom grejne sezone (tabela 22).

Značajna sezonska razlika srednjih vrednosti koncentracija elemenata u grubom modu može se uočiti za Al, Cu, Fe, Mg, Mn, Sb i V ($p < 0,05$) (tabela 22). Srednja vrednost koncentracija Al, Fe, Mg i Mn su oko 1,5 puta veće, a koncentracija Sb je tri puta veća tokom sezone bez grejanja. Tokom grejne sezone, srednje vrednosti koncentracija V i Cu su oko 1,5 puta veće u poređenju sa sezonom bez grejanja. Veće koncentracije antropogenih elemenata tokom grejne sezone rezultat su većih emisija od sagorevanja fosilnih goriva i češćih pojava temperaturne inverzije u zimskom periodu.

Tabela 22. Srednje vrednosti koncentracije elemenata (ng m^{-3}) sa standardnim devijacijama, minimalnim i maksimalnim vrednostima i odnos koncentracija elemenata fini/grubi mod tokom sezone bez grejanja i grejne sezone

	Sezona bez grejanja (n=58)			Grejna sezona ^a (n=43)		
	Fini mod	Grubi mod	Fini/grubi mod	Fini mod	Grubi mod	Fini/grubi mod
	Sred.vred. \pm SD (min. – max.)	Sred.vred. \pm SD (min. – max.)		Sred.vred. \pm SD (min. – max.)	Sred.vred. \pm SD (min. – max.)	
Ag	0,10 \pm 0,12 (0,05 - 0,83)	0,22 \pm 0,52 (0,06 - 2,98)	0,45	0,25 \pm 0,44 (0,05 - 1,94)	0,24 \pm 0,45 (0,06 - 2,08)	1,04
Al	59 \pm 58 (8 - 273)	225 ^b \pm 160 (8 - 646)	0,26	69 \pm 218 (8 - 1405)	146 ^b \pm 185 (8 - 1054)	0,47
As	3,0 \pm 6,8 (0,2 - 37,1)	3,0 \pm 8,5 (0,2 - 50,0)	0,99	3,3 \pm 8,8 (0,2 - 58,8)	1,2 \pm 3,1 (0,2 - 20,6)	2,77
Ba	2,7 \pm 3,6 (1,4 - 28,8)	4,8 \pm 2,9 (1,5 - 16,5)	0,57	1,8 \pm 0,8 (1,1 - 5,6)	3,6 \pm 2,9 (1,5 - 14,4)	0,49
Ca	343 \pm 381 (23 - 1420)	647 \pm 594 (24 - 2577)	0,53	257 \pm 304 (23 - 1328)	648 \pm 785 (24 - 3604)	0,40
Cd	0,11 ^b \pm 0,12 (0,03 - 0,76)	0,03 \pm 0,01 (0,03 - 0,13)	3,10	0,19 ^b \pm 0,16 (0,04 - 0,93)	0,04 \pm 0,04 (0,03 - 0,27)	4,54
Co	0,20 ^b \pm 0,23 (0,07 - 1,01)	0,27 \pm 0,88 (0,07 - 6,80)	0,73	0,34 ^b \pm 0,40 (0,07 - 1,49)	0,56 \pm 1,58 (0,07 - 10,26)	0,61
Cr	0,70 \pm 0,87 (0,12 - 6,43)	1,1 \pm 0,8 (0,1 - 4,0)	0,67	0,53 \pm 0,44 (0,12 - 1,75)	1,3 \pm 1,3 (0,1 - 7,4)	0,41
Cu	3,9 \pm 4,2 (0,5 - 25,7)	2,7 ^b \pm 2,0 (0,6 - 8,2)	1,45	4,1 \pm 3,4 (0,5 - 12,9)	4,1 ^b \pm 3,4 (0,6 - 13,0)	0,99
Fe	156 ^b \pm 160 (22 - 1197)	343 ^b \pm 171 (58 - 807)	0,46	72 ^b \pm 74 (4 - 494)	221 ^b \pm 186 (29 - 1063)	0,33
K	90 ^b \pm 128 (7 - 770)	70 \pm 63 (8 - 274)	1,28	297 ^b \pm 231 (7 - 1013)	60 \pm 61 (8 - 201)	4,93
Mg	35 \pm 21 (15 - 103)	99 ^b \pm 55 (15 - 309)	0,35	26 \pm 25 (15 - 165)	73 ^b \pm 64 (15 - 314)	0,36
Mn	4,1 \pm 5,3 (0,6 - 41,4)	6,8 ^b \pm 3,3 (1,8 - 17,2)	0,60	3,2 \pm 5,0 (0,3 - 33,6)	4,7 ^b \pm 3,5 (0,7 - 18,2)	0,68
Mo	0,08 \pm 0,05 (0,07 - 0,36)	0,08 \pm 0,02 (0,08 - 0,20)	1,01	0,08 \pm 0,02 (0,07 - 0,20)	0,09 \pm 0,03 (0,08 - 0,20)	0,94
Na	45 \pm 51 (16 - 199)	51 \pm 62 (17 - 252)	0,89	62 \pm 81 (16 - 342)	74 \pm 90 (17 - 351)	0,84
Ni	2,4 \pm 3,6 (1,3 - 25,5)	3,6 \pm 9,4 (1,4 - 67,1)	0,68	2,7 \pm 2,2 (1,3 - 12,7)	8,7 \pm 31,0 (1,4 - 198,9)	0,31
Pb	11,4 \pm 23,4 (0,2 - 156,7)	2,9 \pm 5,3 (0,2 - 33,5)	3,96	13,8 \pm 16,5 (1,7 - 82,1)	2,5 \pm 4,5 (0,2 - 24,5)	5,46
Sb	3,1 \pm 10,7 (0,1 - 80,5)	1,9 ^b \pm 3,8 (0,1 - 24,4)	1,64	1,0 \pm 0,8 (0,1 - 3,2)	0,7 ^b \pm 0,6 (0,1 - 3,3)	1,48
Ti	9,6 \pm 11,7 (0,5 - 43,7)	22,8 \pm 26,3 (0,5 - 87,0)	0,42	15,7 \pm 33,5 (0,5 - 175,0)	19,8 \pm 28,2 (0,5 - 124,4)	0,79
Tl	0,16 \pm 0,24 (0,07 - 1,62)	0,14 \pm 0,14 (0,08 - 0,89)	1,20	0,29 \pm 0,83 (0,07 - 5,25)	0,22 \pm 0,39 (0,08 - 2,26)	1,31
V	0,7 ^b \pm 0,3 (0,2 - 1,7)	0,8 ^b \pm 0,4 (0,2 - 1,9)	0,96	2,0 ^b \pm 1,2 (0,4 - 4,8)	1,1 ^b \pm 0,6 (0,3 - 2,6)	1,71
Zn	16,1 \pm 29,3 (1,4 - 198,4)	12,3 \pm 17,5 (1,5 - 79,2)	1,31	10,6 \pm 15,6 (1,4 - 80,9)	12,6 \pm 24,3 (1,5 - 125,6)	0,84

^a 15 oktobar – 15 april

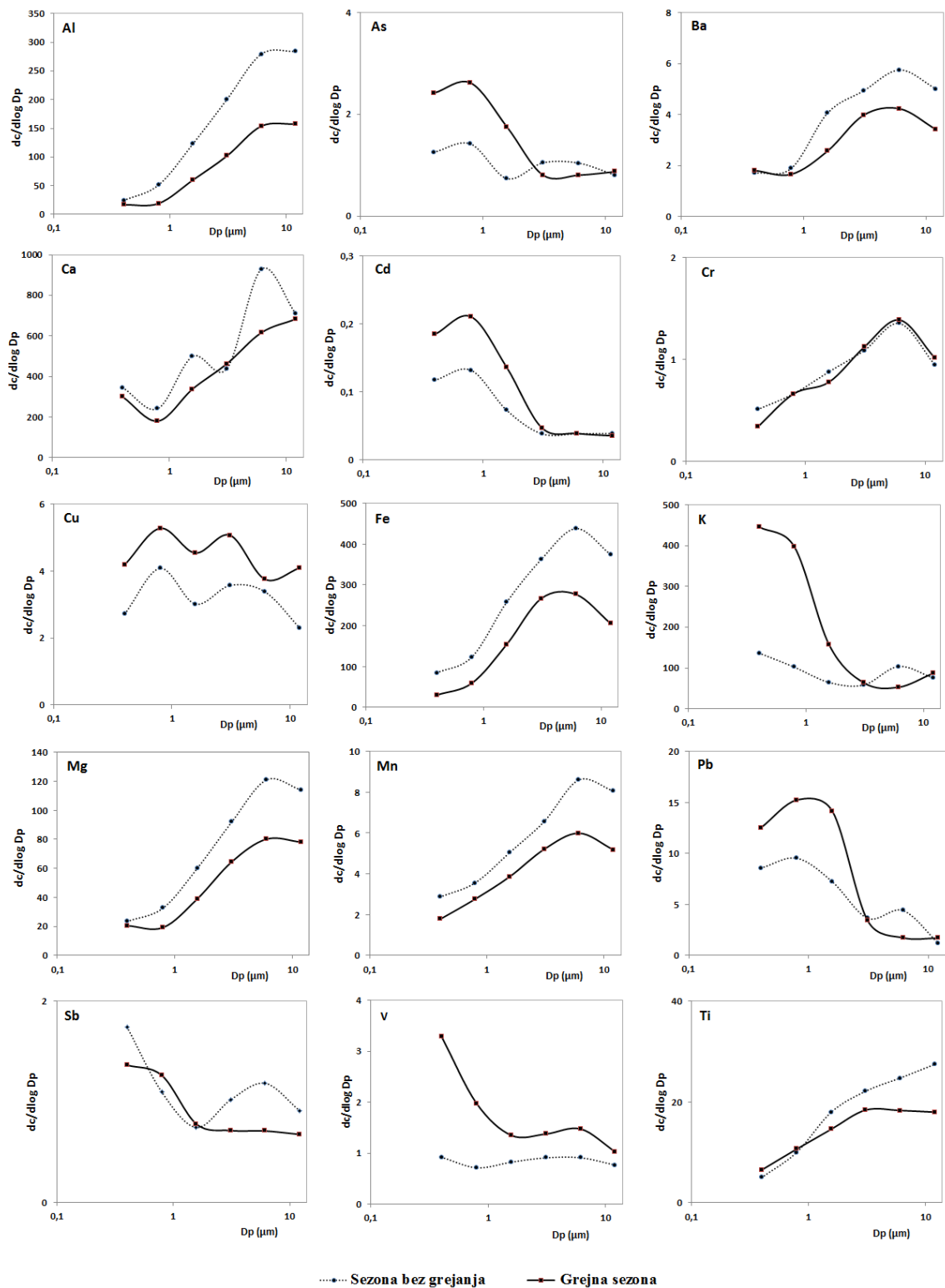
^b Sezonska razlika sa $p < 0,05$.

Masni brojevi predstavljaju odnose koncentracija elementa fini/grubi mod koji su veći od 1.

Raspodela koncentracija elemenata tokom grejne i sezone bez grejanja prikazana je na slici 37. U cilju prikazivanja raspodele veličina srednjih vrednosti koncentracija elemenata tokom grejne i sezone bez grejanja, neki setovi uzoraka u kojima je uočena pojava ekstremno visokih koncentracija elemenata su uklonjeni iz baze.

Na slici 37. se mogu uočiti maksimumi koncentracija elemenata u različitim položajima, uključujući elemente čiji se maksimumi uočavaju u grubom modu ($PM_{2,09-16}$), u finom modu ($PM_{2,09}$), kao i elemente sa raspodelama koje karakteriše nekoliko maksimuma u različitim frakcijama. Raspodela veličina nekih elemenata je različita u sezoni bez grejanja i grejnoj sezoni.

Raspodelu veličina Mg, Mn, Al, Ca, Ti, Cr, Fe i Ba karakterišu maksimumi u grubom modu ($PM_{2,09-16}$), što ukazuje na disperziju zemljišne i drumske prašine i resuspenziju kao izvore. Procentualni udeo ovih elemenata u grubom modu kretao se od oko 63% (Cr) do 76% (Al). Raspodelu veličina As, Cd, K, Pb i V karakterišu izraženi maksimumi u frakcijama $PM_{0,27-0,53}$ i $PM_{0,53-1,06}$, dok drugi elementi imaju dva ili više maksimuma u različitim frakcijama. Elementi kao što su Ag, Co, Mo, Na, Ni, Tl i Zn su sporadično detektovani u ispitivanom aerosolu i iz tog razloga njihove raspodele nisu prikazane.



Slika 37. Raspodela koncentracija elemenata za grejnu i sezonu bez grejanja

3.8. Korelacija koncentracija elemenata izmerenih u česticama atmosferskog aerosola i meteoroloških parametara

Temperatura može značajno uticati na koncentracije metala u tragovima u grubim i finim česticama, posebno u finim česticama (Song and Gao, 2011). Koncentracije K, V, Ni, As, Cd i Pb u česticama finog moda su značajno negativno korelisane sa temperaturom (tabela 23). Ovaj rezultat podržava pretpostavku da ovi elementi potiču iz procesa sagorevanja fosilnih goriva i biomase tokom grejne sezone. Koncentracije Mg, Al, Ti i Ba karakteriše značajna pozitivna korelisanost sa temperaturom vazduha za čestice iz opsega veličina $PM_{0,53-16}$, a Mn i Fe značajna pozitivna korelisanost u svim ispitivanim opsezima veličina čestica, što može ukazivati na to da se poreklo ovih elemenata u česticama finog i grubog moda može pripisati resuspenziji zemljišne i drumske prašine. Sličan trend se može uočiti u korelaciji elemenata iz opsega veličina finog i grubog moda sa naponom vodene pare i insolacijom.

Sa druge strane, značajna negativna korelisanost može se uočiti između koncentracija Mg, Al, Ti, Ba, Fe i Mn i relativne vlažnosti vazduha, oblačnosti u desetinama i precipitata, što bi se moglo pripisati supresiji procesa resuspenzije usled veće vlažnosti površinskog sloja zemljišta. Isti trend značajne pozitivne korelisanosti između koncentracija K, V, Ni, As, Mo, Cd i Pb u česticama finog moda sa relativnom vlažnošću vazduha i oblačnošću se može uočiti u tabeli 23. Povećanje količine padavina dovodi do smanjenja koncentracije ispitivanih elemenata u svim frakcijama, s tim da je u frakcijama čestica grubog moda to izraženije. Atmosferski pritisak i koncentracije elemenata su značajno pozitivno korelisane, dok se značajna pozitivna korelisanost koncentracija elemenata i brzine vetra, uočava samo za Cd u česticama iz opsega veličina finog moda, što ukazuje da ovaj element potiče uglavnom iz udaljenih izvora.

Tabela 23. Korelacije između meteoroloških parametara i koncentracije elemenata u ispitivanim D_p frakcijama

Elementi	PM _{0,27-0,53}	PM _{0,53-1,06}	PM _{1,06-2,09}	PM _{2,09-4,11}	PM _{4,11-8,11}	PM _{8,11-16}	PM _{0,27-0,53}	PM _{0,53-1,06}	PM _{1,06-2,09}	PM _{2,09-4,11}	PM _{4,11-8,11}	PM _{8,11-16}	PM _{0,27-0,53}	PM _{0,53-1,06}	PM _{1,06-2,09}	PM _{2,09-4,11}	PM _{4,11-8,11}	PM _{8,11-16}	PM _{0,27-0,53}	PM _{0,53-1,06}	PM _{1,06-2,09}	PM _{2,09-4,11}	PM _{4,11-8,11}	PM _{8,11-16}
	Temperatura vazduha (°C)						Relativna vlažnost						Napon vodene pare (mb)						Insolacija (h)					
Mg		0,478	0,489	0,473	0,532	0,597		-0,505	-0,496	-0,600	-0,566	-0,632		0,260	0,317	0,232	0,345	0,404		0,441	0,407	0,458	0,486	0,575
Al		0,386	0,387	0,466	0,504	0,539		-0,431	-0,378	-0,538	-0,598	-0,615		0,205	0,249	0,267	0,285	0,332		0,414	0,329	0,431	0,533	0,561
K	-0,540	-0,507	-0,393		0,255	0,260	0,445	0,350	0,382			-0,259	-0,478	-0,513	-0,311		0,224			-0,526	-0,455	-0,430		
Ca																				0,209				
Ti		0,252	0,314	0,308	0,290	0,340		-0,269	-0,328	-0,370	-0,350	-0,389									0,204	0,222	0,224	0,292
V	-0,515	-0,430			-0,213		0,449	0,344				-0,209	-0,412	-0,381	-0,255	-0,254	-0,280			-0,460	-0,420			-0,232
Cr		0,253	0,282		0,208						-0,211		0,211	0,237	0,268					0,214	0,198		0,204	
Mn	0,404	0,442	0,494	0,572	0,529	0,601	-0,397	-0,470	-0,560	-0,599	-0,511	-0,674	0,285	0,276	0,287	0,367	0,392	0,374	0,324	0,385	0,443	0,493	0,418	0,594
Fe	0,583	0,688	0,690	0,559	0,546	0,666	-0,570	-0,679	-0,712	-0,558	-0,537	-0,707	0,418	0,481	0,462	0,375	0,390	0,444	0,507	0,606	0,644	0,488	0,480	0,640
Ni	-0,229						0,233													-0,265				-0,210
Zn																								
As	-0,511	-0,465	-0,417				0,452	0,308	0,320				-0,392	-0,426	-0,384					-0,482	-0,445	-0,396		
Mo							0,224									-0,213						-0,196		
Ag																								
Cd	-0,329	-0,374	-0,431					0,264	0,351				-0,381	-0,345	-0,375					-0,257	-0,373	-0,478		
Sb	0,283				0,201	0,250					-0,220		0,322						0,199					
Ba		0,348	0,557	0,485	0,475	0,509		-0,320	-0,496	-0,412	-0,386	-0,544		0,228	0,401	0,365	0,391	0,321		0,304	0,483	0,404	0,378	0,468
Tl																					0,202			
Pb	-0,284	-0,239	-0,314										-0,280	-0,260	-0,274				-0,216	-0,237	-0,350			
	Oblačnost u desetinama						Precipitacija (mm)						Vazdušni pritisak (mb)						Brzina vetra (m/s)					
Mg		-0,441	-0,452	-0,522	-0,545	-0,607		-0,298	-0,321	-0,457	-0,510	-0,555												0,197
Al		-0,365	-0,352	-0,466	-0,583	-0,582		-0,310	-0,314	-0,480	-0,566	-0,567				0,254	0,328	0,262						
K	0,294	0,233	0,280		-0,225	-0,256				-0,205	-0,226	-0,386	0,198			0,215	0,227							
Ca		-0,203			-0,222	-0,216					-0,202	-0,227												
Ti		-0,196	-0,230	-0,282	-0,257	-0,332					-0,279	-0,258	-0,318											
V	0,372	0,254							-0,230	-0,351	-0,288	-0,464				0,219	0,201	0,221						
Cr					-0,196			-0,265																
Mn	-0,368	-0,434	-0,505	-0,544	-0,495	-0,618	-0,199	-0,384	-0,415	-0,542	-0,506	-0,560				0,219	0,341	0,219						
Fe	-0,519	-0,550	-0,619	-0,521	-0,524	-0,633	-0,343	-0,474	-0,431	-0,455	-0,498	-0,539				0,259	0,354	0,291						
Ni		0,238				0,231																		
Zn																								
As	0,347	0,272	0,269		-0,197									0,200							0,206			
Mo		0,231			0,220																			
Cd			0,328										0,384	0,227		0,283	0,196		0,266	0,208	0,362			
Sb																								
Ba		-0,266	-0,452	-0,444	-0,445	-0,522			-0,333	-0,419	-0,432	-0,546	0,208			0,242	0,346	0,267						-0,253
Tl																								
Pb			0,214								-0,206		0,419	0,261	0,217		0,292				0,206			

Masni brojevi: Korelacije sa nivoom značajnosti $p < 0,01$.Regular: Korelacije sa nivoom značajnosti $p < 0,05$.

3.9. Statistička obrada podataka masenih koncentracija elemenata izmerenih u aerosolnim česticama i modelovanje

3.9.1. Ispitivanje slaganja realnih statističkih funkcija sa očekivanim pomoću kvantila

Baze podataka za zagađujuće materije u životnoj sredini retko opisuje normalna raspodela, posebno baze podataka koje se odnose na atmosferske procese. Modeli raspodele verovatnoće mogu nas informisati o varijabilnosti podataka i to se indirektno može povezati sa izvorima emisija. U ovakvim bazama podataka, uvek postoje netipične vrednosti (*outliers*) koji iskrivljuju raspodelu i pomeraju maksimum prema nižim vrednostima koncentracija, proširujući „rep” u oblasti visokih koncentracija. Takve baze podataka najbolje opisuje log-normalna raspodela (Reimann and Filzmoser, 2000; Đorđević et al., 2004). Na primer, varijacije vetra često se opisuju pomoću 2- i 3-parametarske Weibull-ove raspodele, pri čemu 3-parametarski Weibull-ov model bolje opisuje varijacije vetra sa brzinama ispod 2 m s^{-1} (Đorđević et al., 2004; Wais, 2017a, 2017b). 3-parametarski Weibull-ov model je pogodan za opis podataka sa pseudo log-normalnom raspodelom. Ova vrsta raspodele se može pripisati polutantima koji se prenose vetrom sa velikih udaljenosti do ispitivanog područja. Međutim, kada su izvori emisija u blizini mernog mesta, takvi skupovi podataka imaju log-normalnu raspodelu.

Na osnovu podataka o koncentracijama elemenata izmerenih u svim ispitivanim D_p intervalima, izvršeno je ispitivanje slaganja realnih statističkih funkcija sa očekivanim pomoću kvantila (normalne, log-normalne i 3-parametarske Weibull-ove), kako bi se procenila lokacija izvora emisija elemenata u vazduh. Prva grupa uključuje Cu, Fe, Mn i V, koji su ravnomerno raspoređeni u svim D_p frakcijama (slike 38. - 41.), kako u finom tako i u grubom modu. Druga grupa uključuje As, Cd, K i Pb, koji dominiraju u finom modu (slike 42. - 45.), i treću grupu koja uključuje Al, Ba, Ca i Mg, koji dominiraju u grubom modu (slike 46. - 49.). Nijedan od skupova podataka ne odgovara normalnoj raspodeli, jer razlike između očekivanih i realnih vrednosti imaju velika odstupanja za svaki element u svim frakcijama.

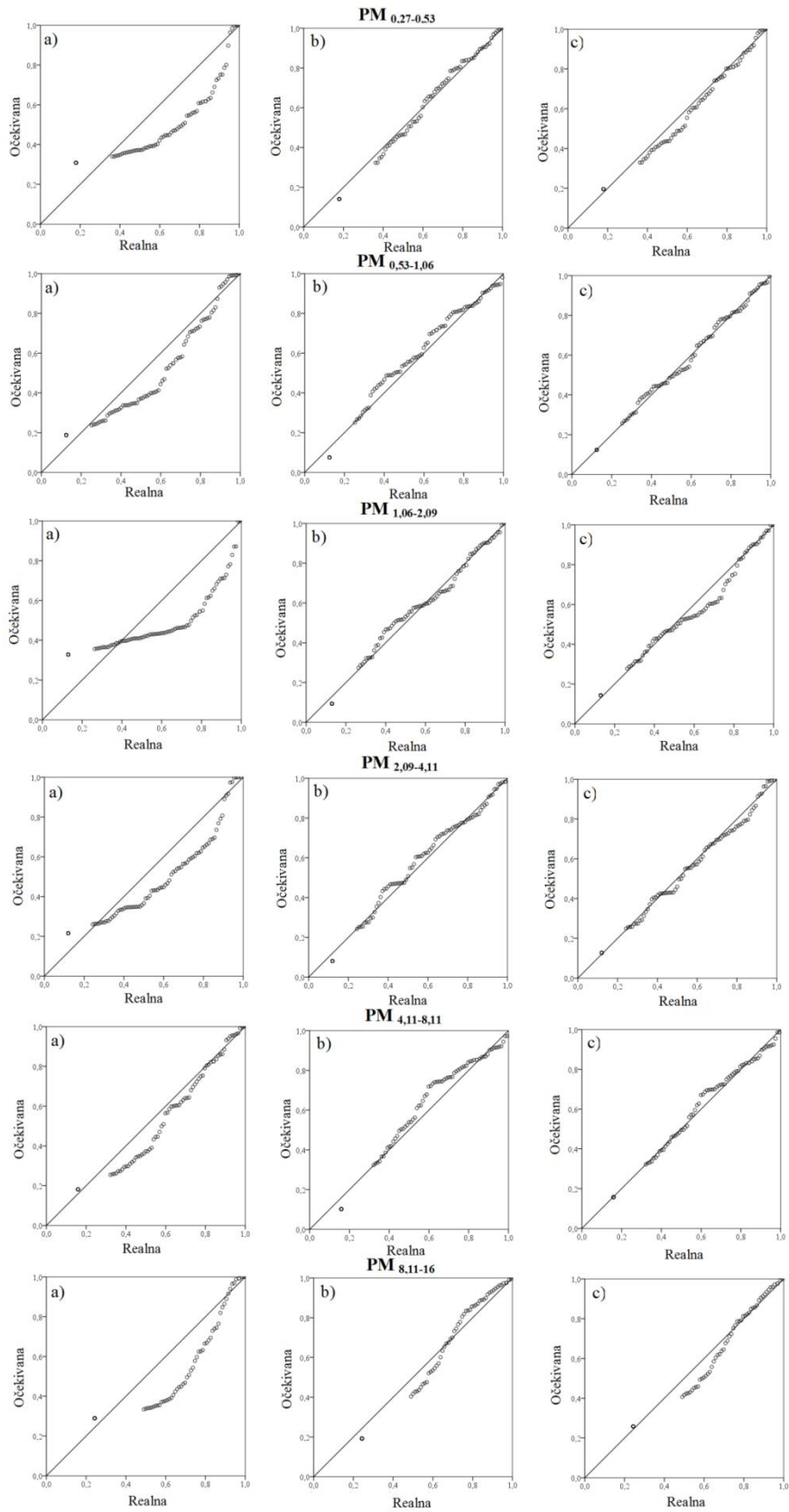
Skup podataka za Cu relativno dobro odgovara log-normalnoj i Weibull-ovoj raspodeli i Cu u ispitivanom aerosolu se može tumačiti kao doprinos lokalnih i udaljenih izvora emisija (slika 38.). Weibull-ova raspodela najbolje opisuje podatke za Fe u finom modu

($PM_{0,27-0,53}$, $PM_{0,53-1,06}$) (slika 39.) ukazujući na transport iz udaljenih izvora, dok log-normalna raspodela bolje opisuje frakcije $PM_{1,06-2,09}$, $PM_{2,09-4,11}$ i $PM_{4,11-8,11}$ ukazujući na lokalno poreklo Fe, najverovatnije resuspenziju. Sadržaj Mn u finom modu je pretežno iz lokalnih izvora (najbolje slaganje sa log-normalnom raspodelom) (slika 40.). Log-normalna raspodela najbolje opisuje bazu podataka za V u svim frakcijama što ukazuje na dominantne lokalne izvore emisija (slika 41.). Vanadijum je marker za sagorevanje goriva; očekivano je lokalno poreklo ovog elementa, s obzirom na veću koncentraciju ovog elementa u finom modu tokom grejne sezone i česte temperaturne inverzije u zimskom periodu.

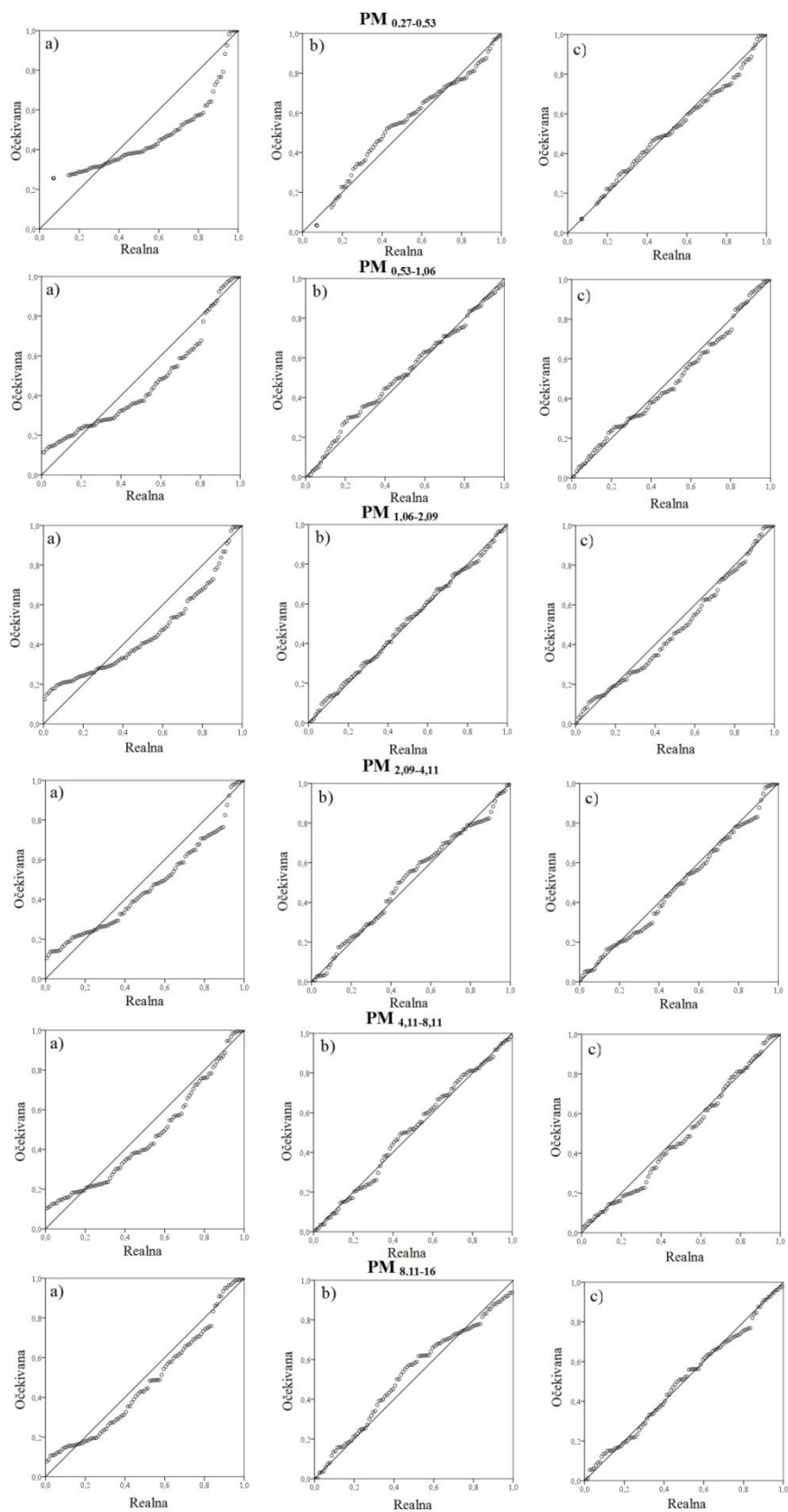
As u finom modu pokazuje dobro slaganje sa obe raspodele (sa log-normalnom i Weibull-ovom raspodelom) ukazujući na njegovo dvostruko poreklo – lokalne i udaljene izvore (slika 42.). Cd u frakcijama $PM_{0,27-0,53}$ i $PM_{0,53-1,06}$ potiče iz udaljenih izvora, dok Cd u frakciji $PM_{1,06-2,09}$ pokazuje dobro slaganje sa obe raspodele (slika 43.). Očekivalo bi se da je glavno poreklo K lokalno, ali širi okolni region je pretežno poljoprivredno područje sa velikim količinama žetvenih ostataka koji se obično spaljuju u kasnu jesen, i stoga je dominantno poreklo K udaljeni izvori (najbolje slaganje sa Weibull-ovom raspodelom) (slika 44.). Pb u finom modu potiče iz lokalnih i udaljenih izvora, dok Pb u grubom modu potiče iz udaljenih izvora (slika 45.).

Poreklo Al, Ba, Ca i Mg (slike 46. – 49.) su udaljeni izvori. Za Al u frakciji $PM_{0,27-0,53}$ i za Ba i Mg u frakcijama $PM_{0,27-0,53}$ i $PM_{0,53-1,06}$ moguća je i veća nesigurnost slaganja usled malog broja podataka koji su bili iznad vrednosti granice detekcije u ovim frakcijama. Takođe, raspodele Ba, Ca i Mg u pojedinim frakcijama pokazuju bimodalni i čak blag multimodalni karakter koji ukazuje na njihova različita porekla (slike 47. - 49.).

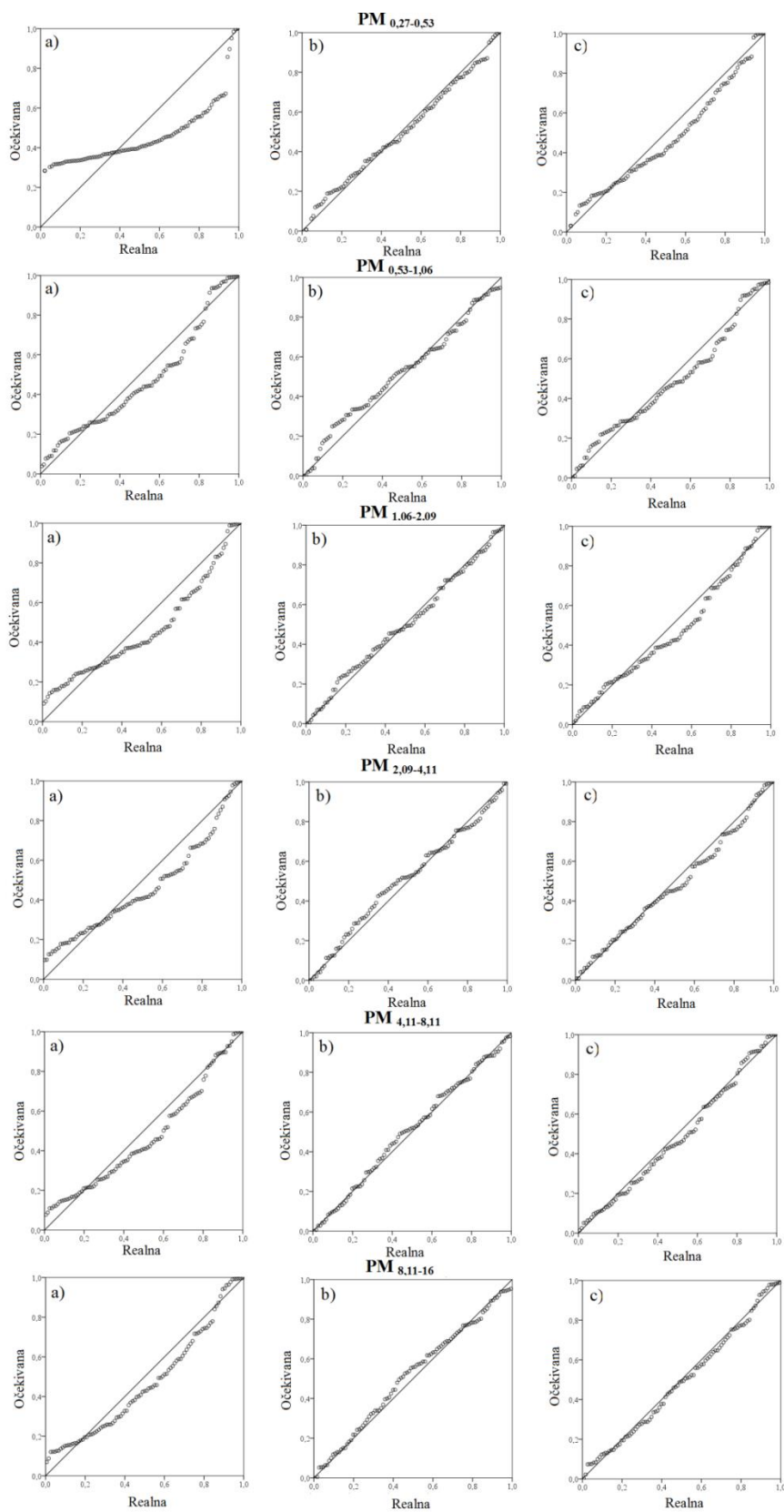
Razvijeni su brojni statistički modeli (kao što su PCA, CMB, UNMIX, PMF) za procenu profila izvora emisija, ali ne postoji nijedan model za procenu rastojanja izvora emisije od mernog mesta. Metoda ispitivanja slaganja realnih statističkih funkcija sa očekivanim pomoću kvantila doprinosi tačnijoj proceni porekla emisija.



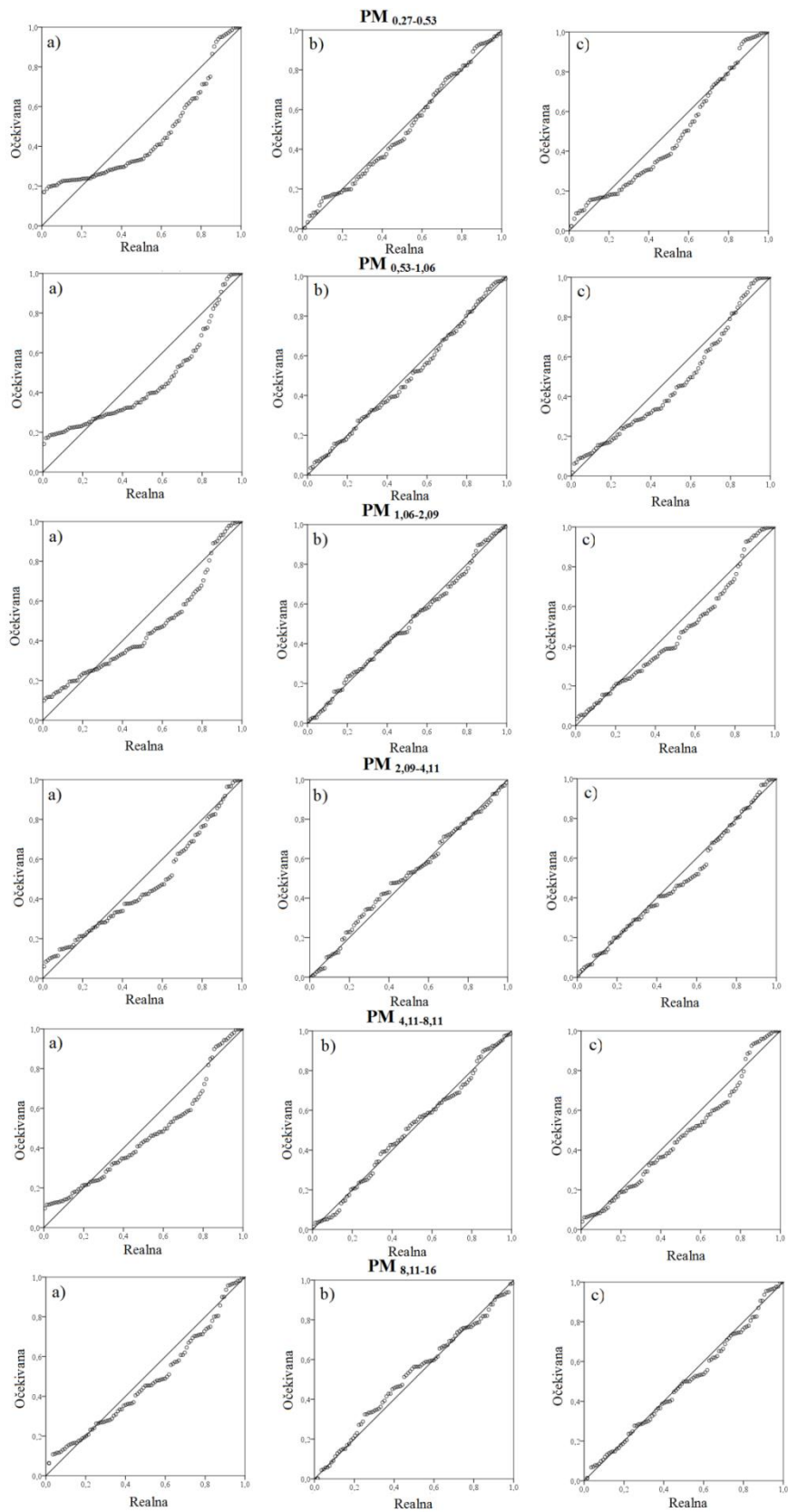
Slika 38. Slaganje kvantila normalne a), log normalne b) i Weibull-ove c) raspodele za Cu



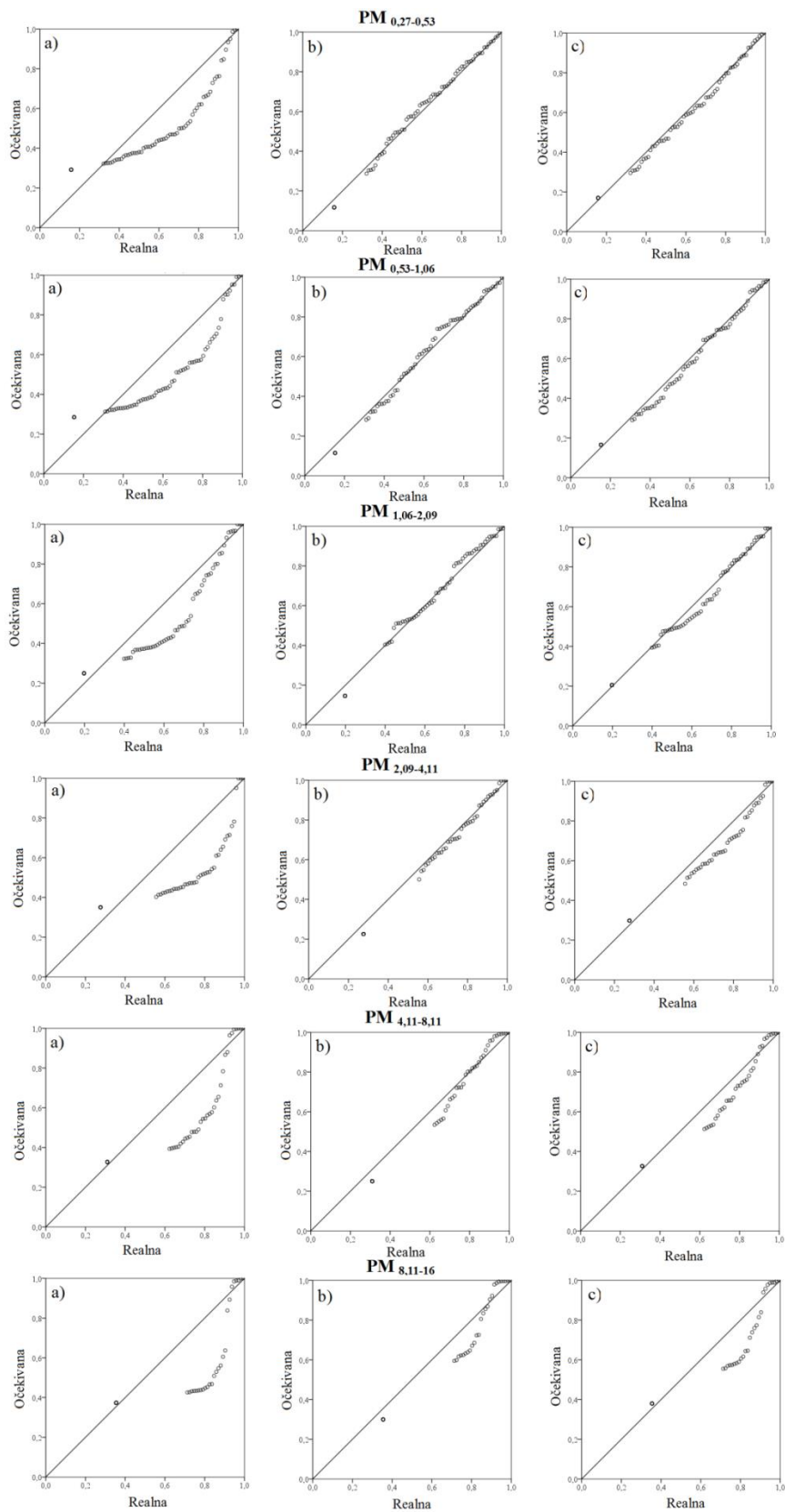
Slika 39. Slaganje kvantila normalne a), log normalne b) i Weibull-ove c) raspodele za Fe



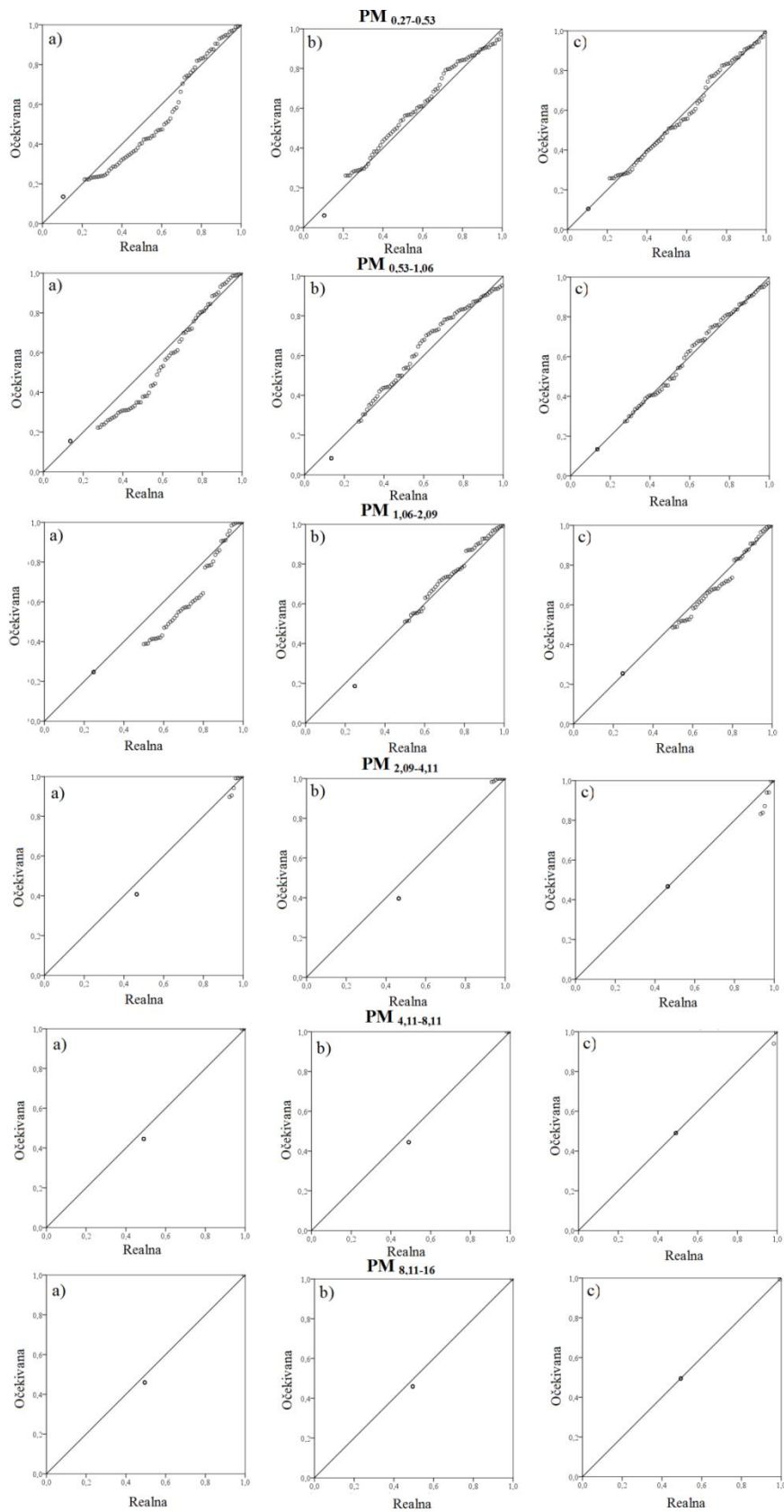
Slika 40. Slaganje kvantila normalne a), log normalne b) i Weibull-ove c) raspodele za Mn



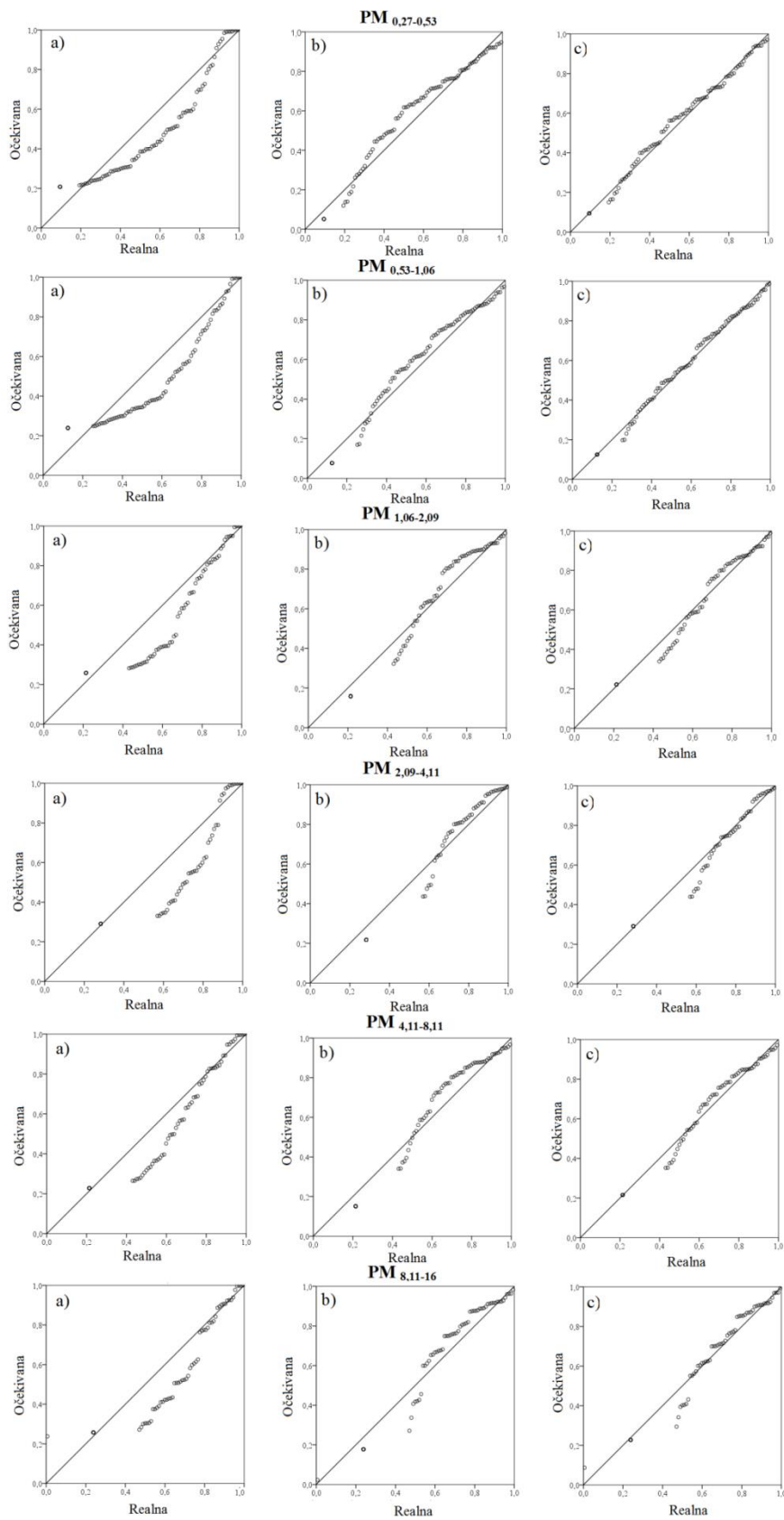
Slika 41. Slaganje kvantila normalne a), log normalne b) i Weibull-ove c) raspodele za V



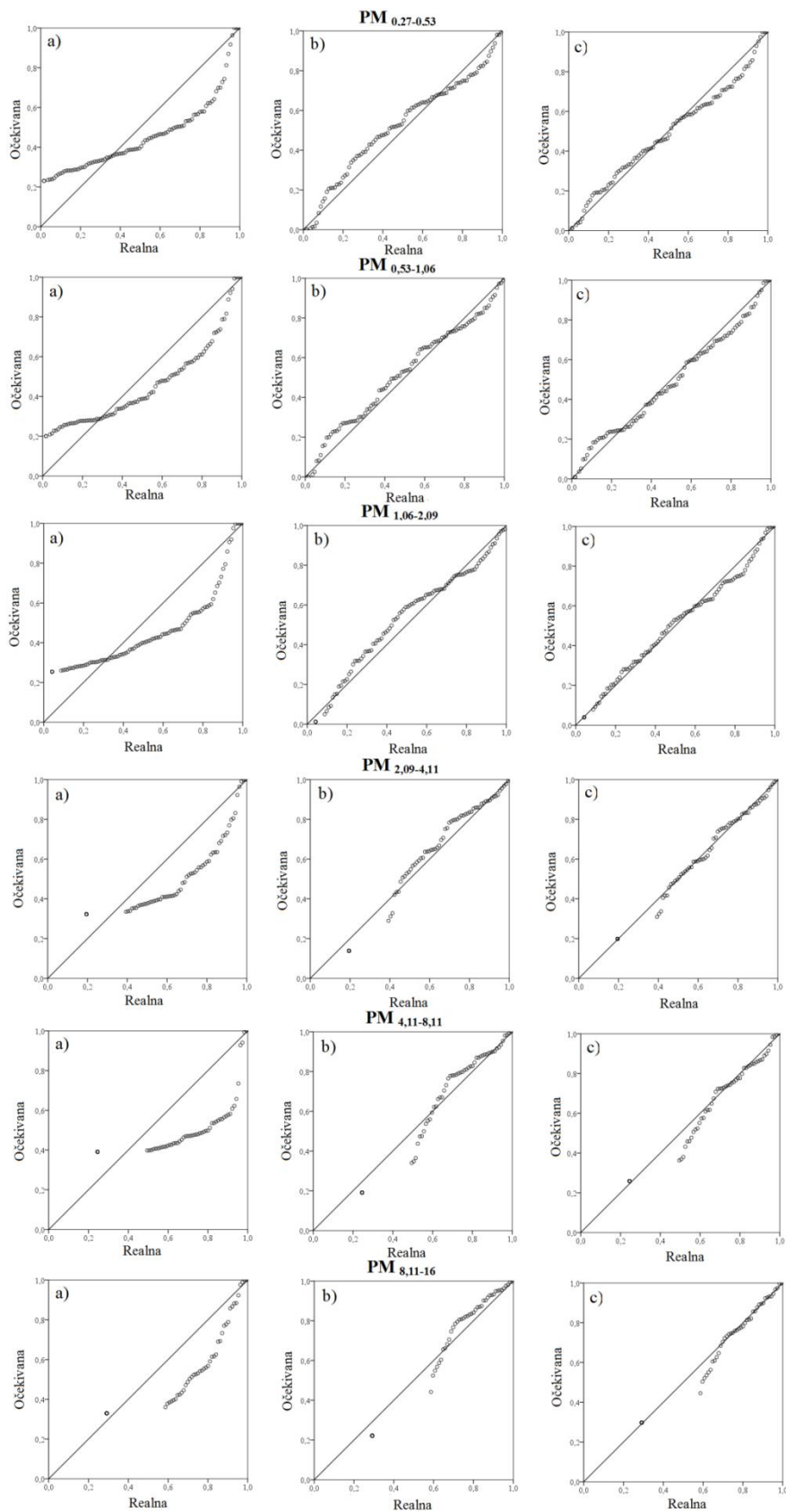
Slika 42. Slaganje kvantila normalne a), log normalne b) i Weibull-ove c) raspodele za As



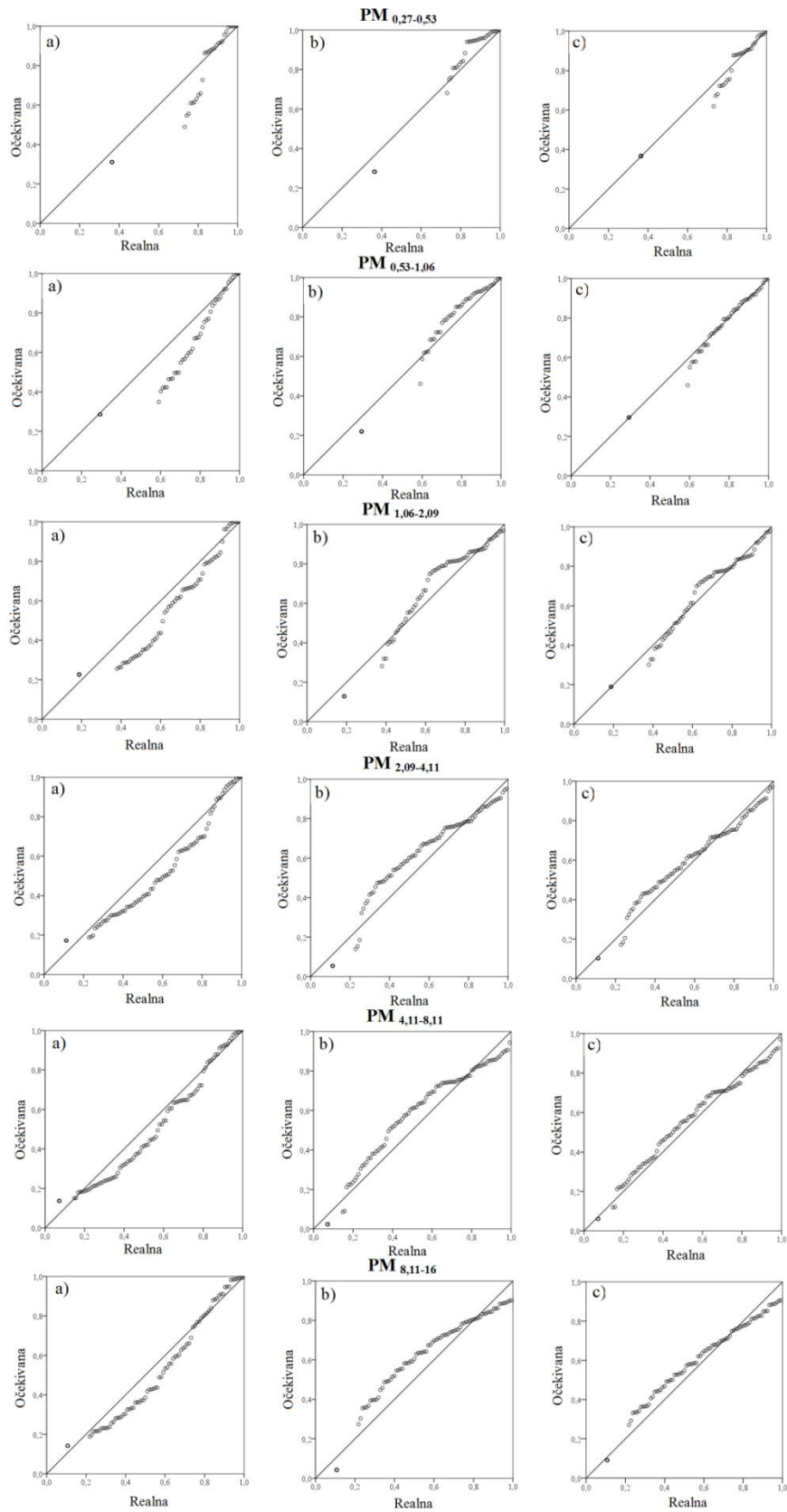
Slika 43. Slaganje kvantila normalne a), log normalne b) i Weibull-ove c) raspodele za Cd



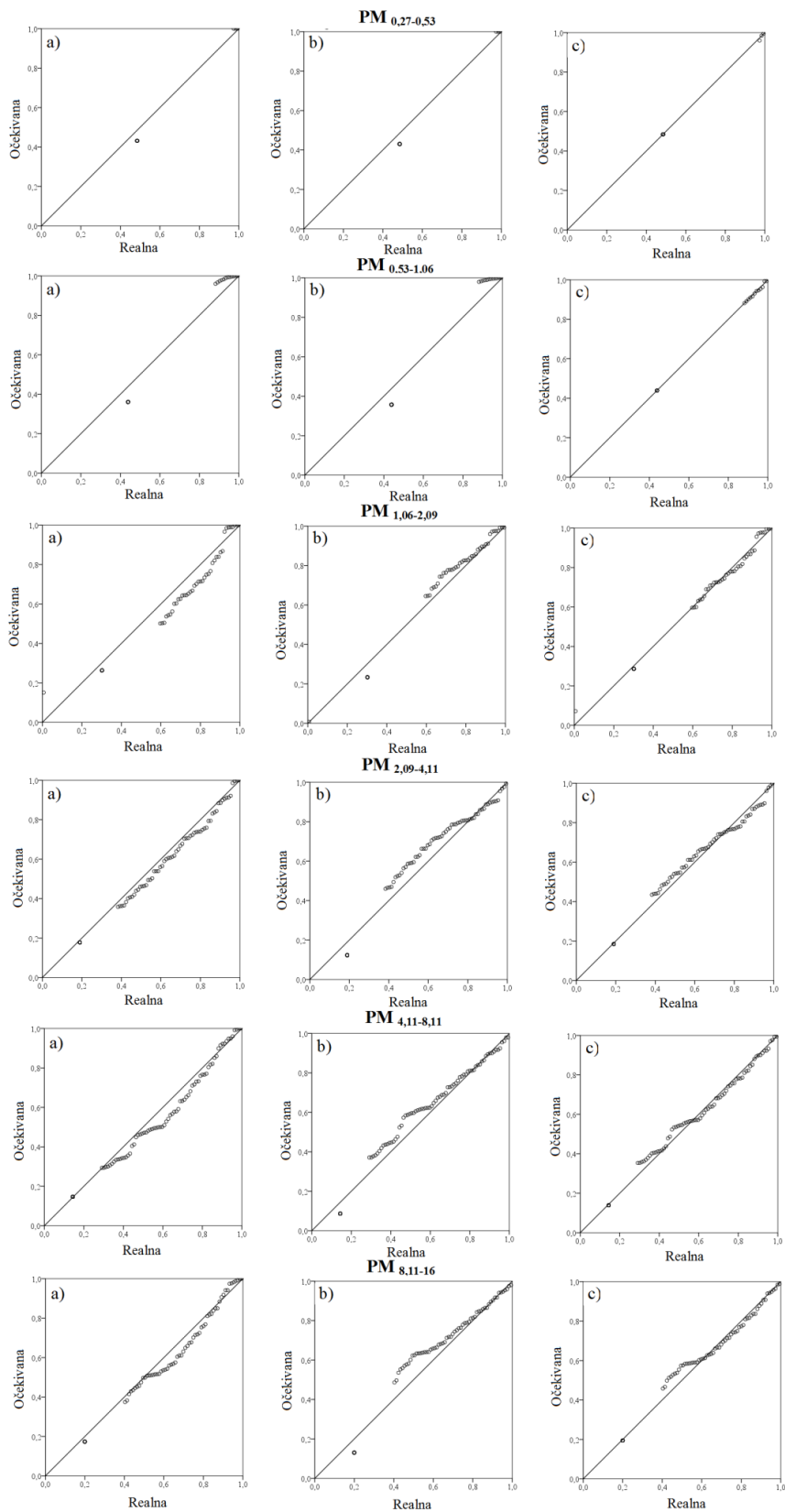
Slika 44. Slaganje kvantila normalne a), log normalne b) i Weibull-ove c) raspodele za K



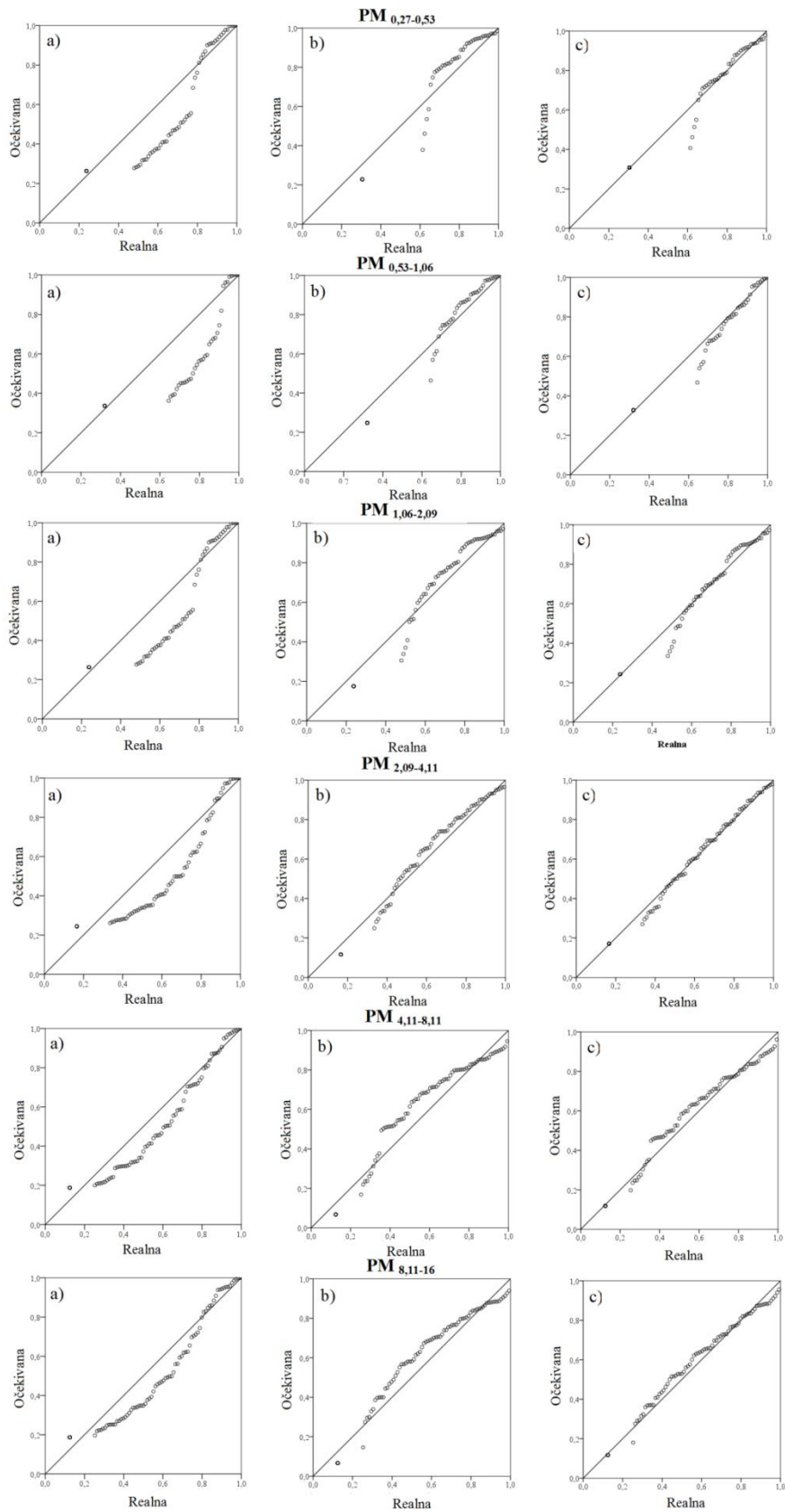
Slika 45. Slaganje kvantila normalne a), log normalne b) i Weibull-ove c) raspodele za Pb



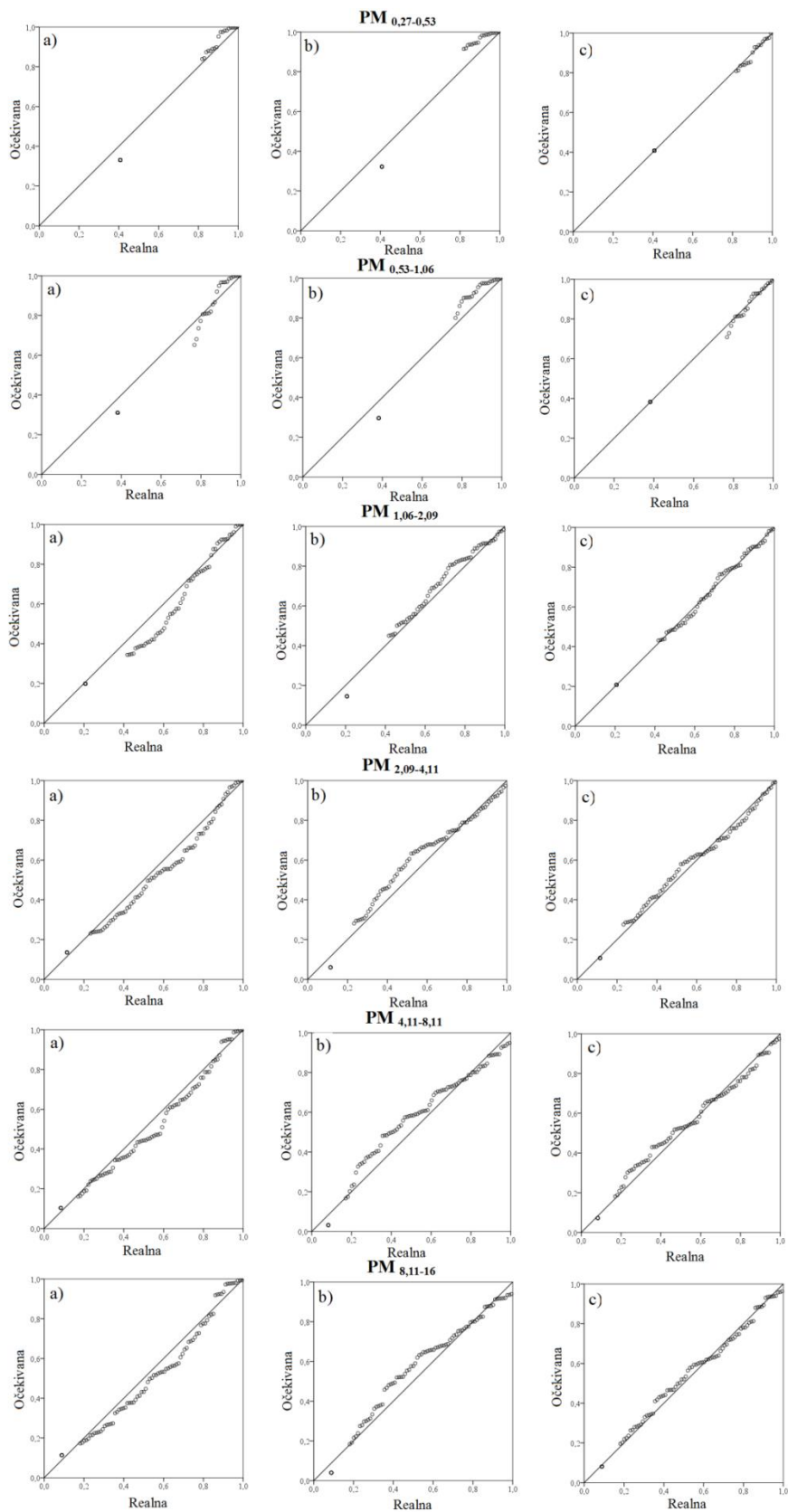
Slika 46. Slaganje kvantila normalne a), log normalne b) i Weibull-ove c) raspodele za AI



Slika 47. Slaganje kvantila normalne a), log normalne b) i Weibull-ove c) raspodele za Ba



Slika 48. Slaganje kvantila normalne a), log normalne b) i Weibull-ove c) raspodele za Ca



Slika 49. Slaganje kvantila normalne a), log normalne b) i Weibull-ove c) raspodele za Mg

3.9.2. Analiza faktora obogaćenja

Faktor obogaćenja (*enrichment factor* – EF) se često koristi u proceni relativnog doprinosa antropogenih i geogenih izvora emisija elemenata u suspednovanim česticama (Alves et al., 2015). EF se izračunava prema sledećoj formuli:

$$EF = (X/R)_{\text{aerosola}} / (X/R)_{\text{zemljina kora}}$$

gde X predstavlja ispitivani element u aerosolu i okolnom zemljištu, a R predstavlja referentni element u aerosolu i okolnom zemljištu. Kao referentni element za izračunavanje EF mogu se koristiti Fe (Li et al., 2015), Al (Pan et al., 2013; Song and Gao, 2011; Zhang et al., 2010; Li et al., 2012) ili Ti (Lequy et al., 2018). EF vrednost manja od 10 ukazuje na zemljišno poreklo elementa, dok EF vrednost veća od 10 ukazuje na antropogeno poreklo elementa.

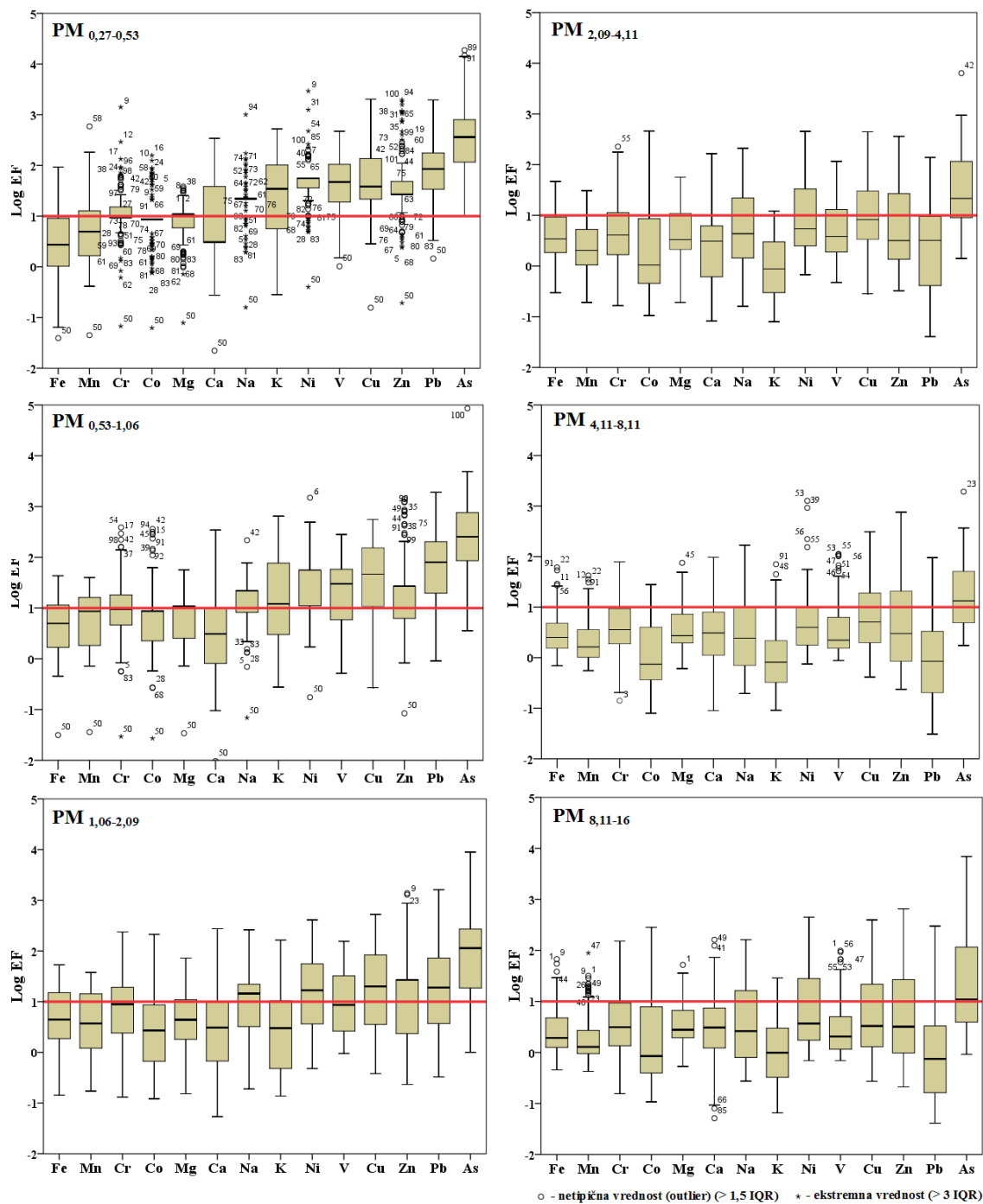
U ovom radu EF je primenjen u cilju ispitivanja veze između elemenata u atmosferskom aerosolu i njihovog porekla, tj. ispitano je da li su elementi zemljišnog (koji mogu biti regionalni ili iz udaljenih izvora) ili antropogenog porekla. Vrednosti EF elemenata su izračunate za svaki ispitivani opseg veličina čestica, pri čemu je Al korišćen kao referentni element. Raspodele log EF sa medijanama, interkvartilnim rasponom – IQR (od Q1 kao 25-tog percentila do Q3 kao 75-tog percentila), minimalnim, maksimalnim, netipičnim vrednostima - ° (> 1,5 IQR) i ekstremnim vrednostima - * (> 3 IQR) elemenata za sve ispitivane opsege veličina čestica su prikazane na slici 50.

U frakcijama čestica finog moda antropogeno poreklo elemenata bi se moglo povezati sa emisijama uglavnom iz regionalnih visoko temperaturnih izvora, grejanja u domaćinstvima i saobraćaja (As, V, Ni, Pb, Cu i Zn), sagorevanja biomase, šumskih požara ili spaljivanja žetvenih ostataka u kasnu jesen (K) i transporta na velike udaljenosti morske soli ili soli za posipanje puteva tokom zimskog perioda za Na. Veće vrednosti log EF u finoj frakciji za Fe i Mn mogle bi se povezati sa industrijom gvožđa i čelika (Calvo et al., 2013; Choël et al., 2010). To bi mogle biti emisije iz Železare Smederevo koja se nalazi na oko 40 km udaljenosti od receptorskog mesta. Veće vrednosti log EF za Ca mogle bi se povezati sa industrijom cementa. Autori Pan et al. (2013) u svom radu ukazuju da bi se ekstremno visoke koncentracije Ca izmerene u finom modu na ruralnom mernom mestu mogle povezati sa uticajem transporta na

velike udaljenosti čestica emitovanih tokom građevinskih aktivnosti iz urbane oblasti. Takođe elementi Fe, Mn, Ca i Mg mogu biti prisutni u kočionim oblogama i gumama (Thorpe and Harrison, 2008). Fe, Ca, Zn (od aditiva iz ulja za podmazivanje) su takođe zastupljeni u emisijama iz benzinskih motora (Morawska and Zhang, 2002). Ntziachristos et al. (2007) su istakli da saobraćaj u urbanim sredinama doprinosi povećanju nivoa Ca, Fe, Ba, Cu, Mo i Sb u ultrafinim česticama ($PM_{0,18}$).

U grubim frakcijama može se uočiti veći doprinos resuspenzije sadržaju svih ispitivanih elemenata u aerosolu, i čini se da je resuspenzija zemljišnog materijala dominantan proces (iz regionalnih i udaljenih izvora slika 45) za sadržaj Pb. Ovo zapažanje bi se moglo objasniti kao rezultat predhodnog taloženja ovog elementa na površini tla, tokom korišćenja naftnih derivata koji su sadržavali Pb u prošlosti.

Za As antropogeno poreklo je dominantno u svim ispitivanim frakcijama, dok se veći doprinos antropogenih izvora može uočiti u finom modu. As ima značajno visoke EF vrednosti – više od 100 u frakcijama $PM_{0,27-0,53}$ i $PM_{0,53-1,06}$. Veći sadržaj As mogao bi se povezati sa sagorevanjem fosilnih goriva u regionalnim termoelektranama, topljenjem metala ili upotrebom pesticida (Sánchez-Rodas et al., 2007).



Slika 50. Raspodela logEF za sve ispitivane Dp intervale

3.9.3. Multivarijantno modelovanje primenom faktorske analize

Multivarijantna statistička tehnika faktorske analize (PCA) je korišćena za procenu važnih asocijacija grupa elemenata koje ukazuju na prirodu njihovih izvora emisija (Miranda et al., 2000; Abdi and Williams, 2010). Masene koncentracije ispitivanih elemenata u aerosolnim česticama razdvojenim na šest različitih opsega veličina su podvrgnute analizi glavnih komponentata u programu IBM SPSS (verzija 23.). Analiza glavnih komponentata je sprovedena koristeći *varimax* rotaciju, dok su izdvojene glavne komponente sa sopstvenim vrednostima većim od 1 zadržane i interpretirane kao kategorije izvora koji doprinose emisiji suspendovanih čestica na ispitivanom mernom mestu.

Elementi Ag, Mo, Co, Ni, Zn i Tl sa udelom izmerenih vrednosti iznad granice detekcije manjim od 30% su isključeni iz analize iz svih ispitivanih D_p frakcija. Iz istog razloga, iz analize su isključeni Al, Ba, Mg i Na iz frakcije $PM_{0,27-0,53}$, i Ba, Mg i Na su isključeni iz frakcije $PM_{0,53-1,06}$, kao i Cd koji nije razmatran u analizi podataka frakcija $PM_{2,09-4,11}$, $PM_{4,11-8,11}$ i $PM_{8,11-16}$.

Identifikacija mogućih izvora emisija elemenata u frakciji $PM_{0,27-0,53}$. Analizom glavnih komponentata u frakciji $PM_{0,27-0,53}$ izdvojeno je pet faktora sa karakterističnim vrednostima preko 1 (1,976, 1,498, 1,372, 1,194, 1,106), koje objašnjavaju 16,5%, 12,5%, 11,4%, 10,0% i 9,2% varijanse (tabela 24).

Tabela 24. Matrica komponenti i zbira varijansi za frakciju $PM_{0,27-0,53}$

Faktor	Inicijalne sopstvene vrednosti			Izdvojene sume			Rotacija ekstrahovanih suma		
	Vrednost	% Var.	Kum. %	Vrednost	% Var.	Kum. %	Vrednost	% Var.	Kum. %
1	1,976	16,466	16,466	1,976	16,466	16,466	1,846	15,383	15,383
2	1,498	12,481	28,947	1,498	12,481	28,947	1,421	11,840	27,223
3	1,372	11,431	40,378	1,372	11,431	40,378	1,343	11,196	38,418
4	1,194	9,950	50,328	1,194	9,950	50,328	1,311	10,925	49,344
5	1,106	9,219	59,547	1,106	9,219	59,547	1,224	10,203	59,547
6	0,972	8,097	67,644						
7	0,888	7,403	75,047						
8	0,865	7,207	82,254						
9	0,778	6,487	88,741						
10	0,710	5,918	94,659						
11	0,415	3,461	98,120						
12	0,226	1,880	100,000						

Petokomponentno rešenje objasnilo je ukupno 59,5% varijanse. Da bi se lakše tumačile izdvojene komponente, sprovedena je *varimax* rotacija i rezultati su prikazani u tabeli 25.

Tabela 25. Rotirani faktori dobijeni primenom *varimax* rotacije za frakciju PM_{0,27-0,53}

Element	Faktor				
	F1	F2	F3	F4	F5
K	0,339	-0,168	0,494	0,036	0,566
Ca	-0,015	0,099	-0,017	0,807	0,170
Ti	0,022	-0,124	0,009	0,631	-0,080
V	0,057	0,006	0,760	0,141	-0,020
Cr	0,079	-0,036	-0,537	0,128	0,093
Mn	-0,070	0,053	-0,210	0,048	0,746
Fe	-0,067	0,394	-0,287	0,247	0,260
Cu	0,664	-0,200	-0,199	0,183	-0,148
As	-0,149	0,689	0,171	-0,153	0,122
Cd	0,700	-0,076	0,123	-0,322	0,369
Sb	0,272	0,767	-0,098	0,029	-0,247
Pb	0,828	0,315	0,112	0,013	-0,039

Masni brojevi predstavljaju značajne doprinose faktoru

U prvom faktoru (F1) visoke su sopstvene vrednosti rotiranog sopstvenog vektora za Cu (0,664), Cd (0,700) i Pb (0,828), što bi se moglo povezati sa emisijama iz drumskog saobraćaja. Drugi faktor (F2) karakterišu visoke sopstvene vrednosti rotiranog sopstvenog vektora za As (0,689) i Sb (0,767), što ukazuje na doprinos visoko temperaturnih antropogenih procesa, kao što je sagorevanje lignita sa značajnim sadržajem As u regionalnim termoelektranama (Popovic et al., 2001; Popovic and Djordjevic, 2015a; Popovic and Djordjevic, 2015b). U trećem faktoru (F3) visoke su sopstvene vrednosti rotiranog sopstvenog vektora za V(0,760) i Cr (-0,537), što verovatno ukazuje na visoko temperaturni proces, kao što je topljenje metala u malim livnicama ili slično, koji bi mogli da emituju Cr ili V. Četvrti faktor (F4) karakterišu visoke sopstvene vrednosti rotiranog sopstvenog vektora za Ca (0,807) i Ti (0,631), koji su najverovatnije zemljišnog porekla iz udaljenih izvora, kao što su pustinje Severne Afrike ili Bliskog istoka (Formenti et al., 2003; Castillo et al., 2008; Đorđević et al., 2016). U petom faktoru (F5) visoke su sopstvene vrednosti rotiranog sopstvenog vektora za K (0,566) i Mn (0,746), gde bi ova asocijacija elemenata mogla da ukazuje na njihovo poreklo od sagorevanja drveta ili biomase koje se koristi za grejanje u

domaćinstvima. Zhang et al. (2010) ukazao je na jaku korelisanost između K i Mn u finim česticama sugerišući da ovi elementi mogu poticati iz istog izvora – sagorevanja otpada. Jedno moguće objašnjenje autora je da kada otpad uključuje dosta drvenog materijala pomešanog sa drugim otpadom, tada dolazi do emisije velike količine K i Mn.

Identifikacija mogućih izvora emisija elemenata u frakciji $PM_{0,53-1,06}$. Analizom glavnih komponentata u frakciji $PM_{0,53-1,06}$ izdvojeno je pet faktora sa karakterističnim vrednostima preko 1 (2,329, 2,192, 1,438, 1,243, 1,091), koje objašnjavaju 17,9%, 16,9%, 11,0%, 9,6% i 8,4% varijanse (tabela 26). Petokomponentno rešenje objasnilo je ukupno 63,8% varijanse. U cilju lakšeg tumačenja izdvojenih komponentata, sprovedena je *varimax* rotacija i rezultati su prikazani u tabeli 27.

Tabela 26. Matrica komponenti i zbira varijansi za frakciju $PM_{0,53-1,06}$

Faktor	Inicijalne sopstvene vrednosti			Izdvojene sume			Rotacija ekstrahovanih suma		
	Vrednost	% Var.	Kum. %	Vrednost	% Var.	Kum. %	Vrednost	% Var.	Kum. %
1	2,329	17,916	17,916	2,329	17,916	17,916	2,055	15,808	15,808
2	2,192	16,858	34,775	2,192	16,858	34,775	1,839	14,148	29,956
3	1,438	11,058	45,833	1,438	11,058	45,833	1,574	12,106	42,062
4	1,243	9,562	55,395	1,243	9,562	55,395	1,446	11,121	53,183
5	1,091	8,391	63,787	1,091	8,391	63,787	1,378	10,604	63,787
6	0,958	7,371	71,158						
7	0,883	6,791	77,949						
8	0,736	5,664	83,613						
9	0,659	5,070	88,683						
10	0,612	4,711	93,394						
11	0,526	4,047	97,441						
12	0,240	1,844	99,285						
13	0,093	0,715	100,000						

U prvom faktoru (F1) (tabela 27) visoke su sopstvene vrednosti rotiranog sopstvenog vektora za Ti (0,566), Mn (0,902) i Fe (0,930) što bi se moglo povezati sa resuspenzijom zemljišnog materijala. U drugom faktoru (F2) visoke su sopstvene vrednosti rotiranog sopstvenog vektora za K (0,825), Al (0,674) i V (0,652), što bi moglo ukazivati na procese sagorevanja biomase kombinovane sa fosilnim gorivima,

Tabela 27. Rotirani faktori, dobijeni primenom *varimax* rotacije za frakciju $PM_{0,53-1,06}$

	Faktor				
	F1	F2	F3	F4	F5
Al	0,085	0,674	-0,112	-0,011	-0,244
K	-0,083	0,825	0,310	0,115	0,188
Ca	0,145	-0,105	0,036	0,742	0,250
Ti	0,566	0,093	-0,123	0,331	-0,014
V	-0,052	0,652	0,053	-0,083	0,387
Cr	-0,045	0,091	-0,086	0,702	-0,145
Mn	0,902	0,028	0,229	-0,099	0,061
Fe	0,930	-0,119	0,012	0,016	-0,032
Cu	0,108	-0,065	0,515	0,360	0,068
As	-0,028	0,312	-0,038	-0,203	0,743
Cd	0,046	0,345	0,754	-0,093	0,074
Sb	0,043	-0,114	0,087	0,262	0,695
Pb	-0,005	-0,040	0,737	-0,122	-0,029

Masni brojevi predstavljaju značajne doprinose faktoru

kao njihov izvor, primarno tokom grejne sezone. Treći faktor (F3) karakteriše asocijacija elemenata Cu (0,515), Cd (0,754) i Pb (0,737), što bi moglo ukazivati na emisije iz drumskog saobraćaja. Četvrti faktor okarakterisan asocijacijom Ca (0,742) i Cr (0,702) može poticati iz udaljenih prirodnih izvora kao što je npr. pustinjska prašina. Peti faktor sa asocijacijom As (0,743) i Sb (0,695) može ukazivati na visoko temperaturene antropogene procese, kao što je sagorevanje lignita u regionalnim termoelektranama.

Identifikacija mogućih izvora emisija elemenata u frakciji $PM_{1,06-2,09}$. Analizom glavnih komponenata u frakciji $PM_{1,06-2,09}$ izdvojena su četiri faktora sa karakterističnim vrednostima preko 1 (5,959, 2,893, 1,517, 1,132), koje objašnjavaju 37,2%, 18,1%, 9,5% i 7,1% varijanse (tabela 28). Četvorokomponentno rešenje objasnilo je ukupno 71,9% varijanse. Da bi se lakše tumačile četiri izdvojene komponente, sprovedena je *varimax* rotacija i rezultati su prikazani u tabeli 29. Inicijalna sopstvena vrednost prvog izdvojenog faktora je bila 5,959 i sa 37,2% objašnjene varijanse u odnosu na ostale (tabela 28), predstavlja znatno višu vrednost, što ukazuje na postojanje jednog izvora ili grupe izvora emisija elemenata Mn, Fe, Cu, As, Sb i Pb sa dominantnim uticajem na receptor (tabela 29).

Tabela 28. Matrica komponenti i zbira varijansi za frakciju PM_{1,06-2,09}

Faktor	Inicijalne sopstvene vrednosti			Izdvojene sume			Rotacija ekstrahovanih suma		
	Vrednost	% Var.	Kum. %	Vrednost	% Var.	Kum. %	Vrednost	% Var.	Kum. %
1	5,959	37,245	37,245	5,959	37,245	37,245	5,071	31,695	31,695
2	2,893	18,083	55,328	2,893	18,083	55,328	3,314	20,711	52,406
3	1,517	9,481	64,809	1,517	9,481	64,809	1,609	10,058	62,464
4	1,132	7,077	71,886	1,132	7,077	71,886	1,508	9,422	71,886
5	0,957	5,979	77,865						
6	0,779	4,871	82,736						
7	0,686	4,290	87,026						
8	0,573	3,580	90,606						
9	0,516	3,227	93,832						
10	0,388	2,427	96,259						
11	0,301	1,882	98,141						
12	0,143	0,893	99,034						
13	0,106	0,662	99,696						
14	0,033	0,205	99,901						
15	0,012	0,076	99,977						
16	0,004	0,023	100,000						

Tabela 29. Rotirani faktori dobijeni primenom *varimax* rotacije za frakciju PM_{1,06-2,09}

	Faktor			
	F1	F2	F3	F4
Na	0,335	-0,145	0,669	-0,117
Mg	0,328	0,840	0,201	0,026
Al	0,083	0,716	0,149	0,032
K	0,017	0,142	0,560	0,574
Ca	0,065	0,433	0,728	0,067
Ti	-0,099	0,781	0,089	0,168
V	-0,007	0,447	-0,066	0,638
Cr	0,319	0,311	0,342	-0,098
Mn	0,947	0,235	0,107	-0,006
Fe	0,884	0,417	0,070	-0,030
Cu	0,876	0,065	0,268	0,051
As	0,661	-0,082	0,030	-0,060
Cd	0,052	-0,210	-0,048	0,794
Sb	0,973	0,049	0,140	-0,043
Ba	0,087	0,821	-0,077	-0,136
Pb	0,943	-0,006	0,092	0,236

Masni brojevi predstavljaju značajne doprinose faktoru

Prvi faktor (F1) karakterišu visoke sopstvene vrednosti rotiranog sopstvenog vektora za elemente Mn (0,947), Fe (0,884), Cu (0,876), As (0,661), Sb (0,973) i Pb (0,943), koji se mogu smatrati markerima antropogenih aktivnosti, primarno iz deset toplana u Beogradu (od kojih sedam koristi teške frakcije nafte), ali takođe i iz grejanja u domaćinstvima u kojima se koristi ugalj tokom zimskog perioda. U drugom faktoru (F2) visoke su sopstvene vrednosti rotiranog sopstvenog vektora za Mg (0,840), Al (0,716), Ti (0,781) i Ba (0,821) i ovaj faktor bi se mogao povezati sa resuspenzijom zemljišnog materijala. Treći faktor (F3) koga karakterišu visoke sopstvene vrednosti rotiranog sopstvenog vektora za Na (0,669), K (0,560) i Ca (0,728), mogao bi se pripisati transportu na velike udaljenosti zemljišnog materijala kao npr. pustinjske prašine, i četvrti faktor koga karakterišu visoke sopstvene vrednosti rotiranog sopstvenog vektora za K (0,574), V (0,638) i Cd (0,794), mogao bi se povezati sa emisijama iz visoko temperaturnih procesa.

Identifikacija mogućih izvora emisija elemenata u frakciji PM_{2,09-4,11}. Analizom glavnih komponenata u frakciji PM_{2,09-4,11} izdvojena su četiri faktora sa karakterističnim vrednostima preko 1 (5,730, 1,963, 1,207, 1,063), koje objašnjavaju 38,2%, 13,1%, 8,0% i 7,1% varijanse (tabela 30). Četvorokomponentno rešenje objasnilo je ukupno 66,4% varijanse. U cilju lakšeg tumačenja četiri izdvojene komponente, sprovedena je varimax rotacija i rezultati su prikazani u tabeli 31. Inicijalna sopstvena vrednost prvog izdvojenog faktora je bila 5,730 i sa 38,2% objašnjene varijanse u odnosu na ostale (tabela 30), predstavlja znatno višu vrednost, što ukazuje na postojanje jednog izvora ili grupe izvora emisija elemenata Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Mn i Fe sa dominantnim uticajem na receptor (tabela 31).

U prvom faktoru (F1) visoke su sopstvene vrednosti rotiranog sopstvenog vektora za Mg (0,915), Al (0,783), K (0,586), Ca (0,608), Ti (0,757), V(0,592), Mn (0,901) i Fe (0,883) (tabela 31) i ovaj faktor bi se mogao povezati sa resuspenzijom. Elementi Fe, Mn, Mg, Ti, Al, Si i Ca su uobičajene komponente zemljišne prašine (Manousaskas et al., 2015). U drugom faktoru (F2) visoke su sopstvene vrednosti rotiranog sopstvenog vektora za Na (0,755), K (0,565), Sb (0,485) i Pb (0,817), koji bi se mogao pripisati sagorevanju teških frakcija fosilnih goriva u Beogradskim toplinama, dok asocijacija Cu (0,791) i Ba (0,673) u trećem faktoru verovatno jesu markeri za saobraćaj, a As

(0,840) u četvrtom faktoru, mogao bi biti marker za emisije iz termoelektrana koje koriste uglj kao svoje gorivo.

Tabela 30. Matrica komponenti i zbira varijansi za frakciju PM_{2,09-4,11}

Faktor	Inicijalne sopstvene vrednosti			Izdvojene sume			Rotacija ekstrahovanih suma		
	Vrednost	% Var.	Kum. %	Vrednost	% Var.	Kum. %	Vrednost	% Var.	Kum. %
1	5,730	38,198	38,198	5,730	38,198	38,198	5,049	33,659	33,659
2	1,963	13,088	51,286	1,963	13,088	51,286	2,142	14,277	47,936
3	1,207	8,046	59,332	1,207	8,046	59,332	1,610	10,732	58,669
4	1,063	7,089	66,421	1,063	7,089	66,421	1,163	7,753	66,421
5	0,975	6,501	72,922						
6	0,803	5,350	78,272						
7	0,792	5,281	83,553						
8	0,675	4,497	88,051						
9	0,509	3,396	91,446						
10	0,390	2,597	94,044						
11	0,352	2,347	96,391						
12	0,235	1,569	97,960						
13	0,201	1,339	99,299						
14	0,066	0,437	99,736						
15	0,040	0,264	100,000						

Tabela 31. Rotirani faktori dobijeni primenom *varimax* rotacije za frakciju PM_{2,09-4,11}

	Faktor			
	F1	F2	F3	F4
Na	-0,075	0,755	0,037	0,388
Mg	0,915	0,179	0,151	0,110
Al	0,783	0,071	0,061	0,204
K	0,586	0,565	0,179	-0,024
Ca	0,608	0,342	-0,006	-0,321
Ti	0,757	-0,223	0,118	-0,236
V	0,592	0,123	0,095	-0,164
Cr	0,331	0,354	0,451	0,096
Mn	0,901	0,037	0,228	0,087
Fe	0,883	0,021	0,245	0,081
Cu	0,110	0,025	0,791	-0,102
As	0,034	0,050	-0,058	0,840
Sb	0,177	0,485	-0,314	0,024
Ba	0,457	-0,011	0,673	0,007
Pb	-0,024	0,817	0,176	-0,178

Masni brojevi predstavljaju značajne doprinose faktoru

Identifikacija mogućih izvora emisija elemenata u frakciji $PM_{4,11-8,11}$. Analizom glavnih komponenata u frakciji $PM_{4,11-8,11}$ izdvojene su tri faktora sa karakterističnim vrednostima preko 1 (5,503, 1,505, 1,341), koje objašnjavaju 39,3%, 10,8% i 9,6% varijanse (tabela 32). Trokomponentno rešenje objasnilo je ukupno 59,6% varijanse. Da bi se lakše protumačile tri izdvojene komponente, sprovedena je *varimax* rotacija i rezultati su prikazani u tabeli 33. Inicijalna sopstvena vrednost prvog izdvojenog faktora je bila 5,503 i sa 39,3% objašnjene varijanse u odnosu na ostale (tabela 32), predstavlja znatno višu vrednost, što ukazuje na postojanje jednog izvora ili grupe izvora emisija elemenata Mg, Al, V, Cr, Mn, Fe i Ba sa dominantnim uticajem na receptor (tabela 33).

Tabela 32. Matrica komponenti i zbira varijansi za frakciju $PM_{4,11-8,11}$

Faktor	Inicijalne sopstvene vrednosti			Izdvojene sume			Rotacija ekstrahovanih suma		
	Vrednost	% Var.	Kum. %	Vrednost	% Var.	Kum. %	Vrednost	% Var.	Kum. %
1	5,503	39,309	39,309	5,503	39,309	39,309	4,112	29,369	29,369
2	1,505	10,751	50,059	1,505	10,751	50,059	2,731	19,504	48,874
3	1,341	9,576	59,635	1,341	9,576	59,635	1,507	10,761	59,635
4	0,975	6,968	66,602						
5	0,877	6,263	72,865						
6	0,817	5,839	78,704						
7	0,741	5,294	83,997						
8	0,539	3,848	87,845						
9	0,487	3,475	91,320						
10	0,429	3,062	94,383						
11	0,313	2,234	96,617						
12	0,211	1,511	98,127						
13	0,193	1,381	99,508						
14	0,069	0,492	100,000						

U prvom faktoru (F1) (tabela 33) visoke su sopstvene vrednosti rotiranog sopstvenog vektora za Mg (0,603), Al (0,835), V (0,612), Cr (0,599), Mn (0,832), Fe (0,802) i Ba (0,786), što bi se moglo povezati sa resuspenzijom zemljišnog materijala. Drugi faktor (F2) karakterišu visoke sopstvene vrednosti rotiranog sopstvenog vektora za K (0,748), Ca (0,789) i Cu (0,771), što može ukazivati na moguće komponente drumske prašine, dok treći faktor karakteriše asocijacija As (0,751), Sb (0,583) i Pb (0,630), ukazujući na mali doprinos sagorevanja teških frakcija fosilnih goriva u Beogradskim toplanama.

Tabela 33. Rotirani faktori dobijeni primenom *varimax* rotacije za frakciju PM_{4,11-8,11}

	Faktor		
	F1	F2	F3
Mg	0,603	0,433	0,095
Al	0,835	0,184	0,160
K	0,342	0,748	0,061
Ca	0,269	0,789	0,061
Ti	0,408	0,443	-0,142
V	0,612	-0,001	-0,298
Cr	0,599	-0,075	-0,106
Mn	0,832	0,428	0,067
Fe	0,802	0,377	0,115
Cu	-0,037	0,771	-0,163
As	-0,063	0,117	0,751
Sb	-0,015	-0,161	0,583
Ba	0,786	0,407	0,014
Pb	0,046	-0,011	0,630

Masni brojevi predstavljaju značajne doprinose faktoru

Identifikacija mogućih izvora emisija elemenata u frakciji PM_{8,11-16}. Analizom glavnih komponenata u frakciji PM_{8,11-16} izdvojena su četiri faktora sa karakterističnim vrednostima preko 1 (5,409, 2,000, 1,521, 1,031), koje objašnjavaju 38,6%, 14,3%, 10,9% i 7,4% varijanse (tabela 34). Četvorokomponentno rešenje objasnilo je ukupno

Tabela 34. Matrica komponenti i zbir varijansi za frakciju PM_{8,11-16}

Faktor	Inicijalne sopstvene vrednosti			Izdvojene sume			Rotacija ekstrahovanih suma		
	Vrednost	% Var.	Kum. %	Vrednost	% Var.	Kum. %	Vrednost	% Var.	Kum. %
1	5,409	38,636	38,636	5,409	38,636	38,636	4,738	33,845	33,845
2	2,000	14,283	52,920	2,000	14,283	52,920	2,198	15,699	49,544
3	1,521	10,862	63,781	1,521	10,862	63,781	1,900	13,569	63,113
4	1,031	7,368	71,149	1,031	7,368	71,149	1,125	8,036	71,149
5	0,857	6,120	77,269						
6	0,684	4,883	82,152						
7	0,619	4,424	86,576						
8	0,499	3,566	90,142						
9	0,470	3,354	93,495						
10	0,378	2,698	96,194						
11	0,241	1,718	97,912						
12	0,150	1,070	98,982						
13	0,089	0,635	99,617						
14	0,054	0,383	100,000						

71,1% varijanse. U cilju lakšeg tumačenja četiri izdvojene komponente, sprovedena je *varimax* rotacija i rezultati su prikazani u tabeli 35. Inicijalna sopstvena vrednost prvog izdvojenog faktora je bila 5,409 i sa 38,6% objašnjene varijanse u odnosu na ostale (tabela 34), predstavlja znatno višu vrednost, što ukazuje na postojanje jednog izvora ili grupe izvora emisija elemenata Mg, Al, Ti, V, Mn, Fe i Ba sa dominantnim uticajem na receptor (tabela 35).

Tabela 35. Rotirani faktori dobijeni primenom *varimax* rotacije za frakciju PM_{8,11-16}

	Faktor			
	F1	F2	F3	F4
Mg	0,846	0,417	0,082	0,020
Al	0,841	0,179	-0,045	0,260
K	0,335	0,804	-0,025	0,051
Ca	0,274	0,837	0,184	-0,144
Ti	0,735	0,314	0,004	-0,105
V	0,710	0,010	-0,091	0,037
Cr	0,211	0,068	0,009	0,905
Mn	0,920	0,007	-0,083	0,032
Fe	0,932	0,026	-0,060	0,067
Cu	-0,050	0,676	-0,102	0,411
As	-0,071	-0,028	0,764	0,043
Sb	-0,036	-0,103	0,846	0,031
Ba	0,560	0,188	-0,018	0,123
Pb	-0,034	0,197	0,726	-0,103

Masni brojevi predstavljaju značajne doprinose faktoru

Kao i u predhodne dve frakcije grubog moda prvi faktor (F1) karakterišu visoke sopstvene vrednosti rotiranog sopstvenog vektora za Mg (0,846), Al (0,841), Ti (0,735), V (0,710), Mn (0,920), Fe (0,932) i Ba (0,560), ukazujući na proces resuspenzije koji je dominantan u sve tri ispitivane frakcije grubog moda. Asocijacije elemenata u drugom (K (0,804), Ca (0,837) i Cu (0,676)) i trećem (As (0,764), Sb (0,846) i Pb (0,726)) faktoru u ovoj frakciji su iste sa asocijacijama elemenata drugog i trećeg faktora u frakciji PM_{4,11-8,11}.

3.9.4. Multivarijantno modelovanje primenom modela PMF

Program EPA PMF (verzija 5.0) je primenjen za tip statističke analize *Positive Matrix Factorization*, koji predstavlja široko korišćen model u cilju identifikacije profila i doprinosa izvora emisija izmerenim koncentracijama polutanata na receptoru. Za svaki od šest ispitivanih opsega veličina PM, formirana je matrica koncentracija i nesigurnosti u skladu sa zahtevima za unos podataka u PMF model. Matrica ulaznih podataka korišćena za model PMF sadrži 101 red koji reprezentuju datume uzorkovanja i maksimalno 22 kolone koje predstavljaju masene koncentracije ispitivanih elemenata. U zavisnosti od sadržaja elemenata u česticama ispitivanih opsega veličina i u skladu sa kriterijumima PMF analize odnosa signal/šum (S/N) broj kolona, tj. elemenata koji su uključeni u model se menja. Matrica nesigurnosti podataka formirana je korišćenjem vrednosti granice detekcije (LOD). Ukoliko je vrednost izmerene koncentracije bila ispod LOD, nesigurnost je izračunata korišćenjem formule (Norris et al., 2014; Liu et al., 2017):

$$Nesigurnost = \frac{5}{6} \times LOD$$

dok je u slučaju koncentracije veće od *LOD*, nesigurnost izračunata primenom sledeće formule:

$$Nesigurnost = \sqrt{(Error\ Fraction \times koncentracija)^2 + (0,5 \times LOD)^2}$$

pri čemu je vrednost *Error Fraction* iznosila 0,1 (Jeong et al., 2017; Liu et al., 2017). Za sva izračunavanja osnovnog (polaznog) modela (*Base Model*) korišćeno je 200 iterativnih koraka, sa 100 BS (*bootstrap*) reuzorkovanja, pri čemu je analizirana veličina bloka varirala od 7 do 9 zavisno od analiziranog opsega veličina čestica i poređenje je vršeno korišćenjem korelacione granične vrednosti od 0,6. U BS-DISP (*bootstrapping with displacement*) analizu su bile uključene "Strong" vrste. Dodatna ograničenja nisu postavljana prilikom određivanja broja faktora. Prema odnosu signal/šum (S/N) elementa i procentualnom udelu vrednosti koncentracija elementa koje su bile iznad granice detekcije, za svaki ispitivani opseg veličina čestica izvršena je kategorizacija analiziranih vrsta u skladu sa zahtevima za dobro modelovanje izvora (Sharma et al., 2014; Gugamsetty et al., 2012). U daljem tekstu za svaki opseg veličina čestica opisana

je kategorizacija vrsta koja je primenjena u PMF analizi. Broj vrsta uključenih u model u pojedinačnim kaskadama varirao je od 11 do 16 (tabela 54). Za sve ispitivane opsege veličina masena koncentracija čestica je bila uključena u analizu kao *Total variable*, i kategorisana je po definiciji kao "*Weak*" vrsta (Vossler et al., 2016; Samek et al., 2017; Jeong et al., 2017). Vrednost parametra $F_{peak}=0$ je korišćena za dobijanje optimalnog PMF rešenja (Liu et al., 2017). Skup podataka za svaki opseg veličina čestica je analiziran primenom PMF modela u rasponu od tri do šest faktora (mogućih izvora). Na osnovu EE (*error estimation*) analize, tj. primene BS, DISP i BS-DISP metoda analizirani su rezultati (Brown et al., 2015) i izabrana najbolja rešenja. Profili izvora su identifikovani i njihovi doprinosi kvantifikovani odvojeno za svaki ispitivani opseg veličina čestica. U prilogu 2. prikazani su rezultati dobijeni primenom metoda za procenu greške modela pojedinačno za svaki ispitivani opseg veličina čestica i svaki ispitivani broj faktora.

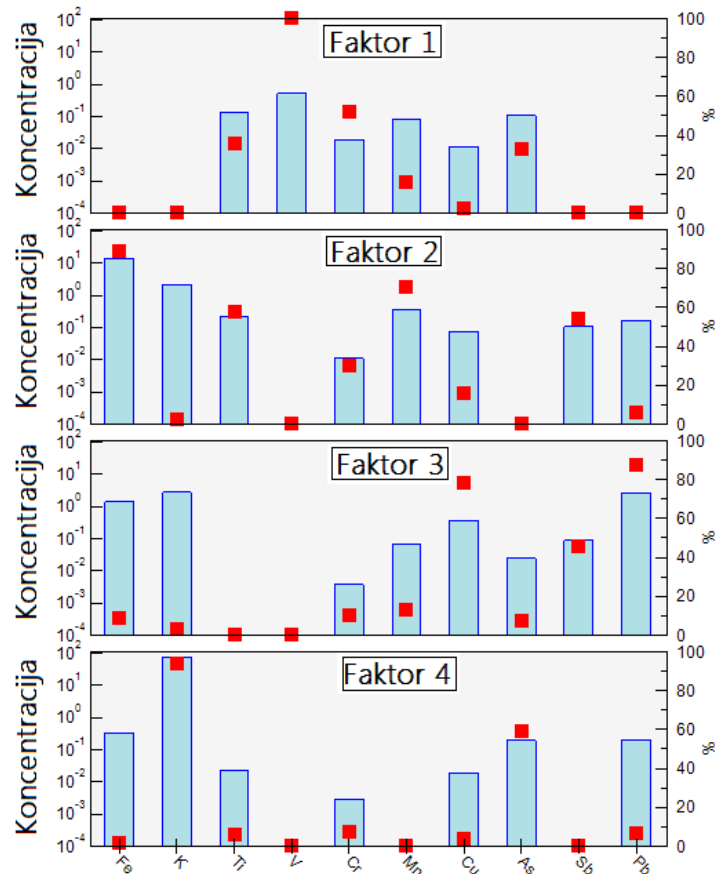
Identifikacija profila i doprinosa izvora emisija za frakciju $PM_{0,27-0,53}$. Elementi čije su izmerene koncentracije u manje od 30% slučajeva imale vrednosti iznad vrednosti granice detekcije su proglašene "*Bad*" vrstama i za frakciju $PM_{0,27-0,53}$ to su sledeće vrste: Mg, Al, Co, Na, Ni, Zn, Ag, Mo i Tl. Na osnovu vrednosti odnosa S/N naknadno proglašene kao "*Bad*" vrste su bile: Ca (S/N=0,2) i Cd (S/N=0,2), dok je Cr proglašen "*Weak*" vrstom (S/N=0,6). Vrste koje su bile kategorisane kao "*Strong*" imale su vrednosti S/N u opsegu od 2,1 do 9,2 (K (7,8), Ti (2,7), V (2,9), Mn (2,6), Fe (7,4), Cu (2,3), As (2,1), Sb (2,4) i Pb (9,2)). 200 iteracija sa 100 BS reuzorkovanja je analizirano sa veličinom bloka 7 (preporučeno programom) i poređenje je vršeno korišćenjem korelacione granične vrednosti od 0,6. U tabeli 36. su prikazani sumarni rezultati PMF analize i rezultati BS, DISP i BS-DISP metoda za procenu greške modela u rasponu od tri do šest faktora (mogućih izvora) za frakciju $PM_{0,27-0,53}$.

Tabela 36. Sumarno prikazani rezultati PMF analize i BS, DISP i BS-DISP metoda za ocenu greške modela za frakciju $PM_{0,27-0,53}$

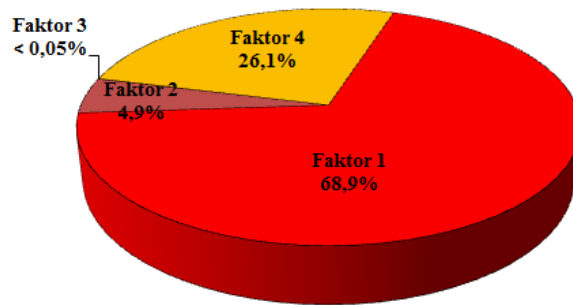
	3 faktora	4 faktora	5 faktora	6 faktora
<i>Q_{expected}</i>	472	360	251	136
<i>Q_{true}</i>	11648	7182	5419	3965
<i>Q_{robust}</i>	6113	3914	2958	2083
<i>Q_{robust}/Q_{expected}</i>	13,0	10,9	11,8	15,3
DISP %dQ	< 0,1	0,0	0,0	0,0
DISP izmene	0	0	0	0
Faktor sa BS mapiranjem < 100%	1f 99% 2f 79%	3f 99%	3f 99% 4f 97% 5f 23%	1f 79% 2f 69% 6f 98%
BS-DISP % slučajeva sa izmenama	0	0	0	3,9

f – predstavlja faktor

Analizirajući parametre dobijene primenom PMF modela i metoda za ocenu greške modela (BS, DISP i BS-DISP) prikazane u tabeli 36. može se zaključiti da bi za frakciju $PM_{0,27-0,53}$ rešenje sa 4 faktora bilo najbolje, jer ga karakteriše najniža vrednost *Q_{robust}/Q_{expected}* i mapiranje preko 80% faktora, što ukazuje da je izabrani broj faktora odgovarajući. Na slici 51. prikazani su profili faktora (izvora), slici 52. relativni doprinosi svakog faktora masi čestica i slici 53. vremenski obrasci doprinosa pojedinačnih faktora masi čestica $PM_{0,27-0,53}$.

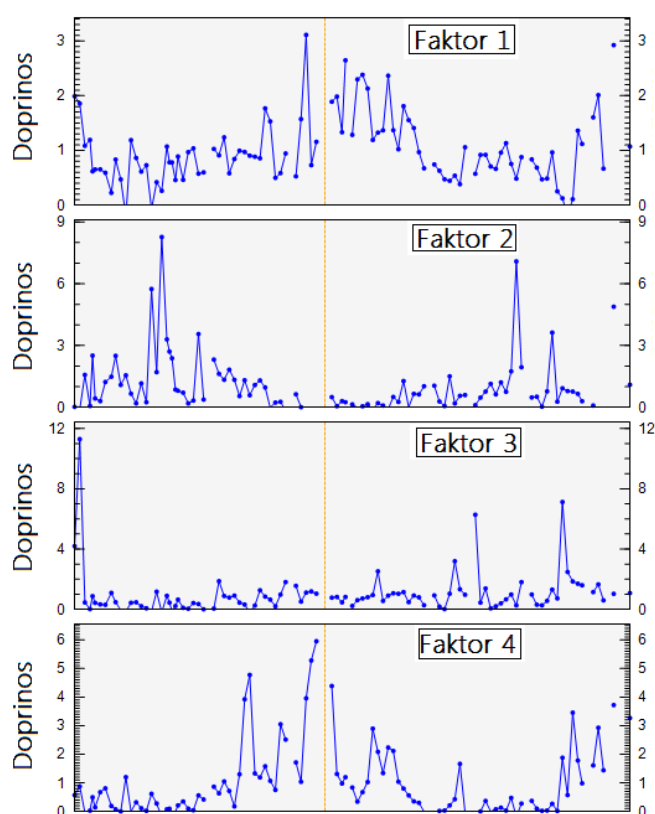


Slika 51. Profili faktora (izvora) za $PM_{0,27-0,53}$ (plavi barovi predstavljaju koncentracije ($ng\ m^{-3}$) i crveni kvadratići predstavljaju procentualni udeo (%) vrste pripisan faktoru)



Slika 52. Relativni doprinosi svakog faktora (izvora) masi čestica $PM_{0,27-0,53}$

Faktor 1 karakterišu visoke vrednosti procentalnog udela V i Cr, sa manjim procentualnim udelom As i Ti, tako da bi se ovaj faktor mogao povezati sa visoko temperaturnim antropogenim procesima, kao što je sagorevanje uglja u regionalnim termoelektranama. Gugamsetty et al. (2012) su pojavu visoke koncentracije V, Cr, Cd, Zn i Ni u frakciji finih čestica povezali sa sagorevanjem fosilnih goriva.



Slika 53. Vremenski obrasci doprinosa faktora (izvora) masi čestica $PM_{0,27-0,53}$ (narandžasta isprekidana linija označava 1. januar 2013. godine)

Manousaskas et al. (2015) su faktor sa visokim opterećenjem V, Cr, As, Ni, Na, Mg, S i BC (*black carbon*) povezali sa direktnim emisijama iz termoelektrane koja sagoreva lignit. Tasić et al. (2009) su faktor sa visokim opterećenjem Cr i manjim opterećenjem V, Ni i Fe povezali sa sagorevanjem uglja. Relativni doprinos ovog faktora masi čestica $PM_{0,27-0,53}$ iznosio je 68,9% (slika 52). Vremenski obrazac doprinosa za faktor 1 (slika 53) u kombinaciji sa profilom izvora podržava identifikaciju ovog faktora kao sagorevanje uglja u regionalnim termoelektrana. Ugalj se takođe koristi kao gorivo u domaćinstvima, ali ukoliko se posmatra vremenski obrazac doprinosa ovog faktora ne uočava se izraženi porast doprinosa tokom zimskih meseci za razliku od vremenskog obrasca doprinosa faktora 4 (identifikovanog kao grejanje u domaćinstvima) u ovoj ispitivanoj frakciji.

Faktor 2 karakteriše visoko opterećenje elementima Fe, Ti, Mn, Sb i Cr, i ovaj faktor bi se mogao povezati sa industrijskim emisijama, sa niskim relativnim doprinosom masi čestica $PM_{0,27-0,53}$ od 4,9%. To bi mogle biti emisije iz Železare Smederevo koja se

nalazi na oko 40 km udaljenosti od receptora. Liu et al. (2017) su faktor koga karakteriše visoko opterećenje Fe, Ti, Mn, Cr, Cu, V i Ni u finoj frakciji aerosolnih čestica povezali sa metaloprerađivačkom industrijom, a Song et al. (2006) su koristili Fe, Mn, Cr i Ni kao markere za industrijske emisije. Vossler et al. (2016) su faktor sa dominantnim doprinosom koncentraciji Fe, Mn, Cr, Pb i Zn u uzorcima čestica finog moda povezali sa emisijama iz industrije. Posmatranjem vremenskog obrasca doprinosa ovog faktora (slika 53) ne može se uočiti sličnost sa obrascima doprinosa bilo kog drugog identifikovanog izvora u ostalim ispitivanim frakcijama veličina čestica atmosferskog aerosola.

Faktor 3 karakterišu visoki procentualni udeli Cu i Pb, sa manjim procentualnim udelom Sb i najmanji relativni doprinos (manjim od 0,05%) masi čestica $PM_{0,27-0,53}$. Ovaj faktor bi se mogao povezati sa emisijama iz saobraćaja. Gugamsetty et al. (2012) su elemente kao što su Cu, Pb, Sb i Zn koristili kao markere za emisije iz saobraćaja. U radu Sharma et al. (2014) navode da su u izduvnim emisijama iz vozila uglavnom dominantni Cu, Pb, Sb, Zn, Ba, Mn, Mo i Ni i ovi elementi su korišćeni kao markeri emisija iz vozila.

Faktor 4 karakteriše prisustvo K i As, sa relativnim doprinosom masi čestica $PM_{0,27-0,53}$ od 26,1%. Ovaj faktor bi se mogao povezati sa grejanjem u domaćinstvima. Vossler et al. (2016) navode K, As i Se kao glavne elemente koje su povezali sa faktorom grejanje u domaćinstvima, pri čemu se K smatra markerom za sagorevanje drveta, a As i Se markerima za sagorevanje nisko kvalitetnog uglja u domaćinstvima. Manousaskas et al. (2015) su kao markere za sagorevanje biomase naveli K i BC. Liu et al. (2017) su faktor sa velikim opterećenjem K, organskim ugljenikom (*organic carbon* – OC) i elementarnim ugljenikom (*elemental carbon* – EC) povezali sa sagorevanjem biomase, dok su Sharma et al. (2014) kao ključne markere za sagorevanje uglja naveli As, Se, Te i SO_4^{2-} .

Identifikacija profila i doprinosa izvora emisija za frakciju $PM_{0,53-1,06}$. Elementi čije su izmerene koncentracije u manje od 30% slučajeva imale vrednosti iznad vrednosti granice detekcije su proglašene "Bad" vrstama i za frakciju $PM_{0,53-1,06}$ to su sledeće vrste: Mg, Na, Ni, Zn, Ba, Ag, Mo i Tl. Na osnovu vrednosti odnosa S/N naknadno proglašene kao "Bad" vrste su bile: Ca (S/N=0,2) i Cd (S/N=0,3), a kao "Weak" vrste: Cr (S/N=0,7) i Co (S/N=0,7). Vrste koje su bile kategorisane kao "Strong" imale su vrednosti S/N u opsegu od 1,7 do 9,5 (Al (3,9), K (7,2), Ti (3,5), V(1,9), Mn(4,5), Fe(9,4), Cu (3,1), As(2,0), Sb (1,7) i Pb (9,5)). 200 iteracija sa 100 BS reuzorkovanja je analizirano sa veličinom bloka 8 (preporučeno programom) i poređenje je vršeno korišćenjem korelacione granične vrednosti od 0,6. U tabeli 37. su prikazani sumarni rezultati PMF analize i rezultati BS, DISP i BS-DISP metoda za procenu greške modela u rasponu od tri do šest faktora (mogućih izvora) za frakciju $PM_{0,53-1,06}$.

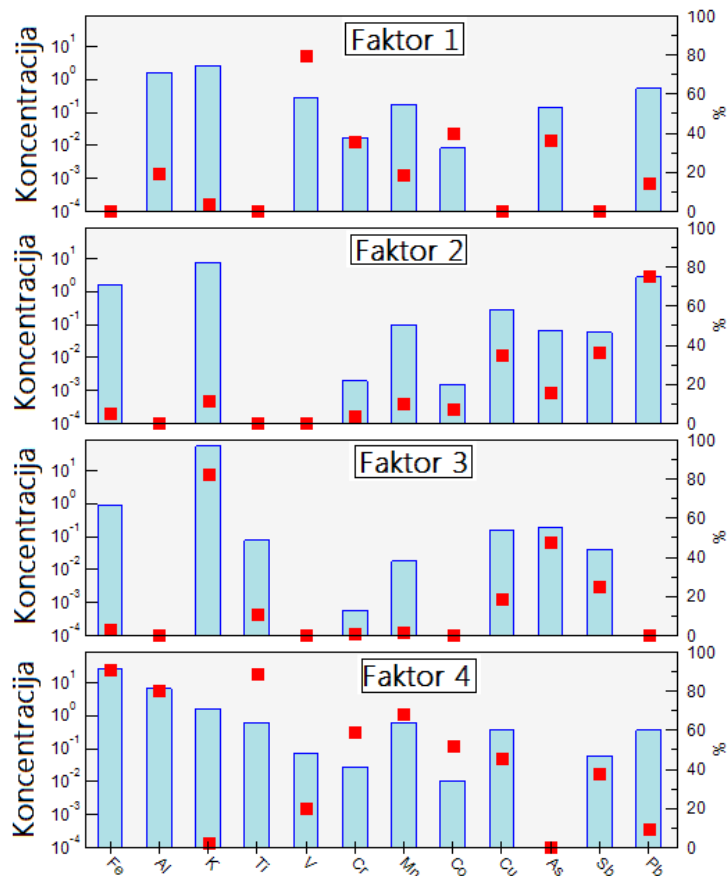
Tabela 37. Sumarno prikazani rezultati PMF analize i BS, DISP i BS-DISP metoda za ocenu greške modela za frakciju $PM_{0,53-1,06}$

	3 faktora	4 faktora	5 faktora	6 faktora
<i>Q_{expected}</i>	567	453	339	225
<i>Q_{true}</i>	11364	7810	4648	3114
<i>Q_{robust}</i>	6632	4591	3007	2135
<i>Q_{robust}/Q_{expected}</i>	11,7	10,1	8,9	9,5
DISP %dQ	0	< 0,1	0	0
DISP izmene	0	0	0	0
Faktor sa BS mapiranjem < 100%	3f 71%	1f 79% 2f 87% 3f 97%	2f 96% 3f 46% 5f 98%	2f 91% 4f 55% 5f 89%
BS-DISP % slučajevi sa izmenama	0	1,1	7,8	2,5

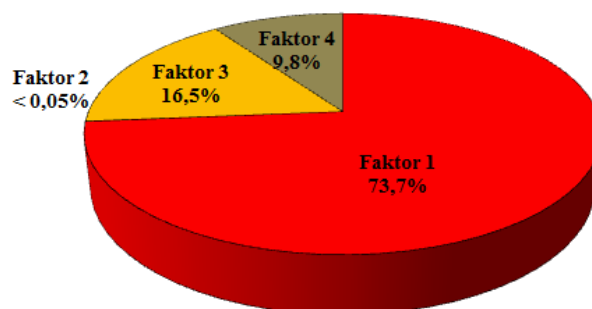
f – predstavlja faktor

Analizirajući parametre dobijene primenom PMF modela i metoda za ocenu greške modela (BS, DISP i BS-DISP) prikazane u tabeli 37. može se uočiti da rešenje sa 5 faktora karakteriše najniža vrednost *Q_{robust}/Q_{expected}* 8,9, dok za rešenje sa 6 faktora *Q_{robust}/Q_{expected}* ima vrednost 9,5. Međutim, BS analizom nije mapirano preko 80% faktora 3 (za rešenje sa 5 faktora) i faktora 4 (za rešenje sa 6 faktora) što ukazuje da BS nesigurnost ne može biti interpretirana (tj. predloženi broj faktora 5 i 6 nije odgovarajući) i da bi rešenje sa 4 faktora za frakciju $PM_{0,53-1,06}$ bi bilo odgovarajuće. Na slici 54. prikazani su profili faktora (izvora), slici 55. relativni doprinosi svakog faktora

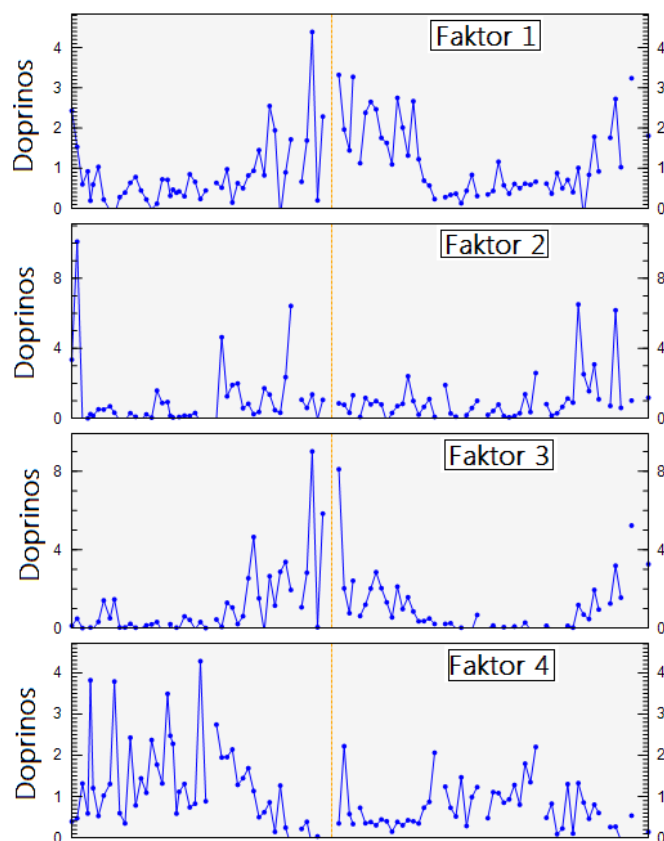
masi čestica i slici 56. vremenski obrasci doprinosa pojedinačnih faktora masi čestica $PM_{0,53-1,06}$.



Slika 54. Profili faktora (izvora) za $PM_{0,53-1,06}$ (plavi barovi predstavljaju koncentracije ($ng\ m^{-3}$) i crveni kvadratići predstavljaju procentualni udeo (%) vrste pripisan faktoru)



Slika 55. Relativni doprinosi svakog faktora (izvora) masi čestica $PM_{0,53-1,06}$



Slika 56. Vremenski obrasci doprinosa faktora (izvora) masi čestica $PM_{0,53-1,06}$ (narandžasta isprekidana linija označava 1. januar 2013. godine)

Faktor 1 karakteriše visoko opterećenje elementima V, Cr, Co i As, sa najvećim relativnim doprinosom od 73,7% masi čestica $PM_{0,53-1,06}$. Ovaj faktor bi se mogao povezati sa sagorevanjem uglja u regionalnim termoelektranama. Vremenski obrazac doprinosa ovog faktora (slika 56) je sličan sa vremenskim obrascem doprinosa faktora 1 (identifikovanog kao sagorevanje uglja u regionalnim termoelektranama) u frakciji $PM_{0,27-0,53}$ (slika 53). Faktor 2 karakteriše prisustvo Cu, Pb i Sb, sa najmanjim relativnim doprinosom (manjim od 0,05%) masi čestica $PM_{0,53-1,06}$ i ovaj faktor bi se mogao povezati sa emisijama iz saobraćaja. Faktor 3 na slici 54. karakterišu visoke vrednosti procentualnog udela K i As, sa relativnim doprinosom od 16,5% masi čestica $PM_{0,53-1,06}$. Ovaj faktor bi se mogao povezati sa grejanjem u domaćinstvima. Isti faktor je identifikovan i u frakciji $PM_{0,27-0,53}$. Za grejanje u domaćinstvima uglavnom se koriste kotlovi u kojima se spaljuju nisko kvalitetne vrste goriva, kao što je lignit, drvo i kućni otpad. Posmatranjem vremenskih obrazaca doprinosa faktora 4 u frakciji $PM_{0,27-0,53}$ (slika 53) i faktora 3 u frakciji $PM_{0,53-1,06}$ (slika 56) može se uočiti sličnost. Faktor 4

karakterišu visoke vrednosti procentualnog udela Fe, Al, Ti, Cr, Mn, Co, Cu i Sb sa doprinosom masi čestica od 9,8% i ovaj faktor bi se mogao povezati sa resuspenzijom drumske prašine. Manousaskas et al. (2015) su primenom PMF modela identifikovali faktor koga su činili elementi uglavnom zemljišnog porekla (Fe, Mn, Mg, Ti, Al, Si, Ca) i ovaj faktor su povezali sa resuspenzijom zemljišne prašine, i faktor koga su činili elementi zemljišnog porekla (Fe, Mg, Al, Si, Ti, Ca, P) i antropogeni elementi (Cu, Cr, V, Mn, Zn) i ovaj faktor su povezali sa resuspenzijom drumske prašine. Na slici 56. može se uočiti veći doprinos masi čestica $PM_{0,53-1,06}$ faktora 4 tokom 2012. godine u poređenju sa 2013. godinom, što bi se moglo objasniti razlikama između leta 2012. godine koje je bilo najtoplije i jedno od najsušnijih od kada se vrše meteorološka merenja u Srbiji (<http://www.hidmet.gov.rs/podaci/meteorologija/ciril/12012.pdf>, pristupljeno: 24.8.2018.) i leta 2013. godine koje je bilo prilično blago, sa vrelim periodima, tj. tropskim danima koji su trajali po 3 do 4 dana i javljali su se samo u nekoliko navrata.

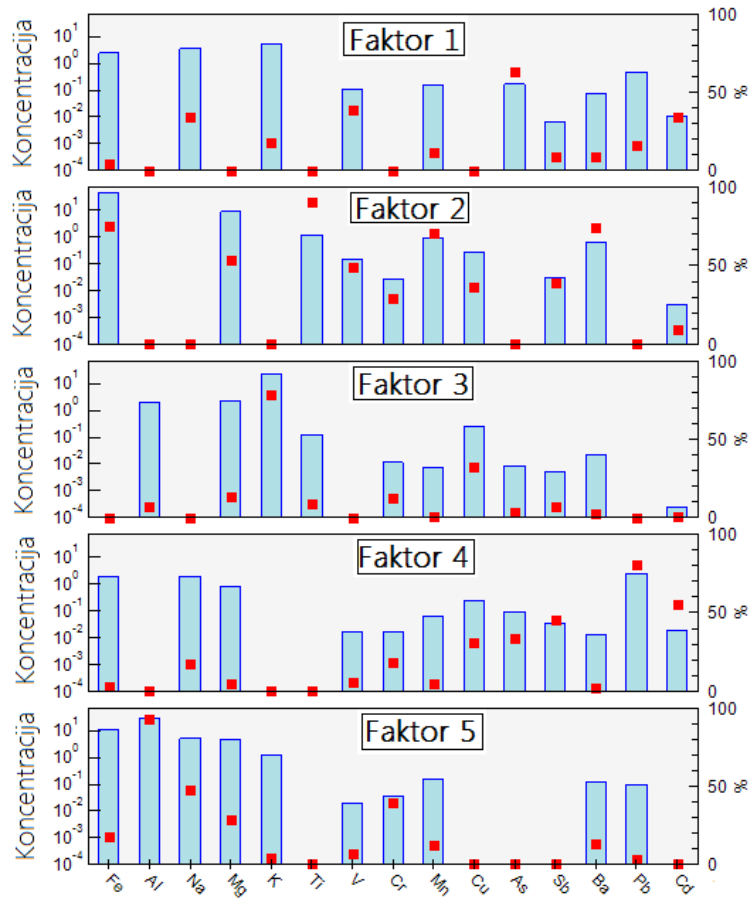
Identifikacija profila i doprinosa izvora emisija za frakciju $PM_{1,06-2,09}$. Elementi čije su izmerene koncentracije u manje od 30% slučajeva imale vrednosti iznad vrednosti granice detekcije su proglašene "Bad" vrstama i za frakciju $PM_{1,06-2,09}$ to su sledeće vrste: Ni, Zn, Co, Ag, Mo i Tl. Na osnovu vrednosti odnosa S/N naknadno proglašena kao "Bad" vrsta je Ca (S/N=0,2). Vrste koje su bile kategorisane kao "Strong" vrste imale su vrednosti S/N u opsegu od 1,0 do 9,9 (Na (3,0), Mg (4,8), Al (5,8), K(5,2), Ti (5,0), V(1,3), Cr (1,0), Mn (5,6), Fe (9,9), Cu (2,5), As (1,2), Cd (1,4), Sb (1,3), Ba (1,1) i Pb (8,6)). Zbog pojave ekstremno visokih koncentracija elemenata Fe, Mg, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, As, Sb i Pb u ovoj frakciji uzorak uzet 21-23. maja 2013. godine je isključen iz modelovanja, prema preporuci Norris et al. (2014) ovakav uticaj predstavlja izazov za PMF, jer je redak događaj koga karakterišu visoke koncentracije ispitivanih vrsta. 200 iteracija sa 100 BS reuzorkovanja je analizirano sa veličinom bloka 8 (preporučeno programom) i poređenje je vršeno korišćenjem korelacione granične vrednosti od 0,6. U tabeli 38. prikazani su sumarni rezultati PMF analize i rezultati BS, DISP i BS-DISP metoda za procenu greške modela u rasponu od tri do šest faktora (mogućih izvora) za frakciju $PM_{1,06-2,09}$.

Tabela 38. Sumarno prikazani rezultati PMF analize i BS, DISP i BS-DISP metoda za ocenu greške modela za frakciju $PM_{1,06-2,09}$

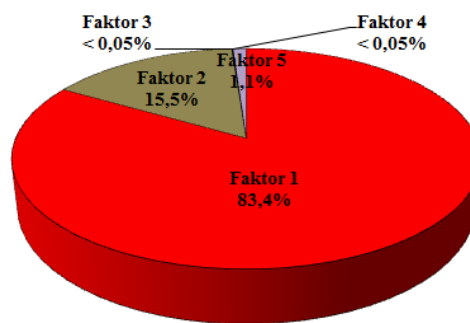
	3 faktora	4 faktora	5 faktora	6 faktora
<i>Q_{expected}</i>	1052	936	820	704
<i>Q_{true}</i>	18235	12778	8715	5001
<i>Q_{robust}</i>	9559	6946	5068	3644
<i>Q_{robust}/Q_{expected}</i>	9,1	7,4	6,2	5,2
DISP %dQ	0,0	< 0,1	0,0	0,0
DISP izmene	0	0	0	0
Faktor sa BS mapiranjem < 100%	2f 75% 3f 84%	2f 98% 3f 99% 4f 68%	1f 97% 2f 99% 3f 83% 5f 94%	3f 98% 5f 98% 6f 92%
BS-DISP % slučajeva sa izmenama	0	0	0	1,1

f – predstavlja faktor

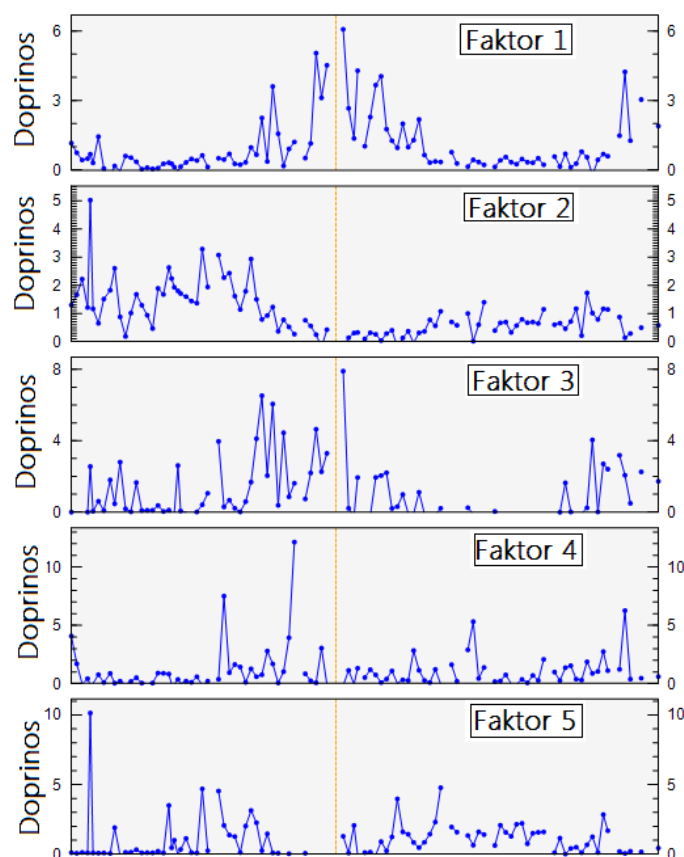
Analizirajući parametre dobijene primenom PMF modela i metoda za ocenu greške modela (BS, DISP i BS-DISP) prikazane u tabeli 38. može se zaključiti da bi za frakciju $PM_{1,06-2,09}$ rešenje sa 5 faktora bilo najbolje. Pri prelasku sa 3 na 6 faktora, može se uočiti smanjenje vrednosti *Q_{robust}/Q_{expected}* od 9,1 do 5,2 (tabela 38), kao i manje smanjenje vrednosti *Q_{robust}/Q_{expected}* pri prelasku sa 5 na 6 faktora (od 6,2 do 5,2). Kada se promene Q vrednosti smanjuju sa povećanjem broja faktora to može ukazivati da postoji previše faktora koji se fituju (Liu et al., 2017; Brown et al., 2015), što dalje ukazuje da bi rešenje sa 5 faktora bilo odgovarajuće. Na slici 57. prikazani su profili faktora (izvora), slici 58. relativni doprinosi svakog faktora masi čestica i slici 59. vremenski obrasci doprinosa pojedinačnih faktora masi čestica $PM_{1,06-2,09}$.



Slika 57. Profili faktora (izvora) za $\text{PM}_{1,06-2,09}$ (plavi barovi predstavljaju koncentracije (ng m^{-3}) i crveni kvadratići predstavljaju procentualni udeo (%) vrste pripisan faktor)



Slika 58. Relativni doprinosi svakog faktora (izvora) masi čestica $\text{PM}_{1,06-2,09}$



Slika 59. Vremenski obrasci doprinosa faktora (izvora) masi čestica $PM_{1,06-2,09}$ (narandžasta isprekidana linija označava 1. januar 2013. godine)

Faktor 1 karakteriše visoko opterećenje V, As i Cd, sa relativnim doprinosom od 83,4% masi čestica $PM_{1,06-2,09}$ i ovaj faktor bi se mogao povezati sa sagorevanjem uglja u regionalnim termoelektranama. Vremenski obrazac doprinosa ovog faktora (slika 59) je sličan sa vremenskim obrascima doprinosa faktora 1 (identifikovanog kao sagorevanje uglja u regionalnim termoelektranama) u frakciji $PM_{0,27-0,53}$ i $PM_{0,53-1,06}$ (slike 53. i 56.). Faktor 2 karakterišu visoke vrednosti procentualnog udela Fe, Mg, Ti, V, Mn, Ba, Cu i Sb sa relativnim doprinosom masi čestica od 15,5% (slika 58), i ovaj faktor bi se mogao povezati sa resuspenzijom drumske prašine. Vremenski obrazac doprinosa ovog faktora (slika 59) je sličan sa vremenskim obrascem doprinosa faktora 4 (identifikovanog kao resuspenzija drumske prašine) u frakciji $PM_{0,53-1,06}$ (slika 56). Faktor 3 karakteriše visoka vrednost procentualnog udela K, i niža vrednost procentualnog udela Cu, sa veoma niskim relativnim doprinosom (manjim od 0,05%) masi čestica $PM_{1,06-2,09}$. Dall'Osto et al. (2013) su faktor sa visokom procentualnom zastupljenošću K, sa malim

doprinosom Cu, identifikovali kao spaljivanje biomase. Isti autori navode da su povećane koncentracije Cu i Pb uočene u predhodno objavljenim istraživanjima, verovatno zbog spaljivanja antropogenih kontaminanata zajedno sa spaljivanjem biomase na otvorenom. Faktor 4 karakterišu Pb, Cd i Sb, sa manjom procentualnom zastupljenošću As i Cu, sa veoma niskim relativnim doprinosom (manjim od 0,05%) masi čestica $PM_{1,06-2,09}$. Ovaj faktor bi se mogao povezati sa emisijama iz saobraćaja. Posmatranjem vremenskih obrazaca doprinosa ovog faktora i faktora 2 (slika 56). u frakciji $PM_{0,53-1,06}$ može se uočiti sličnost. Faktor 5 na slici 57. karakteriše opterećenje elementima Al, Na, Mg, Cr, Fe, Mn i Ba, sa niskim relativnim doprinosom od 1,1% masi čestica $PM_{1,06-2,09}$ i ovaj faktor bi se mogao povezati sa resuspenzijom zemljišne prašine i mogućim transportom materijala zemljišnog porekla iz udaljenih izvora, kao što su pustinje severne Afrike ili Bliskog istoka (Formenti et al., 2003; Castillo et al., 2008; Đorđević et al., 2016).

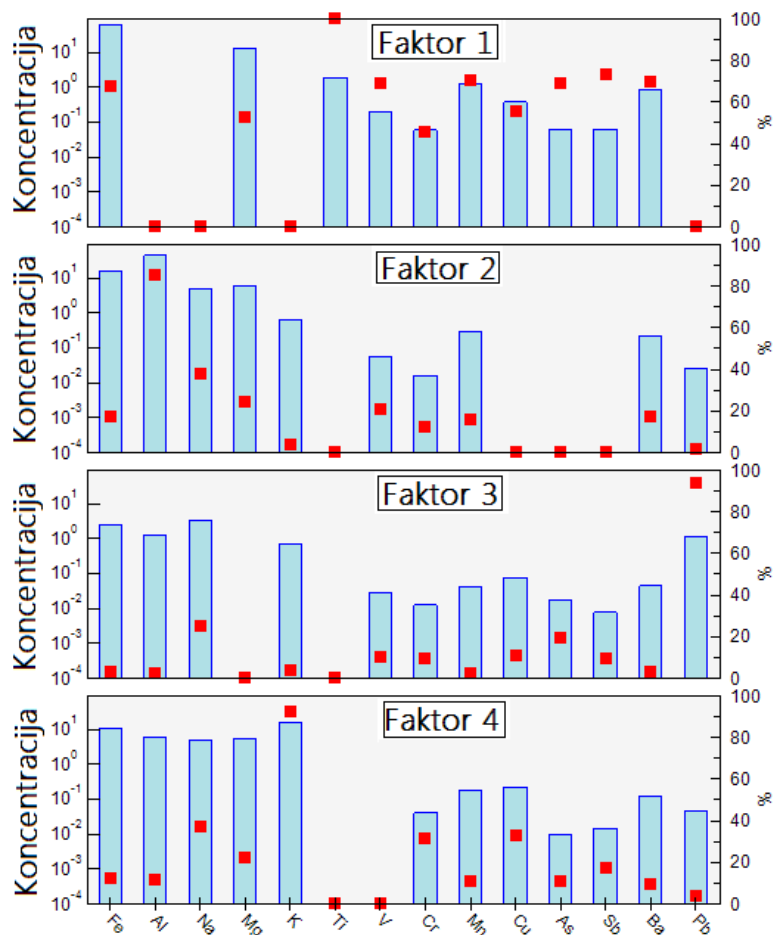
Identifikacija profila i doprinosa izvora emisija za frakciju $PM_{2,09-4,11}$. Elementi čije su izmerene koncentracije u manje od 30% slučajeva imale vrednosti iznad vrednosti granice detekcije su proglašene "Bad" vrstama i za frakciju $PM_{2,09-4,11}$ to su sledeće vrste: Zn, Co, Ni, Cd, Ag, Mo i Tl. Na osnovu vrednosti odnosa S/N naknadno proglašena kao "Bad" vrsta je Ca (S/N=0,2). Vrste koje su bile kategorisane kao "Strong" vrste imale su vrednosti S/N u opsegu od 1,0 do 10 (Na (3,2), Mg (6,7), Al (7,7), K (3,2), Ti (5,1), V(1,5), Cr (1,5), Mn (6,7), Fe (10,0), Cu (2,5), As (1,0), Sb (1,3), Ba (1,7) i Pb (5,4)). 200 iteracija sa 100 BS reuzorkovanja je analizirano sa veličinom bloka 7 (preporučeno programom) i poređenje je vršeno korišćenjem korelacione granične vrednosti od 0,6. U tabeli 39. su prikazani sumarni rezultati PMF analize i rezultati BS, DISP i BS-DISP metoda za procenu greške modela u rasponu od tri do šest faktora (mogućih izvora) za frakciju $PM_{2,09-4,11}$.

Tabela 39. Sumarno prikazani rezultati PMF analize i BS, DISP i BS-DISP metoda za ocenu greške modela za frakciju PM_{2,09-4,11}

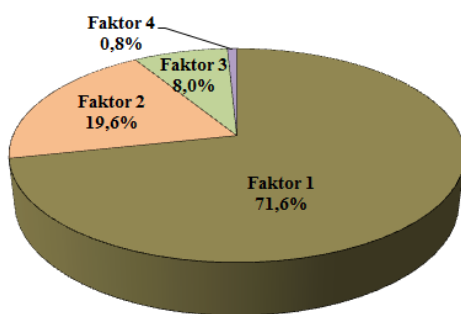
	3 faktora	4 faktora	5 faktora	6 faktora
<i>Q_{expected}</i>	965	849	733	617
<i>Q_{true}</i>	17091	10989	7377	5660
<i>Q_{robust}</i>	8802	6616	5108	3874
<i>Q_{robust}/Q_{expected}</i>	9,1	7,8	7,0	6,3
DISP %dQ	< 0,1	0,0	< 0,1	< 0,1
DISP izmene	0	0	0	0
Faktor sa BS mapiranjem < 100%	1f 85% 2f 97% 3f 99%	2f 93% 3f 90% 4f 85%	1f 66% 4f 95% 5f 94%	2f 83% 4f 99% 5f 99%
BS-DISP % slučajeva sa izmenama	0	1,1	5,2	13,7

f – predstavlja faktor

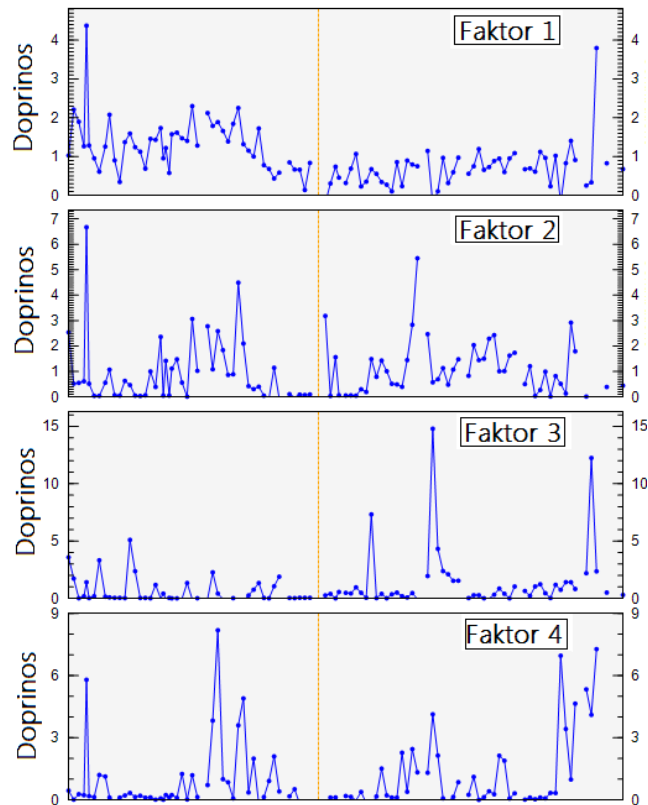
Analizirajući parametre dobijene primenom PMF modela i metoda za ocenu greške modela (BS, DISP i BS-DISP) prikazane u tabeli 39. može se zaključiti da bi za frakciju PM_{2,09-4,11} rešenje sa 4 faktora bilo odgovarajuće. Pri prelasku sa 3 na 6 faktora, može se uočiti smanjenje vrednosti *Q_{robust}/Q_{expected}* od 9,1 do 6,3 (tabela 39), kao i manje smanjenje vrednosti *Q_{robust}/Q_{expected}* pri prelasku sa 4 na 5 faktora (od 7,8 do 7,0) i pri prelasku sa 5 na 6 faktora (od 7,0 do 6,3). Kada se promene Q vrednosti smanjuju sa povećanjem broja faktora to može ukazivati da postoji previše faktora koji se fituju (Liu et al., 2017; Brown et al., 2015). Za rešenje sa 6 faktora 13,7% BS-DISP *run*-ova je odbačeno zbog izmene (*swaps*) faktora, a za rešenje sa 5 faktora BS analizom nije mapirano preko 80% faktora 1, što ukazuje da odabrani broj faktora nije odgovarajući i da bi rešenje sa četiri faktora bilo odgovarajuće. Na slici 60. prikazani su profili faktora (izvora), slici 61. relativni doprinosi svakog faktora masi čestica i slici 62. vremenski obrasci doprinosa pojedinačnih faktora masi čestica PM_{2,09-4,11}.



Slika 60. Profili faktora (izvora) za $PM_{2,09-4,11}$ (plavi barovi predstavljaju koncentracije ($ng\ m^{-3}$) i crveni kvadratići predstavljaju procentualni udeo (%) vrste pripisan faktoru)



Slika 61. Relativni doprinosi svakog faktora (izvora) masi čestica $PM_{2,09-4,11}$



Slika 62. Vremenski obrasci doprinosa faktora (izvora) masi čestica $PM_{2,09-4,11}$ (narandžasta isprekidana linija označava 1. januar 2013. godine)

Faktor 1 na slici 60. karakterišu visoke vrednosti procentualnog udela elemenata uglavnom zemljišnog porekla (Fe, Mg, Ti, V, Cr, Mn, Ba) i antropogenih elemenata (Cu, Sb i As), sa doprinosom od 71,6% masi čestica $PM_{2,09-4,11}$, i ovaj faktor bi se mogao povezati sa resuspenzijom drumske prašine. Faktor 2 karakteriše opterećenje elementima Al, Na, Mg, Fe, V i Ba sa doprinosom od 19,6% masi čestica $PM_{2,09-4,11}$ i ovaj faktor bi se mogao povezati sa resuspenzijom zemljišne prašine i mogućim transportom materijala iz udaljenih izvora, kao što je pustinjska prašina. Sharma et al. (2014) navode da zemljišnu prašinu karakterišu visoke koncentracije Al, Fe, Mg, Ca, Na i K. Viana et al. (2008) su markere Fe, Mg, Al, Ti, Si, Ca i Sr povezali sa zemljišnim poreklom, dok su u radu Begum et al. (2011) faktor zemljišne prašine karakterisale visoke koncentracije Si, Al, Ca, K i Fe. Vremenski obrazac doprinosa faktora 2 (slika 62) sličan je vremenskom obrascu doprinosa faktora 5 (identifikovanog kao resuspenzija zemljišne prašine) u frakciji $PM_{1,06-2,09}$ (slika 59). Faktor 3 karakteriše visoka vrednost procentualnog udela Pb, pri čemu vremenski obrazac doprinosa ovog

faktora (slika 62) karakterišu pojave epizodnih pikova što bi moglo ukazivati na neki industrijski izvor. Crilley et al. (2017) su za faktor sa visokim doprinosima Pb i Zn naveli kao mogući izvor industrijske emisije, kao što su metalske radionice ili topionice. Sun et al. (2006) navode da pored industrijskih emisija i sagorevanja uglja, transport prašine na velike udaljenosti i resuspendovano zemljište koje sadrži olovo deponovano tokom korišćenja olovnog benzina mogu predstavljati važne izvore olova. Ovaj identifikovani faktor sa relativnim doprinosom masi čestica $PM_{2,09-4,11}$ od 8% ne predstavlja značajan izvor emisija čestica. Faktor 4 karakteriše visoka procentualna zastupljenost K, sa manjom zastupljenošću Cu, Cr i Na, sa vrlo niskim doprinosom masi čestica $PM_{2,09-4,11}$ od 0,8% i ovaj faktor bi se mogao povezati sa spaljivanjem biomase na otvorenom. Prema podacima Republičkog zavoda za statistiku tokom 2012. godine bilo je zabeleženo 282 šumska požara, a tokom 2013. godine 43 šumska požara. Neuobičajeno veliki broj šumskih požara u 2012. godini bi se mogao povezati sa pojavom najdužih toplotnih talasa i najgore suše zabeležene tokom leta 2012. od početka beleženja meteoroloških parametara u Srbiji (Unkašević and Tošić, 2015).

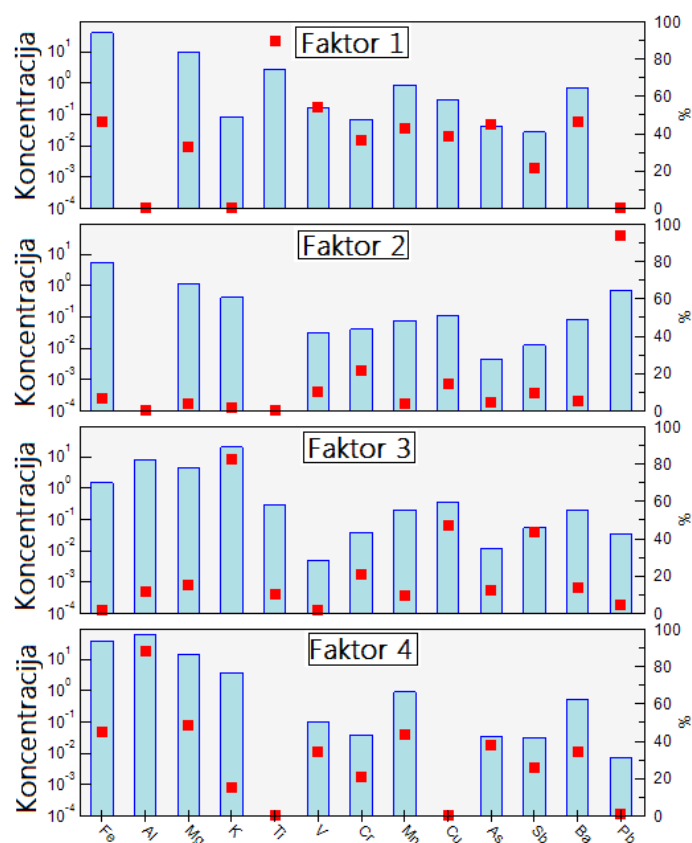
Identifikacija profila i doprinosa izvora emisija za frakciju $PM_{4,11-8,11}$. Elementi čije su izmerene koncentracije u manje od 30% slučajeva imale vrednosti iznad vrednosti granice detekcije su proglašene "Bad" vrstama i za frakciju $PM_{4,11-8,11}$ to su sledeće vrste: Ni, Zn, Na, Cd, Ag, Mo i Tl. Na osnovu vrednosti odnosa S/N naknadno proglašene kao "Bad" vrste su bile: Ca (S/N=0,2) i Co (S/N=0,3), a kao "Weak" vrsta proglašen je As (S/N=0,9). Vrste koje su bile kategorisane kao "Strong" vrste imale su vrednosti S/N u opsegu od 1,5 do 9,6, (Mg (8,0), Al (8,5), K (5,4), Ti (5,5), V(1,6), Cr (1,9), Mn (7,6), Fe (9,6), Cu (2,4), Sb (1,5), Ba (2,0) i Pb (4,3)). 200 iteracija sa 100 BS reuzorkovanja je analizirano sa veličinom bloka 7 (preporučeno programom) i poređenje je vršeno korišćenjem korelacione granične vrednosti od 0,6. U tabeli 40. su prikazani sumarni rezultati PMF analize i rezultati BS, DISP i BS-DISP metoda za procenu greške modela u rasponu od tri do šest faktora (mogućih izvora) za frakciju $PM_{4,11-8,11}$.

Tabela 40. Sumarno prikazani rezultati PMF analize i BS, DISP i BS-DISP metoda za ocenu greške modela za frakciju PM_{4,11-8,11}

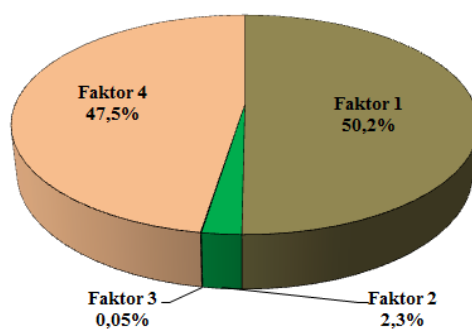
	3 faktora	4 faktora	5 faktora	6 faktora
<i>Q_{expected}</i>	750	637	524	392
<i>Q_{true}</i>	14504	9961	5383	4268
<i>Q_{robust}</i>	7071	5115	3969	3008
<i>Q_{robust}/Q_{expected}</i>	9,4	8,0	7,6	7,7
DISP %dQ	0	< 0,1	< 0,1	0
DISP izmene	0	0	0	0
Faktor sa BS mapiranjem < 100%	1f 93% 2f 97%	2f 89% 3f 98%	3f 89% 4f 97% 5f 98%	1f 95% 2f 89% 6f 99%
BS-DISP % slučajeva sa izmenama	0	1,1	1,1	15,6

f – predstavlja faktor

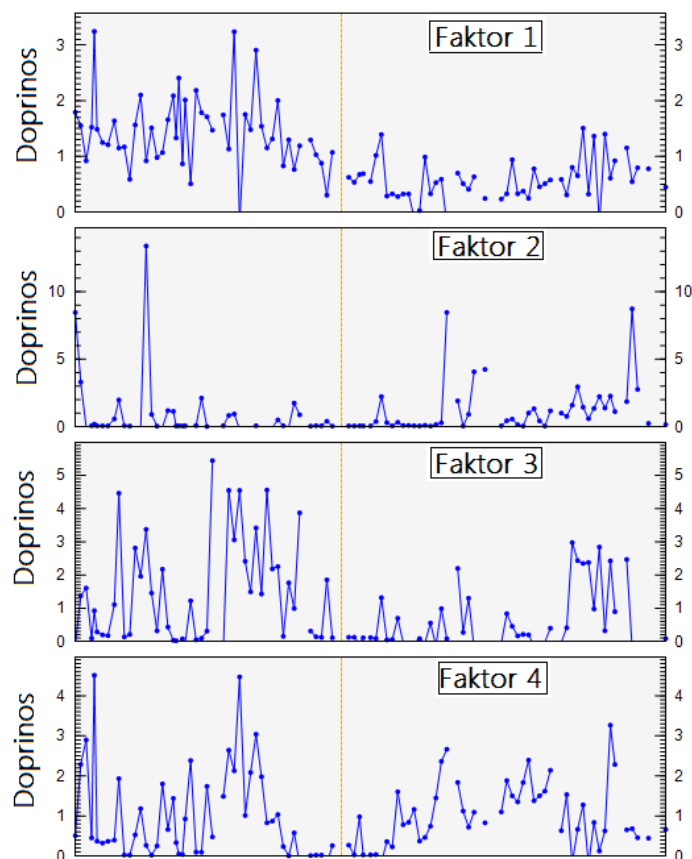
Analizirajući parametre dobijene primenom PMF modela i metoda za ocenu greške modela (BS, DISP i BS-DISP) prikazane u tabeli 40. može se zaključiti da bi za frakciju PM_{4,11-8,11} rešenje sa 4 faktora bilo odgovarajuće. Pri prelasku sa 3 na 6 faktora, može se uočiti smanjenje vrednosti *Q_{robust}/Q_{expected}* od 9,4 do 7,7 (tabela 40), kao i manje smanjenje vrednosti *Q_{robust}/Q_{expected}* pri prelasku sa 4 na 5 faktora (od 8,0 do 7,6), što ukazuje da postoji previše faktora koji se fituju (Liu et al., 2017; Brown et al., 2015) i da bi rešenje sa 4 faktora bilo odgovarajuće. Na slici 63. prikazani su profili faktora (izvora), slici 64. relativni doprinosi svakog faktora masi čestica i slici 65. vremenski obrasci doprinosa pojedinačnih faktora masi čestica PM_{4,11-8,11}.



Slika 63. Profili faktora (izvora) za $\text{PM}_{4,11-8,11}$ (plavi barovi predstavljaju koncentracije (ng m^{-3}) i crveni kvadratići predstavljaju procentualni udeo (%) vrste pripisan faktoru)



Slika 64. Relativni doprinosi svakog faktora (izvora) masi čestica $\text{PM}_{4,11-8,11}$



Slika 65. Vremenski obrasci doprinosa faktora (izvora) masi čestica $PM_{4,11-8,11}$ (narandžasta isprekidana linija označava 1. januar 2013. godine)

Faktor 1 sa relativnim doprinosom masi čestica od 50,2%, karakterišu visoka procentualna zastupljenost elemenata uglavnom zemljišnog porekla (Fe, Mg, Ti, Mn, Ba, V, Cr) i antropogenih elemenata (Cu, Sb, As), pa bi se ovaj faktor mogao povezati sa resuspenzijom drumske prašine. Vremenski obrazac doprinosa ovog faktora masi čestica sličan sa vremenskim obrascima doprinosa faktora 2 u frakciji $PM_{1,06-2,09}$ (slika 59) i faktora 1 u frakciji $PM_{2,09-4,11}$ (slika 62). Faktor 2 sa visokom procentualnom zastupljenošću Pb i niskim relativnim doprinosom masi čestica $PM_{4,11-8,11}$ od 2,3% karakteriše pojava epizodnih pikova što bi se moglo povezati sa nekim industrijskim izvorom. Faktor 3, koga karakteriše visoka procentualna zastupljenost K i manja procentualna zastupljenost Cu i Sb, sa najmanjim relativnim doprinosom (manjim od 0,05%) masi čestica $PM_{4,11-8,11}$, bi se mogao povezati sa sagorevanjem biomase na otvorenom. Faktor 4 sa visokom procentualnom zastupljenošću Al, Fe, Mg, Mn, Ba sa relativnim doprinosom od 47,5% masi čestica $PM_{4,11-8,11}$ bi se mogao povezati sa

resuspenzijom zemljišne prašine, ali i mogućim transportom pustinjske prašine na velike udaljenosti iz severne Afrike i Bliskog istoka (Đorđević et al., 2016). Vremenski obrazac doprinosa ovog faktora masi čestica sličan je sa vremenskim obrascem doprinosa faktora 2 u frakciji $PM_{2,09-4,11}$ (slika 62).

Identifikacija profila i doprinosa izvora emisija za frakciju $PM_{8,11-16}$. Elementi čije su izmerene koncentracije u manje od 30% slučajeva imale vrednosti iznad vrednosti granice detekcije su proglašene "Bad" vrstama i za frakciju $PM_{8,11-16}$ to su sledeće vrste: Ni, Zn, Na, Cd, Ag, Mo i Tl. Na osnovu vrednosti odnosa S/N naknadno proglašene kao "Bad" vrste su bile: Ca (S/N=0,2) i Co (S/N=0,5). Vrste koje su bile kategorisane kao "Strong" vrste imale su vrednosti S/N u opsegu od 1,0 do 9,9, (Mg (7,6), Al (7,8), K (5,0), Ti (5,4), V (1,0), Cr (1,5), Mn (7,1), Fe (9,9), Cu (2,0), As (1,1), Sb (1,5), Ba (1,7) i Pb (3,6)). 200 iteracija sa 100 BS reuzorkovanja je analizirano sa veličinom bloka 9 (preporučeno programom) i poređenje je vršeno korišćenjem korelacione granične vrednosti od 0,6. U tabeli 41. su prikazani sumarni rezultati PMF analize i rezultati BS, DISP i BS-DISP metoda za procenu greške modela u rasponu od tri do šest faktora (mogućih izvora) za frakciju $PM_{8,11-16}$.

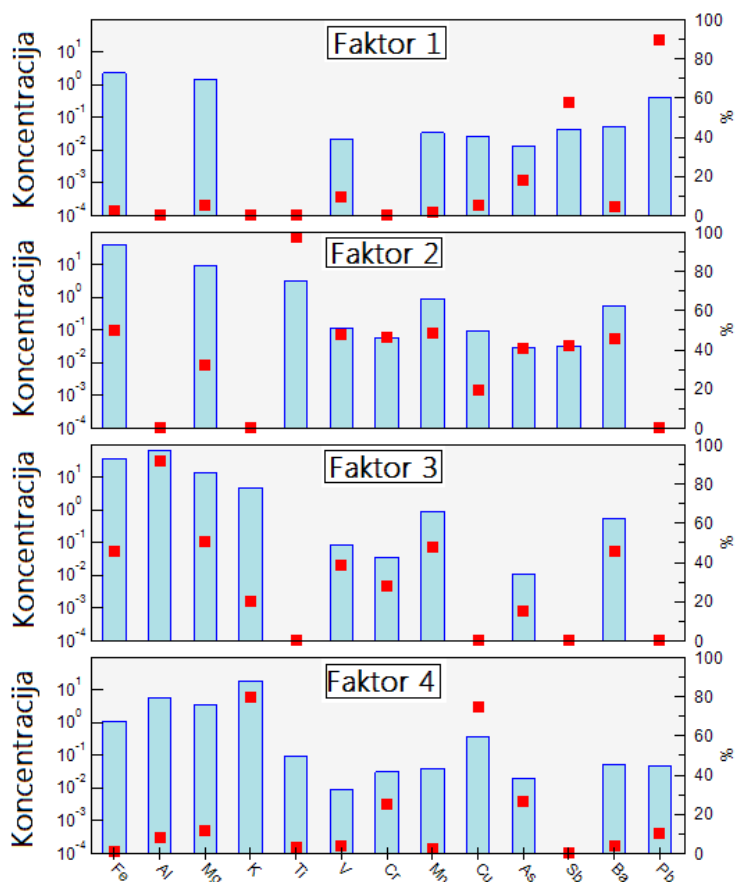
Tabela 41. Sumarno prikazani rezultati PMF analize i BS, DISP i BS-DISP metoda za ocenu greške modela za frakciju $PM_{8,11-16}$

	3 faktora	4 faktora	5 faktora	6 faktora
<i>Q_{expected}</i>	867	752	637	522
<i>Q_{true}</i>	12517	8751	7241	6255
<i>Q_{robust}</i>	6714	5080	4151	3315
<i>Q_{robust}/Q_{expected}</i>	7,7	6,8	6,5	6,4
DISP %dQ	0	0	< 0,1	0,0
DISP izmene	0	0	0	0
Faktor sa BS mapiranjem < 100%	1f 52% 2f 96%	1f 92% 4f 99%	1f 96% 2f 89% 3f 75% 5f 98%	2f 90% 3f 99% 4f 64% 6f 55%
BS-DISP % slučajeva sa izmenama	0	0	51,4	76,2

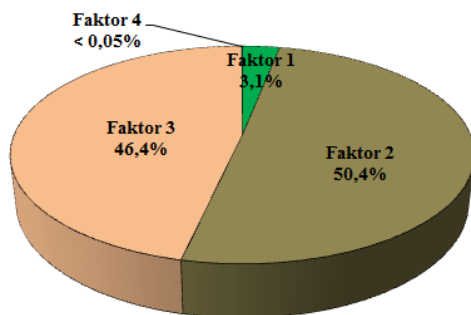
f – predstavlja faktor

Analizirajući parametre dobijene primenom PMF modela i metoda za ocenu greške modela (BS, DISP i BS-DISP) prikazane u tabeli 41. može se zaključiti da bi za frakciju $PM_{8,11-16}$ rešenje sa 4 faktora bilo najbolje. Na slici 66. prikazani su profili faktora

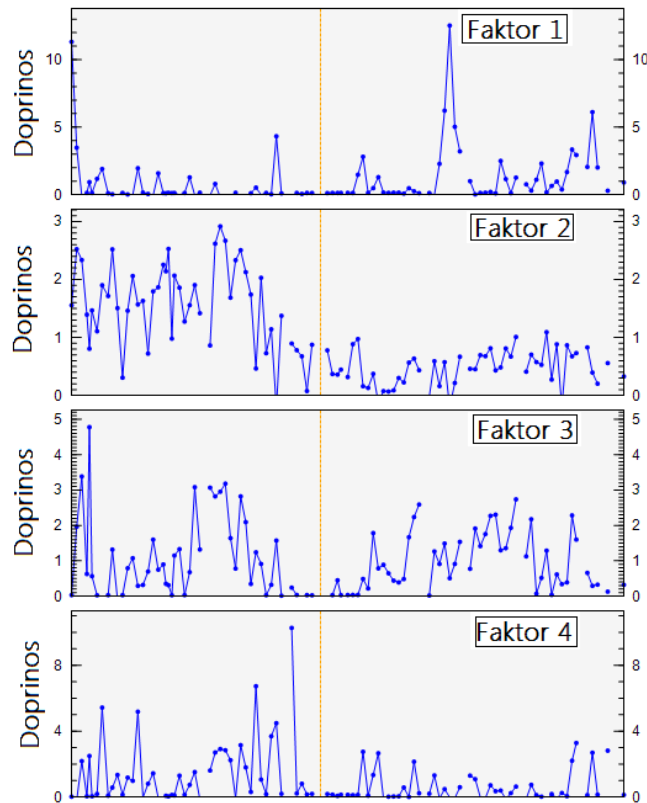
(izvora), slici 67. relativni doprinosi svakog faktora (izvora) masi čestica i slici 68. vremenski obrasci doprinosa pojedinačnih faktora masi čestica PM_{8,11-16}.



Slika 66. Profili faktora (izvora) za PM_{8,11-16} (plavi barovi predstavljaju koncentracije (ng m⁻³) i crveni kvadratići predstavljaju procentualni udeo (%) vrste pripisan faktoru)



Slika 67. Relativni doprinosi svakog faktora (izvora) masi čestica PM_{8,11-16}



Slika 68. Vremenski obrasci doprinosa faktora (izvora) masi čestica $PM_{8,11-16}$ (narandžasta isprekidana linija označava 1. januar 2013. godine)

Faktor 1 karakteriše visoka procentualna zastupljenost Pb, sa manjom zastupljenošću Sb, sa niskim relativnim doprinosom masi čestica $PM_{8,11-16}$ od 3,1%, što bi se moglo povezati sa nekim industrijskim izvorom. Faktor 2 sa doprinosom masi čestica od 50,4%, koga karakteriše visoka procentualna zastupljenost elemenata uglavnom zemljišnog porekla (Fe, Ti, Mn, Mg, Ba, V, Cr) i antropogenih elemenata (Cu, Sb i As) i ovaj faktor bi se mogao povezati sa resuspenzijom drumske prašine. Posmatranjem vremenskih obrazaca doprinosa ovog faktora masi čestica (slika 68) može se uočiti sličnost sa vremenskim obrascima doprinosa faktora 4 u frakciji $PM_{0,53-1,06}$, faktora 2 u frakciji $PM_{1,06-2,09}$, faktora 1 u frakciji $PM_{2,09-4,11}$ i faktora 1 u frakciji $PM_{4,11-8,11}$ koji su takođe bili identifikovani kao resuspenzija drumske prašine. Faktor 3 karakteriše visoka procentualna zastupljenost uglavnom elemenata zemljišnog porekla Al, Mn, Ba, Mg, Fe, V i Cr, sa relativnim doprinosom masi čestica od 46,4% i ovaj faktor bi se mogao povezati sa resuspenzijom zemljišne prašine i mogućim transportom materijala iz udaljenih izvora, kao što je pustinjska prašina. Takođe i za ovaj faktor se može uočiti sličnost vremenskog obrazca doprinosa sa vremenskim obrascima doprinosa faktora 2 u

frakciji $PM_{2,09-4,11}$ (slika 62) i faktora 4 u frakciji $PM_{4,11-8,11}$ (slika 65). Faktor 4 sa visokom procentualnom zastupljenošću K i Cu, i sa manjom zastupljenošću Cr i As, sa najmanjim relativnim doprinosom (manjim od 0,05%) masi čestica $PM_{8,11-16}$ bi se mogao povezati sa sagorevanjem biomase na otvorenom.

3.9.4.1. Sumarni pregled rezultata dobijenih primenom PMF modela za sve ispitivane frakcije veličina aerosolnih čestica

U PMF multivarijantnom receptor modelu koncentracije elemenata u tragovima korišćene su za identifikaciju i raspodelu doprinosa potencijalnih izvora emisija aerosolnih čestica u ispitivanoj oblasti. Na osnovu hemijskih profila identifikovanih faktora, metoda je dala relativne doprinose različitih izvora emisija aerosolnih čestica u vazduh.

Rezultati PMF analize su pokazali da su faktori identifikovani kao sagorevanje uglja u regionalnim termoelektranama i grejanje u domaćinstvima predstavljali dominantne izvore emisija čestica finog moda na ispitivanom receptorskom mestu. Relativni doprinosi emisija nastalih sagorevanjem uglja u regionalnim termoelektranama masi čestica $PM_{0,27-0,53}$, $PM_{0,53-1,06}$ i $PM_{1,06-2,09}$ su iznosili 68,9%, 73,7% i 83,4% respektivno, dok su relativni doprinosi emisija grejanja u domaćinstvima masi čestica $PM_{0,27-0,53}$ i $PM_{0,53-1,06}$ iznosili 26,1% i 16,5%. U frakciji $PM_{0,27-0,53}$ identifikovan je izvor industrijskih emisija sa niskim relativnim doprinosom (od 4,9%) masi čestica $PM_{0,27-0,53}$. Relativni doprinos emisija iz saobraćaja masi čestica za ispitivane frakcije finog moda ($PM_{0,27-0,53}$, $PM_{0,53-1,06}$ i $PM_{1,06-2,09}$) tokom perioda uzorkovanja bio je manji od 0,05%. Dominantne izvore emisija čestica grubog moda na ispitivanom receptorkom mestu predstavljali su faktori identifikovani kao resuspenzija drumske i zemljišne prašine. Faktor identifikovan kao drumska prašina karakterisali su relativni doprinosi masi čestica $PM_{0,53-1,06}$, $PM_{1,06-2,09}$, $PM_{2,09-4,11}$, $PM_{4,11-8,11}$ i $PM_{8,11-16}$ koji su iznosili 9,8%, 15,5%, 71,6%, 50,3% i 50,4% respektivno. Faktor povezan sa resuspenzijom zemljišne prašine i mogućim transportom materijala zemljišnog porekla iz udaljenih izvora karakterisali su relativni doprinosi masi čestica $PM_{1,06-2,09}$, $PM_{2,09-4,11}$, $PM_{4,11-8,11}$ i $PM_{8,11-16}$ koji su iznosili 1,1%, 19,6%, 42,4% i 46,4%. U frakcijama čestica grubog moda identifikovan je faktor sa visokom procentualnom zastupljenošću Pb, čije su

vremenske obrasce doprinosa karakterisale pojave epizodnih pikova što je ukazivalo na neki industrijski izvor, sa niskim relativnim doprinosom masi čestica $PM_{2,09-4,11}$, $PM_{4,11-8,11}$ i $PM_{8,11-16}$ koji je iznosio 8,0%, 2,6% i 3,1% respektivno. U frakcijama $PM_{1,06-2,09}$, $PM_{2,09-4,11}$, $PM_{4,11-8,11}$ i $PM_{8,11-16}$ idenfikovan je faktor koji bi se mogao povezati sa spaljivanjem biomase na otvorenom, sa vrlo niskim relativnim doprinosom masi ispitivanih frakcija čestica (< 0,05%, 0,8%, < 0,05%, < 0,05%, respektivno).

U tabeli 42. dat je pregled rezultata PMF analize i procene grešaka (EE) za odabrane profile izvora sa najboljim rešenjima za svaki ispitivani opseg veličina čestica.

Tabela 42. Pregled rezultata PMF analize i procene grešaka (EE) za odabrane profile izvora sa najboljim rešenjima za svaki ispitivani opseg veličina čestica

	PM _{0,27-0,53}	PM _{0,53-1,06}	PM _{1,06-2,09}	PM _{2,09-4,11}	PM _{4,11-8,11}	PM _{8,11-16}
Broj vrsta	11	13	16	15	14	14
	4 izvora	4 izvora	5 izvora	4 izvora	4 izvora	4 izvora
<i>Q_{expected}</i>	360	453	820	849	637	752
<i>Q_{true}</i>	7182	7810	8715	10989	9961	8751
<i>Q_{robust}</i>	3914	4591	5068	6616	5115	5080
<i>Q_{robust}/Q_{expected}</i>	10,9	10,1	6,2	7,8	8,0	6,8
DISP %dQ	0,0	< 0,1	0,0	0,0	< 0,1	0
DISP izmene	0	0	0	0	0	0
Faktor sa BS mapiranjem < 100%	3f 99%	1f 79% 2f 87% 3f 97%	1f 97% 2f 99% 3f 83% 5f 94%	2f 93% 3f 90% 4f 85%	2f 89% 3f 98%	1f 92% 4f 99%
BS-DISP % slučajeva sa izmenama	0	1,1	0	1,1	1,1	0

f – predstavlja faktor

4. Zaključak

Istraživanje zagađenosti vazduha jedne lokacije suspendovanim česticama i elementima sadržanih u njima u cilju identifikacije izvora emisija u vazduh zasnovana na dvadesetdvomesečnoj kampanji merenja (mart 2012. godine – decembar 2013. godine) sa dinamikom uzorkovanja svaki šesti dan po jedan usrednjeni 48-časovni uzorak aerosolnih čestica razdvojenih prema veličinama sprovedeno je u suburbanom delu Beograda na mernom mestu Zeleno brdo. Na osnovu analiziranih eksperimentalno dobijenih podataka može se zaključiti:

1. Masene koncentracije ukupnih čestica aerosola na ispitivanom mernom mestu u periodu od marta 2012. do decembra 2013. godine kretale su se od 13,4 do 119,8 $\mu\text{g m}^{-3}$ sa srednjom vrednošću od 40,6 $\mu\text{g m}^{-3}$. Tokom kampanje merenja prosečno 70,3% ukupne mase aerosola su činile čestice finog moda, pri čemu su najzastupljenije frakcije ispitivanih čestica atmosferskog aerosola bile frakcije čestica akumulacionog moda $\text{PM}_{0,53-1,06}$, $\text{PM}_{0,27-0,53}$ i $\text{PM}_{1,06-2,09}$ respektivno.

2. Srednja ukupna koncentracija čestica izmerena tokom zimskog perioda (68,6 $\mu\text{g m}^{-3}$) bila je više od dva puta veća u poređenju sa srednjom vrednošću ukupne koncentracije čestica izmerene tokom letnjeg perioda (30,2 $\mu\text{g m}^{-3}$). Tokom zime veliki deo mase aerosola činele su čestice finog moda (86,8%) u poređenju sa frakcijom grubih čestica (13,2%), što se moglo pripisati intenzivnom sagorevanju drveta, biomase i fosilnih goriva za grejanje u domaćinstvima, industriji i javnom sektoru, kao i meteorološkim uslovima karakterističnim za ovaj period.

3. Zimu je karakterisala unimodalna raspodela masenih koncentracija čestica sa izraženim pikom u opsegu veličina finog moda ($0,53 < D_p < 1,06 \mu\text{m}$). Za proleće, leto i jesen bila je karakteristična bimodalna raspodela masenih koncentracija čestica sa jednim pikom u finom modu ($0,53 < D_p < 1,06 \mu\text{m}$) i drugim pikom u grubom modu ($4,11 < D_p < 8,11 \mu\text{m}$), pri čemu su meteorološki uslovi (viša temperatura vazduha i niža relativna vlažnost) karakteristični za ova godišnja doba mogli uzrokovati veće koncentracije aerosolnih čestica grubog moda u poređenju sa sezonom zime.

4. Meteorološki parametri i koncentracije čestica nukleacionog i Aitken moda nisu pokazali statistički značajnu korelisanost, izuzev statistički značajne korelisanosti

masene koncentracije frakcije $PM_{0,07-0,138}$ i vazdušnog pritiska, temperature i napona vodene pare. Koncentracije čestica svih ispitivanih opsega veličina akumulacionog moda su pokazali statistički značajnu negativnu korelisanost sa temperaturom ($p = 0,000$), naponom vodene pare ($p = 0,000$) i insolacijom ($p < 0,020$). Sve ispitivane frakcije čestica grubog moda su pokazale značajnu negativnu korelisanost sa precipitatom ($p = 0,000$), relativnom vlažnošću ($p < 0,013$), oblačnošću ($p < 0,014$) i značajnu pozitivnu korelisanost sa temperaturom ($p < 0,020$) i vazdušnim pritiskom ($p < 0,014$).

5. Analizom učestalosti strujanja vazdušnih masa iz osam glavnih pravaca koji odgovaraju danima uzorkovanja se moglo zaključiti da su dva dominantna pravca bila jugozapadni (23,5%) i severozapadni (20,4%) pravac. Međutim, najviše vrednosti ukupne masene koncentracije čestica izmerene su za jugoistočni i južni pravac, iako je učestalost događaja iz ovih pravaca iznosila 9,2% i 10,2%, respektivno. Takođe za ove pravce izmerene su i najviše srednje vrednosti koncentracija čestica grubog i finog moda ukazujući da u području koje se nalazi južno od posmatranog mernog mesta, postoje izvori koji daju značajan doprinos koncentraciji čestica grubog i finog moda na ispitivanom mernom mestu.

6. Testiranje slaganja kvantila realnih statističkih funkcija sa očekivanim normalne, log-normalne i 3-parametarske Weibull-ove raspodele je pokazalo da se podaci o koncentracijama čestica nukleacionog i Aitken moda slažu samo sa normalnom raspodelom, što je ukazivalo na njihovo stalno prisustvo u vazduhu. Skupovi podataka aerosolnih čestica frakcija $PM_{0,138-0,27}$, $PM_{0,27-0,53}$, $PM_{0,53-1,06}$, $PM_{1,06-2,09}$ i $PM_{2,09-4,11}$ su pokazali najmanje odstupanje od log-normalne raspodele, što je moglo ukazivati na postojanje lokalnih izvora emisije čestica ovih opsega veličina sa dominantnim doprinosom, dok su skupovi podataka za frakcije $PM_{4,11-8,11}$ i $PM_{8,11-16}$ pokazale relativno dobro slaganje sa log-normalnom i Weibull-ovom raspodelom što je moglo ukazivati na postojanje lokalnih izvora emisija, ali i na postojanje složenih procesa prenosa aerosolnih čestica ovih opsega veličina iz udaljenih izvora.

7. Primenom multivarijantne statističke metode faktorske analize identifikovana su tri glavna faktora koji su u vezi sa mogućim izvorima emisija aerosolnih čestica različitih opsega veličina: 1) sagorevanje drveta, fosilnih goriva i biomase – kao izvora emisija

čestica prvenstveno akumulacionog i delom Aitken moda, 2) resuspenzija – kao izvor emisije čestica grubog moda i 3) nukleacija gasnih prekursora i kondenzacija gasova na česticama - kao izvora geneze čestica nukleacionog i Aitken moda.

8. Najzastupljeniji elementi u ispitivanim frakcijama aerosolnih čestica ($PM_{0,27-16}$) su bili Ca, Fe, Al, K, Mg i Na, dok su niže srednje koncentracije izmerene za Pb, Ti, Zn, As, Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Sb i V. Elementi sa najnižim srednjim koncentracijama bili su Ag, Cd, Mo i Tl. Najveći procentualni udeo As, Cd, K, Pb i Sb je bio prisutan u frakcijama čestica finog moda, dok su u grubom modu dominirali Al, Ba, Ca, Ti, Cr, Fe, Mg i Mn.

9. Odnos koncentracija fini/grubi mod za Cd, Cu, K, Pb, Sb, Tl i Zn tokom sezone bez grejanja i za As, Cd, K, Pb, Sb, Tl i V tokom grejne sezone je bio veći od jedan, što je ukazivalo na visoko temperaturne procese kao njihove izvore emisija. Značajna sezonska razlika srednjih vrednosti koncentracija elemenata u česticama finog moda uočena je za Cd, Co, K, V i Fe ($p < 0,05$), sa višim koncentracijama izmerenim tokom grejne sezone, izuzev Fe. Za čestice grubog moda uočena je značajna sezonska razlika srednjih vrednosti koncentracija za Al, Cu, Fe, Mg, Mn, Sb i V ($p < 0,05$), sa višim koncentracijama Al, Fe, Sb, Mg i Mn izmerenim tokom sezone bez grejanja, izuzev Cu i V. U finom i grubom modu sadržaj Fe je bio viši tokom sezone bez grejanja, ukazujući na njegovo uglavnom zemljišno poreklo.

10. Koncentracije K, V, Ni, As, Cd i Pb u česticama finog moda su bile značajno negativno korelisane sa temperaturom vazduha, što podržava pretpostavku da ovi elementi potiču uglavnom iz procesa sagorevanja drveta, fosilnih goriva i biomase tokom grejne sezone. Koncentracije Mg, Al, Ti i Ba su bile značajno pozitivno korelisane sa temperaturom vazduha za čestice iz opsega veličina $PM_{0,53-16}$, a koncentracije Mn i Fe su bile značajno pozitivno korelisane u svim ispitivanim opsezima veličina čestica, što je moglo ukazivati da se poreklo ovih elemenata u česticama finog i grubog moda može pripisati resuspenziji zemljišne i drumske prašine. Značajna negativna korelisanost je uočena između koncentracija Mg, Al, Ti, Ba, Fe i Mn i relativne vlažnosti vazduha, oblačnosti u desetinama i precipitata, dok je značajna pozitivna korelisanost uočena u česticama finog moda između koncentracija K, V, Ni, As, Mo, Cd i Pb i relativne vlažnosti vazduha i oblačnosti. Koncentracije Cd u svim

ispitivanim opsezima veličina čestica finog moda su bile značajno pozitivno korelisane sa brzinom vetra, što je moglo ukazivati da ovaj element potiče uglavnom iz udaljenih izvora.

11. Testiranje slaganja realnih statističkih funkcija sa očekivanim pomoću kvantila normalne, log-normalne i 3-parametarske Weibull-ove raspodele je pokazalo da se podaci o koncentracijama Al, Ba, Ca, K i Mg najbolje slažu sa 3-parametarskom Weibull-ovom raspodelom što je ukazivalo na njihove glavne izvore emisija iz udaljenih područja. V je u svim frakcijama bio dobro opisan log-normalnom raspodelom, što je ukazivalo na njegovo lokalno poreklo, dok su As, Cd i Pb mogli poticati iz lokalnih i udaljenih izvora zavisno od ispitivane D_p frakcije.

12. Analiza faktora obogaćenja je primenjena u cilju procene relativnog doprinosa antropogenih i geogenih izvora emisija elemenata u ispitivanim frakcijama aerosolnih čestica. U frakcijama čestica finog moda antropogeno poreklo elemenata se moglo povezati uglavnom sa emisijama iz regionalnih visoko temperaturnih izvora, grejanja u domaćinstvima i saobraćaja (As, V, Ni, Pb, Cu i Zn), sagorevanja biomase, šumskih požara ili spaljivanja žetvenih ostataka u kasnu jesen (K) i transporta na velike udaljenosti morske soli ili soli za posipanje puteva tokom zimskog perioda za Na. U grubim frakcijama je uočen veći doprinos resuspenzije sadržaju ispitivanih elemenata u aerosolu, izuzev As koji je u svim ispitivanim frakcijama imao dominantno antropogeno poreklo.

13. Multivarijantnom statističkom metodom faktorske analize identifikovano je od tri do pet faktora (zavisno od ispitivane D_p frakcije) koji su u vezi sa mogućim izvorima emisija. U česticama finog moda uočene su najjače asocijacije među elementima antropogenog porekla, dok je u sve tri ispitivane frakcije čestica grubog moda identifikovan faktor koji je objašnjavao oko 40% ukupne varijanse, koga je karakterisala asocijacija elemenata zemljišnog porekla, što je ukazivalo na resuspenziju kao dominantan izvor emisija čestica ovih opsega veličina.

14. Primenom multivarijantnog receptor modela PMF identifikovano je od četiri do pet izvora emisija (zavisno od ispitivane D_p frakcije) i kvantifikovani njihovi doprinosi ambijentalnim koncentracijama aerosolnih čestica. Rezultati PMF analize su pokazali da faktori identifikovani kao sagorevanje uglja u regionalnim termoelektranama i grejanje

u domaćinstvima predstavljaju dominantne izvore emisija čestica finog moda. Dominantne izvore emisija čestica grubog moda na ispitivanom receptorkom mestu predstavljao je faktor koji se mogao povezati sa resuspenzijom drumske prašine i faktor koji se mogao povezati sa resuspenzijom zemljišne prašine i mogućim transportom materijala iz udaljenih izvora.

5. Literatura

Abdi H. and Williams L. J., 2010. Principal component analysis. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics 2, 433-459.

Ahn Y.C. and Lee J.K., 2006. Physical, chemical, and electrical analysis of aerosol particles generated from industrial plants. J. Aerosol Sci. 37, 187–202.

Akagi S.K., Yokelson R.J., Wiedinmyer C., Alvarado M.J., Reid J.S., Karl T., Crouse J.D., Wennberg P.O., 2011. Emission factors for open and domestic biomass burning for use in atmospheric models. Atmos. Chem. Phys. 11, 4039–4072.

Ali M.U., Liu G., Yousaf B., Abbas Q., Ullah H., Munir M.A.M., Fu B., 2017. Pollution characteristics and human health risks of potentially (eco) toxic elements (PTEs) in road dust from metropolitan area of Hefei, China. Chemosphere 181, 111-121.

Allard P., Aiuppa A., Loyer H., Carrot F., Gaudry A., Pinte G., Michel A., Dongarrà G., 2000. Acid Gas and Metal Emission Rates during Long-lived Basalt Degassing at Stromboli Volcano, Geophysical Research Letters 27, 1207-1210.

Allen A., Nemitz E., Shi J., Harrison R., Greenwood J., 2001. Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom. Atmos. Environ. 35, 4581–4591.

Alves C.A., Gomes J., Nunes T., Duarte M., Calvo A., Custódio D., Pio C., Karanasiou A., Querol X., 2015. Size-segregated particulate matter and gaseous emissions from motor vehicles in a road tunnel. Atmospheric Research 153, 134–144.

Aničić, M., Tasić, M., Frontasyeva, M. V., Tomašević, M., Rajšić, S., Mijić, Z., Popović, A., 2009. Active moss biomonitoring of trace elements with Sphagnum girgensohnii moss bags in relation to atmospheric bulk deposition in Belgrade, Serbia. Environ. Pollut. 157, 673–679.

Anlauf K., Li S.M., Leaitch R., Brook J., Hayden K., Toom-Sauntry D., Wiebe A., 2006. Ionic composition and size characteristics of particles in the Lower Fraser Valley: Pacific 2001 Field Study. Atmos. Environ. 40, 2662-2675.

Argyropoulos G., Grigoratos Th., Voutsinas M., Samara C., 2013. Concentrations and source apportionment of PM₁₀ and associated elemental and ionic species in a lignite-burning power generation area of southern Greece. *Environ Sci Pollut Res* 20, 7214–7230.

Ashworth D.C., Fuller G.W., Toledano M.B., Font A., Elliott P., Hansell A.L., de Hoogh K., 2013. Comparative Assessment of Particulate Air Pollution Exposure from Municipal Solid Waste Incinerator Emissions. *Journal of Environmental and Public Health* 2013, Article ID 560342.

Astitha M., Kallos G., Katsafados P., 2008. Air pollution modeling in the Mediterranean Region: Analysis and forecasting of episodes. *Atmospheric Research* 89, 358–364.

Badarinath K.V.S., Latha K.M., Chand T.R.K., Gupta P.K., 2009. Impact of biomass burning on aerosol properties over tropical wet evergreen forests of Arunachal Pradesh, India. *Atmos. Res.* 91, 87–93.

Bagnato E., Aiuppa A., Andronico D., Cristaldi A., Liotta M., Brusca L., Miraglia L., 2011. Leachate analyses of volcanic ashes from Stromboli volcano: A proxy for the volcanic gas plume composition?. *Journal of Geophysical Research* 116, D17204.

Bardouki H., Liakakou H., Economou C., Sciare J., Smolik J., Zdimal V., Eleftheriadis K., Lazaridis M., Dye C., Mihalopoulos N., 2003. Chemical composition of size-resolved atmospheric aerosols in the eastern Mediterranean during summer and winter. *Atmos. Environ.* 37, 195-208.

Bari M.A., Baumbach G., Kuch B., Scheffknecht G., 2010. Temporal variation and impact of wood smoke pollution on a residential area in southern Germany. *Atmos. Environ.* 44, 3823–3832.

Beeston M., Grgić I., van Elteren J.T., Iskra I., Kapun G., Močnik G., 2012. Chemical and morphological characterization of aerosol particles at Mt. Krvavec, Slovenia, during the Eyjafjallajökull Icelandic volcanic eruption. *Environ Sci Pollut Res.* 19, 235–243.

Begum B.A., Biswas S.K., Hopke P.K., 2011. Key issues in controlling air pollutants in Dhaka, Bangladesh. *Atmospheric Environment* 45, 7705-7713.

Behera S., Betha R., Huang X., Balasubramanian R., 2015. Characterization and estimation of human airway deposition of size-resolved particulate-bound trace elements during a recent haze episode in Southeast Asia. *Environ Sci Pollut Res* 22, 4265–4280.

Bell M.L., Davis D.L., Gouveia N., Borja-Aburto V.H., Cifuentes L.A., 2006. The avoidable health effects of air pollution in three Latin American cities: Santiago, São Paulo, and Mexico City. *Environ. Res.* 100, 431-440.

Belis C.A., Karagulian F., Larsen B.R., Hopke P.K., 2013. Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe. *Atmospheric Environment* 69, 94-108.

Berg T., Aas W., Pacyna J., Uggerud H.T., Vadset M., 2008. Atmospheric trace metal concentrations at Norwegian background sites during 25 years and its relation to European emissions. *Atmospheric Environment* 42, 7494–7501.

Bernardoni V., 2009-2010. Set-up of innovative experimental methodologies for the atmospheric aerosol characterisation and source apportionment. Academic dissertation, Università Degli Studi Di Milano.

Bilos C., Colombo J.C., Skorupka C.N., Rodriguez Presa M.J., 2001. Sources, distribution and variability of airborne trace metals in La Plata City area, Argentina. *Environ. Pollut.* 111, 149–158.

Birmili W., Allen A.G., Bary F., Harrison R.M., 2006. Trace metal concentrations of water solubility in size-fractionated atmospheric particles and influence of road traffic. *Environmental Science and Technology* 40, 1144–1153.

Brown S.G., Eberly S., Paatero P., Norris G.A., 2015. Methods for estimating uncertainty in PMF solutions: Examples with ambient air and water quality data and guidance on reporting PMF results. *Science of the Total Environment* 518–519, 626–635.

Calabrese S., Aiuppa A., Allard P., Bagnato E., Bellomo S., Brusca L., D'Alessandro W., Parelo F., 2011. Atmospheric sources and sinks of volcanogenic elements in a basaltic volcano (Etna, Italy). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 7401–7425.

Calvo A.I., Alves C., Castro A., Pont V., Vicente A.M., Fraile R., 2013. Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues. *Atmospheric Research* 120–121, 1–28.

Caseiro A., Bauer H., Schmidl C., Pio C.A., Puxbaum H., 2009. Wood burning impact on PM₁₀ in three Austrian regions. *Atmos. Environ.* 43, 2186–2195.

Castillo S., Moreno T., Querol X., Alastueya A., Cuevas E., Harrmann L., Mounkaila M., 2008. Trace element variation in size-fractionated African desert dusts. *Journal of Arid Environments* 72, 1034-1045.

Charlson R.J., Langner J., Rodhe H., Leovy C.B., Warren S.G., 1991. Perturbation of the northern hemisphere radiative balance by backscattering from anthropogenic sulfate aerosols. *Tellus* 43AB, 152-163.

Chen Y. and Xie S.D., 2013. Long-term trends and characteristics of visibility in two megacities in southwest China: Chengdu and Chongqing. *J. Air & Waste Manag. Assoc.* 63, 1058-1069.

Chen L.C. and Lippmann M., 2009. Effects of Metals within Ambient Air Particulate Matter (PM) on Human Health. *Inhalation Toxicology* 21,1–31.

Choël M., Deboudt K., Flament P., 2010. Development of time-resolved description of aerosol properties at the particle scale during an episode of industrial pollution plume. *Water Air Soil Pollut.* 209, 93–107.

Christian T.J., Yokelson R.J., Cárdenas B., Molina L.T., Engling G., Hsu S.C., 2010. Trace gas and particle emissions from domestic and industrial biofuel use and garbage burning in central Mexico. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 565–584.

Claeys M., Wang W., Vermeylen R., Kourtchev I., Chi X., Farhat Y., Surratt J.D., Gómez-González Y., Sciare J., Maenhaut W., 2010. Chemical characterisation of marine aerosol at Amsterdam Island during the austral summer of 2006–2007. *J. Aerosol Sci.* 41, 13–22.

Comero S., Capitani L., Gawlik B.M., 2009. Positive Matrix Factorisation (PMF) - An introduction to the chemometric evaluation of environmental monitoring data using PMF. European Commission, Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability, European Communities.

Connan O., Maro D., Hébert D., Roupsard P., Goujon R., Letellier B., Le Cavalier S., 2013. Wet and dry deposition of particles associated metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Hg) in a rural wetland site, Marais Vernier, France. *Atmospheric Environment* 67, 394-403.

Contini D., Belosi F., Gambaro A., Cesari D., Stortini A.M., Bove M.C., 2012. Comparison of PM₁₀ concentrations and metal content in three different sites of the Venice Lagoon: An analysis of possible aerosol sources. *J. Environ. Sci.* 24, 1954–1965.

Crilley L.R., Lucarelli F., Bloss W.J., Harrison R.M., Beddows D.C., Calzolari G., Nava S., Valli G., Bernardoni V., Vecchi R., 2017. Source apportionment of fine and coarse particles at a roadside and urban background site in London during the 2012 summer ClearfLo campaign. *Environmental Pollution* 220, 766-778.

Csavina J., Field J., Félix O., Corral-Avitia A., Sáez E., Betterton E., 2014. Effect of wind speed and relative humidity on atmospheric dust concentrations in semi-arid climates. *Science of the Total Environment* 487, 82–90.

Dall'Osto M., Querol X., Amato F., Karanasiou A., Lucarelli F., Nava S., Calzolari G., Chiari M., 2013. Hourly elemental concentrations in PM_{2.5} aerosols sampled simultaneously at urban background and road site during SAPUSS – diurnal variations and PMF receptor modelling. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 4375–4392.

Deng X., Tie X., Wu D., Zhou X., Bi X., Tan H., Li F., Jiang C., 2008. Long-term trend of visibility and its characterizations in the Pearl River Delta (PRD) region, China. *Atmospheric Environment* 42, 1424–1435.

Deng S., Shi Y., Liu Y., Zhang C., Wang X., Cao Q., Li S., Zhang F., 2014. Emission characteristics of Cd, Pb and Mn from coal combustion: Field study at coal-fired power plants in China. *Fuel Processing Technology* 126, 469–475.

Deshmukh D. K., Deb M. K., Verma D., Verma S. K., Nirmalkar J., 2012. Aerosol Size Distribution and Seasonal Variation in an Urban Area of an Industrial City in Central India. *Bull Environ Contam Toxicol* 89, 1098–1104.

Draxler R., Stunder B., Rolph G., Stein A., Taylor A., 2013. Hysplit4 user Guide. Dostupno na: http://www.arl.noaa.gov/documents/reports/hysplit_user_guide.pdf (pristuljeno 21. 5. 2015. godine)

Đorđević D., 2004. Diferencijacija uticaja više izvora na zagađenost vazduha jedne lokacije: teški metali i metaloidi u suspendovanim česticama kao traseri. Doktorska disertacija, Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu.

Đorđević D., Vukmirović Z., Tošić I., Unkašević M., 2004. Contribution of dust transport and resuspension to particulate matter levels in the Mediterranean atmosphere. *Atmos. Environ.* 38, 3637–3645.

Đorđević D., A. Mihajlidi-Zelić A., Relić D., Ignjatović Lj., Huremović J., Stortini A.M., Gambaro A., 2012. Size-segregated mass concentration and water soluble inorganic ions in an urban aerosol of the Central Balkans (Belgrade). *Atmospheric Environment* 46, 309-317.

Đorđević D., Stortini A.M., Relić D., Mihajlidi-Zelić A., Huremović J., Barbante C., Gambaro A., 2014. Trace elements in size-segregated urban aerosol in relation to the anthropogenic emission sources and the resuspension. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 10949–10959.

Đorđević D., Buha J., Stortini A.M., Mihajlidi-Zelić A., Relić D., Barbante C., Gambaro A., 2016. Mass distributions and morphological and chemical characterization of urban aerosols in the continental Balkan area (Belgrade). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 851–859.

EEA, 2006. EMEP/CORINAIR Emission Inventory Guidebook. EEA Technical Report 11/2006. EEA, Copenhagen.

EEA, 2015. Air quality in Europe — 2015 report. Published by the European Environment Agency. EEA Report No 5/2015. Dostupno na:

<https://www.eea.europa.eu/publications/airquality-in-europe-2015> (pristupljeno: 28.7.2018. godine).

Enamorado-Báez S.M., Gómez-Guzmán J.M., Chamizo E., Abril J.M., 2015. Levels of 25 trace elements in high-volume air filter samples from Seville (2001–2002): Sources, enrichment factors and temporal variations. *Atmospheric Research*, 155, 118–129.

Eqani S. , Kanwal A. , Bhowmik A.K. , Sohail M., Ullah R., Ali S.M., Alamdar A., Ali N., Fasola M., Shen H., 2016. Spatial distribution of dust-bound trace elements in Pakistan and their implications for human exposure. *Environmental Pollution* 213, 213–222.

Escudero M., Querol X., Avila A., Cuevas E., 2007. Origin of the exceedances of the European daily PM limit value in the regional background areas of Spain. *Atmospheric Environment* 41, 730–744.

ETC/ACM, 2011. Evaluation of current limit and target values as set in the EU Air Quality Directive, de Leeuw F. and Ruysenaars P. Published by the European Topic Centre on Air Pollution and Climate Change Mitigation. ETC/ACM Technical Paper 2011/3. Dostupno na: https://acm.eionet.europa.eu/docs/ETCACM_TP_2011_3_evaluation_AQ_LT_TV.pdf (pristupljeno: 28.7.2018. godine)

EU, 2004. Directive 2004/107/EC of the European Parliament and of the Council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air (OJ L 23, 26.1.2005, 3–16) (<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2005:023:0003:0016:EN:PDF>)

EU, 2008. Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe (OJ L 152, 11.6.2008, p. 1–44) (<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:152:0001:0044:EN:PDF>)

Fahmy B. and Cormier S., 2009. Copper Oxide Nanoparticles Induce Oxidative Stress and Cytotoxicity in Airway Epithelial Cells. *Toxicol In Vitro*. 23(7), 1365–1371.

Favez O., Cachier H., Sciare J., Sarda-Estève R., Martinon L., 2009. Evidence for a significant contribution of wood burning aerosols to PM_{2.5} during the winter season in Paris, France. *Atmos. Environ.* 43, 3640–3644.

Formenti P., Elbert W., Maenhaut W., Haywood J., Andreae M. O., 2003. Chemical composition of mineral dust aerosol during the Saharan Dust Experiment (SHADE) airborne campaign in the Cape Verde region, September 2000. *Journal of Geophysical Research* 108, 8576.

Formenti P., Schuetz L., Balkanski Y., Desboeufs K., Ebert M., Kandler K., Petzold A., Scheuven D., Weinbruch S., Zhang, D., 2011. Recent progress in understanding physical and chemical properties of mineral dust. *Atmospheric Chemistry Physics* 11, 8231–8256.

Font A., de Hoogh K., Leal-Sanchez M., Ashworth D.C., Brown R.J.C, Hansell A. L., W. Fuller G.W., 2015. Using metal ratios to detect emissions from municipal waste incinerators in ambient air pollution data. *Atmospheric Environment* 113, 177-186.

Freitag S., Clarke, A.D., Howell S.G. et al., 2014. Combining airborne gas and aerosol measurements with HYSPLIT: a visualization tool for simultaneous evaluation of air mass history and back trajectory consistency. *Atmospheric Measurement Techniques* 7, 107–128.

Fujiwara F., Rabagliati R.J., Dawidowski L., Gómez D., Polla G., Pereyra V., Smichowski P., 2011. Spatial and chemical patterns of size fractionated road dust collected in a megacity. *Atmospheric Environment* 45, 1497-1505.

Ginoux P., Garbuzov D., Hsu N.C., 2010. Identification of anthropogenic and natural dust sources using Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) Deep Blue level 2 data. *Journal of Geophysical Research* 115, D05204.

Grini A., Zender C.S., Colarco P.R., 2002. Saltation sandblasting behavior during mineral dust aerosol production. *Geophysical Research Letters*, 29 (18), 1868.

Gugamsetty B., Wei H., Liu C-N., Awasthi A., Hsu S-C., Tsai C-J., Roam G-D., Wu Z-C., Chen C-F., 2012. Source Characterization and Apportionment of PM₁₀, PM_{2.5} and PM_{0.1} by Using Positive Matrix Factorization. *Aerosol and Air Quality Research* 12, 476–491.

Han J. S., Moon K. J., Lee S. J., Kim Y. J., Ryu S. Y., Cliff S. S., Yi S. M., 2006. Size-resolved source apportionment of ambient particles by positive matrix factorization at Gosan background site in East Asia. *Atmos. Chem. Phys.* 6, 211–223.

Handler M., Puls C., Zbiral J., Marr I., Puxbaum H., Limbeck A., 2008. Size and composition of particulate emissions from motor vehicles in the Kaisermuhlen- Tunnel, Vienna. *Atmospheric Environment* 42, 2173-2186.

Hays M. D., Seung-Hyun Cho, Baldauf R., Schauer J. J., Shafer M., 2011. Particle size distributions of metal and non-metal elements in an urban near-highway environment. *Atmospheric Environment* 45, 925-934.

Hien P. D., Bac V. T., Thinh N. T. H., 2004. PMF receptor modeling of fine and coarse PM₁₀ in air masses governing monsoon conditions in Hanoi, northern Vietnam. *Atmos. Environ.* 38, 189–201.

Hieu N. T. and Lee B.-K., 2010. Characteristics of particulate matter and metals in the ambient air from a residential area in the largest industrial city in Korea. *Atmospheric Research* 98, 526-537.

<http://www.hidmet.gov.rs/podaci/meteorologija/ciril/12012.pdf>. (pristupljeno: 24.8.2018. godine)

<https://www.isap.com>, Low-Pressure Cascade Impactors by Prof. Dr. Berner and Vacuum Pump Stations – Manual, (pristupljeno: 14.11.2011. godine)

http://www.hidmet.gov.rs/podaci/meteo_godisnjaci/ (pristupljeno: 6.4.2016. godine)

<https://www.google.rs/maps>. (pristupljeno: 10.3.2018.godine)

<http://www.begrad.rs>. (pristupljeno: 9.11.2018.godine)

<http://www.epa.gov/apti/bces/module3/category/category.htm>. (pristupljeno: 1.4.2013. godine)

Hjortenkrans D.S.T., Bergbäck B.G., Haggerud A.V., 2007. Metal emissions from brake linings and tires: case studies of Stockholm, Sweden 1995/1998 and 2005. *Environ. Sci. Technol.* 41, 5224–5230.

Hopke P.K., 2000. A guide to positive matrix factorization. Department of Chemistry, Clarkson University, Potsdam, NY 13699-5810. Dostupno na: <https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/pm25/workshop/laymen.pdf> (pristupljeno: 25.4.2018. godine)

Huang C., Chen C. H., Li L., Cheng Z., Wang H. L., Huang H. Y., Streets D. G., Wang Y. J., Zhang G. F., Chen Y. R., 2011. Emission inventory of anthropogenic air pollutants and VOC species in the Yangtze River Delta region, China. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 4105–4120.

Hussein T., Karppinen A., Kukkonen J., Härkönen J., Aalto P., Hämeri K., Veli-Matti Kerminen V-M., Kulmal M., 2006. Meteorological dependence of size-fractionated number concentrations of urban aerosol particles, *Atmospheric Environment* 40, 1427–1440.

IARC, 2018. International Agency for Research on Cancer, 2018. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1–121. Dostupno na: <https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/ClassificationsAlphaOrder.pdf> (pristupljeno: 31.7.2018. godine)

Ilyinskaya E., Oppenheimer C., Mather T.A., Martin R.S., Kyle P.R., 2010. Size-resolved chemical composition of aerosol emitted by Erebus volcano, Antarctica. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 11, Q03017.

Järup L., 2003. Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin* 68, 167–182.

Jeong J-H., Shon Z-H., Kang M., Song S-K., Kim Y-K., Park J., Kim H., 2017. Comparison of source apportionment of PM_{2.5} using receptor models in the main hub port city of East Asia: Busan. *Atmospheric Environment* 148, 115-127.

Ji G.X., Gu A.H., Zhou Y., Shi X.G., Xia Y.K., Long Y., Song L., Wang S.L., Wang X.R., 2010. Interactions between exposure to environmental polycyclic aromatic hydrocarbons and DNA repair gene polymorphisms on bulky DNA adducts in human sperm. *Plos One* 5.

JKP Beogradske elektrane. Dostupno na: <http://www.beoelektrane.rs/?cat=21&lng=cir> (pristupljeno: 26.10.17. godine)

Jokanović M., 2001. Toksikologija, Elit Medica.

Jones A. M., Harrison R.M., 2016. Emission of ultrafine particles from the incineration of municipal solid waste: A review. *Atmospheric Environment* 140, 519-528.

Jung C.H., Matsuto T., Tanaka N., Okada T., 2004. Metal distribution in incineration residues of municipal solid waste (MSW) in Japan. *Waste Manage.* 24, 381–391.

Kallos G., Astitha M., Katsafados P., Spyrou C., 2007. Long-Range transport of Anthropogenically and Naturally Produced particulate matter in the Mediterranean and north Atlantic: current State of Knowledge. *Journal of Applied Meteorology and Climatology* 46, 1230–1251.

Kampa M. and Castanas E., 2008. Human health effects of air pollution. *Environmental Pollution* 151, 362-367.

Kang H., Zhu B., Jifeng Su J., Wang H., Zhang Q., Wang F., 2013. Analysis of a long-lasting haze episode in Nanjing, China. *Atmospheric Research* 120–121, 78–87.

Karanasiou A.A., Sitaras I.E., Siskos P.A., Eleftheriadis K., 2007. Size distribution and sources of trace metals and n-alkanes in the Athens urban aerosol during summer. *Atmospheric Environment* 41, 2368–2381.

Katul G.G., Grönholm T., Launiainen S., Vesala T., 2011. The effects of the canopy medium on dry deposition velocities of aerosol particles in the canopy sub-layer above forested ecosystems. *Atmos. Environ.* 45, 1203–1212.

Kfoury A., Frédéric Ledoux F., Roche C., Delmaire G., Roussel G., Courcot D., 2016. PM_{2.5} source apportionment in a French urban coastal site under steelworks emission influences using constrained non-negative matrix factorization receptor model. *Journal of Environmental Science* 40, 114-128.

Khoder M.I., Al Ghamdi M.A., Shiboob M.H., 2012. Heavy Metal Distribution in Street Dust of Urban and Industrial Areas in Jeddah, Saudi Arabia, *Journal of King*

Abdulaziz University: Meteorology, Environment and Arid Land Agriculture Sciences, 23, 2, 55-75.

Kim K.-H., Kabir E., Kabir S., 2015. A review on the human health impact of airborne particulate matter. *Environment International* 74, 136–143.

Kong S., Lu B., Bai Z., Zhao X., Chen L., Han B., Li Z., Ji Y., Xu Y., Liu Y., Jiang H., 2011. Potential threat of heavy metals in re-suspended dusts on building surfaces in oilfield city. *Atmospheric Environment* 1-13.

Krecl P., Hedberg Larsson E., Ström J., Johansson C., 2008. Contribution of residential wood combustion to hourly winter aerosol in northern Sweden determined by positive matrix factorization. *Atmos. Chem. Phys.* 8, 3639–3653.

Kulmala M., Vehkamäki H., Petäjä T., Dal Maso M., Lauri A., Kerminen V.M., Birmili W., McMurry P.H., 2004. Formation and growth rates of ultra fine atmospheric particles: a review of observations. *J. Aerosol Sci.* 35, 143 – 176.

Kummer U., Pacyna J., Pacyna E., Friedrich R., 2009. Assessment of heavy metal releases from the use phase of road transport in Europe. *Atmospheric Environment* 43, 640-647.

Kuo N.-W., Ma H.-W., Yang Y.-M., Hsiao T.-Y., Huang C.-M., 2007. An investigation on the potential of metal recovery from the municipal waste incinerator in Taiwan. *Waste Manage.* 27, 1673– 1679.

Laurent B., Marticorena B., Bergametti G., Léon J.F., Mahowald N.M., 2008. Modeling mineral dust emissions from the Sahara desert using new surface properties and soil database. *Journal of Geophysical Research* 113, D14218.

Lequy E., Avila A., Kaci B.M.N., Turpault M-P., 2018. Atmospheric deposition of particulate matter between Algeria and France: Contribution of long and short-term sources. *Atmospheric Environment* 191, 181–193.

Lewis E. R. & Schwartz S. E., 2004. Sea salt aerosol production. Mechanisms, methods, measurements, and models. Washington, DC: American Geophysical Union.

Li G., Lei W., Bei N., Molina L. T., 2012a. Contribution of garbage burning to chloride and PM_{2.5} in Mexico City. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 8751–8761.

Li X., Wang L, Wang Y, Wen T, Yang Y, Zhao Y, et al., 2012b. Chemical composition and size distribution of airborne particulate matters in Beijing during the 2008 Olympics. *Atmos Environ.* 50, 278–86.

Li H., Wang J., Wang Q., Qian X., Qian Y., Yang M., Li F., Lu H., Wang C., 2015. Chemical fractionation of arsenic and heavy metals in fine particle matter and its implications for risk assessment: A case study in Nanjing, China. *Atmospheric Environment* 103, 339-346.

Lighty J. S., Veranth J. M., Sarofim A. F., 2000. Combustion aerosols: factors governing their size and composition and implications to human health. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 50, 1565–1618.

Lin C.-C., Chen S.-I., Huang K.-L., Hwang W.-I., Chang Chien G.-P., Lin W.-Y., 2005. Characteristics of metals in nano/ultrafine/fine/coarse particles collected beside a heavily trafficked road. *Environmental Science and Technology* 39, 8113–8122.

Linak W.P., Yoo J.-I., Wasson S.J., Zhu W., Wendt J.O.L., Huggins F.E., Chen Y., Shah N., Huffman G.P., Gilmour M.I., 2007. Ultrafine ash aerosols from coal combustion: Characterization and health effects. *Proceedings of the Combustion Institute* 31, 1929–1937.

Liu GJ., Zhang HY., Gao LF., Zheng LG., Peng ZC., 2004. Petrological and mineralogical characterizations and chemical composition of coal ashes from power plants in Yanzhou mining district, China. *Fuel Process Technol* 85, 1635–1646.

Liu B., Wu J., Zhang J., Wang L., Yang J., Liang D., Dai Q., Bi X., Feng Y., Zhang Y., Zhang Q., 2017. Characterization and source apportionment of PM_{2.5} based on error estimation from EPA PMF 5.0 model at a medium city in China. *Environmental Pollution* 222, 10-22.

López J.M., Callén M.S., Murillo R., García T., Navarro M.V., de la Cruz M.T., Mastral A.M., 2005. Leveles of selected metals in ambient air PM₁₀ in an urban site of Zaragoza (Spain). *Environmental Research* 99, 58-67.

Lyu Y., Zhang K., Chai F., Cheng T., Yang Q., Zheng Z., Li X., 2017. Atmospheric size-resolved trace elements in a city affected by nonferrous metal smelting: Indications of respiratory deposition and health risk. *Environmental Pollution* 224, 559-571.

Maenhaut W., Vermeylen R., Claeys M., Vercauteren J., Matheussen C., Roekens E., 2012. Assessment of the contribution from wood burning to the PM₁₀ aerosol in Flanders, Belgium. *Sci. Total Environ.* 437, 226–236.

Maitre A., Tarantini A., Lefebvre E., Marques M., Rajhi A., Douki T., 2011. Polycyclic aromatic hydrocarbons in binary mixtures modulate the efficiency of benzo[a] pyrene to form DNA adducts in human cells. *Toxicology* 279, 36-44.

Manoli E., Voutsas D., Samara C., 2002. Chemical characterization and source identification/apportionment of fine and coarse air particles in Thessaloniki, Greece. *Atmos. Environ.* 36, 949–961.

Manousakas M., Diapouli E., Papaefthymiou H., Migliori A., Karydas A. G., Padill-Alvarez R., Bogovac M., Kaiser R. B., Jaksic M., Bogdanovic-Radivic I., Eleftheriadis K., 2015. Source apportionment by PMF on elemental concentrations obtained by PIXE analysis of PM₁₀ samples collected at the vicinity of lignite power plants and mines in Megalopolis, Greece. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 349, 114–124.

Marconi M., Sferlazzo D. M., Becagli S., Bommarito C., Calzolari G., Chiari M., di Sarra A., Ghedini C., Gómez-Amo J. L., Lucarelli F., Meloni D., Monteleone F., Nava S., Pace G., Piacentino S., Rugi F., Severi M., Traversi R., Udisti R., 2014. Saharan dust aerosol over the central Mediterranean Sea: PM₁₀ chemical composition and concentration versus optical columnar measurements. *Atmospheric Chemistry Physics* 14, 2039-2054.

Masiol M., Squizzato S., Ceccato D., Pavoni B., 2015. The size distribution of chemical elements of atmospheric aerosol at a semi-rural coastal site in Venice (Italy). The role of atmospheric circulation. *Chemosphere* 119, 400–406.

Mbengue S., Alleman L.Y., Flament P., 2014. Size-distributed metallic elements in submicronic and ultrafine atmospheric particles from urban and industrial areas in northern France. *Atmos. Res.* 135, 35–47.

Mihajlidi-Zelić A., Đorđević D., Relić D., Tošić I., Ignjatović Lj., Stortini M., Gambaro A., 2015. Water-soluble inorganic ions in urban aerosols of the continental part of Balkans (Belgrade) during the summer – autumn (2008). *Open Chemistry* 13, 245-256.

Miranda J., Crespo I., Morales M.A., 2000. Absolute principal component analysis of atmospheric aerosols in Mexico city. *Environmental Science and Pollution Research* 7, 14-18.

Morawska L. and Zhang J., 2002. Combustion sources of particles. 1. Health relevance and source signatures. *Chemosphere* 49, 1045–1058.

Moreno T., Querol X., Castillo S., Alastuey A., Cuevas E., Herrmann L., Mounkaila M., Elvira J., Gibbons W., 2006. Geochemical variations in aeolian mineral particles from the Sahara-Sahel dust corridor. *Chemosphere* 65, 261–270.

Moreno T, Kojima T, Querol X, Alastuey A, Amato F, Gibbons W., 2012. Natural versus anthropogenic inhalable aerosol chemistry of transboundary East Asian atmospheric outflows into western Japan. *Sci Total Environ*, 424, 182–92.

Napier F., D'Arcy B., Jefferies C., 2008. A review of vehicle related metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in the UK environment. *Desalination* 226, 143–150.

Nava S., Becagli S., Calzolari G., Chiari M., Lucarelli F., Prati P., Traversi R., Udisti R., Valli G., Vecchi R., 2012. Saharan dust impact in central Italy: An overview on three years elemental data records. *Atmospheric Environment* 60, 444–452.

Newberg J.T., Matthew B.M., Anastasio C., 2005. Chloride and bromide depletions in sea-salt particles over the northeastern Pacific Ocean. *Journal of Geophysical Research* 110, D06209.

Niyogi D., Chang H-I., Saxena V. K., Holt T., Alapaty K., Booker F., Chen F., Davis K.J., Holben B., Matsui T., Meyers T., Oechel W.C., Pielke R.A., Wells R., Wilson K., Xue Y., 2004. Direct observations of the effects of aerosol loading on net ecosystem CO₂ exchanges over different landscapes. *Geophys. Res. Lett.* 31, L20506.

Norris G., Duvall R., Brown S., Bai S., 2014. EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide. Prepared for the U.S. Environmental

Protection Agency Office of Research and Development, Washington, DC (EPA/600/R-14/108, April 2014). Dostupno na: www.epa.gov/sites/production/files/2015-02/documents/pmf_5.0_user_guide.pdf (pristupljeno: 27.8.2018. godine)

Ntziachristos L., Ning Z., Geller M.D., Sheesley R.J., Schauer J.J., Sioutas C., 2007. Fine, ultrafine and nanoparticle trace element compositions near a major freeway with a high heavy-duty diesel fraction. *Atmos. Environ.* 41, 5684–5696.

Ny M.T. and Lee B.-K., 2011. Size distribution of airborne particulate matter and associated metallic elements in an urban area of an industrial city in Korea. *Aerosol Air Qual. Res.* 11, 643–653.

O' Down C.D., de Leeuw G., 2007. Marine aerosol production: a review of the current knowledge. *Philosophical Transactions of The Royal Society*, 365, 1753 -1774.

Olawoyin R., Schweitzer L., Zhang K., Okareh O., Slates K., 2018. Index analysis and human health risk model application for evaluating ambient air-heavy metal contamination in Chemical Valley Sarnia, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 148, 72–81.

Ordou N., Agranovski I.E., 2017. Mass distribution and elemental analysis of the resultant atmospheric aerosol particles generated in controlled biomass burning processes. *Atmospheric Research* 198, 108–112.

Overview of EPA's Revision to the Air Quality Standards for Particle Pollution (Particulate Matter). Dostupno na: https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-04/documents/overview_factsheet.pdf (pristupljeno: 23.6.2018. godine)

Paatero P., Eberly S.I., Brown, S.G., Norris, G.A., 2014. Methods for estimating uncertainty in factor analytic solutions. *Atmos. Meas. Tech.* 7, 781–797.

Pacyna E.G., Jozef M. Pacyna, Fudala J., Strzelecka-Jastrzab E., Hlawiczka S, Panasiuk D., Nitter S., Pregger T., Pfeiffer H., Friedrich R., 2007. Current and future emissions of selected heavy metals to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe. *Atmospheric Environment* 41, 8557–8566.

Pallant J., 2009. SPSS: priručnik za preživljavanje: postupni vodič kroz analizu podataka pomoću SPSS-a za Windows (verzija 15), treće izdanje. Mikro knjiga, Beograd.

Pan Y., Wang Y., Sun Y., Tian S., Cheng M., 2013. Size-resolved aerosol trace elements at a rural mountainous site in Northern China: importance of regional transport. *Sci. Total Environ.* 461–462, 761–771.

Pan Y.P. and Wang Y.S. 2015. Atmospheric wet and dry deposition of trace elements at 10 sites in Northern China. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 951–972.

Pan Y., Tian S., Li X., Sun Y., Li Y., Wentworth G.R., Wang Y., 2015. Trace elements in particulate matter from metropolitan regions of Northern China: Sources, concentrations and size distributions. *Sci. Total Environ.* 537, 9–22.

Pancras J.P., Landis M.S., Norris G.A., Vedantham R., Dvonch J.T., 2013. Source apportionment of ambient fine particulate matter in Dearborn, Michigan, using hourly resolved PM chemical composition data. *Sci. Total Environ.* 448, 2–13.

Pereira P., A. Lopes W., Carvalho L. S., da Roch G. O., Bahia N. C., Loyola J., Quiterio S., Escaleira V., Arbilla G., de Andrad J., 2007. Atmospheric concentrations and dry deposition fluxes of particulate trace metals in Salvador, Bahia, Brazil. *Atmospheric Environment* 41, 7837–7850.

Perez A., Artuso F., Mahmud M., Kulshrestha U., Luisa Sánchez M., Ángeles García M., 2015. Applications of Air Mass Trajectories. *Advances in Meteorology* 2015, Article ID 284213.

Perrino C., Canepari S., Cardarelli E., Catrambone M., Sagolini T., 2008. Inorganic constituents of urban air pollution in the Lazio region (Central Italy). *Environmental Monitoring and Assessment* 136, 69–86.

Pio C., Mirante F., Oliveira C., Matos M., Caseiro A., Oliveira C., Querol X., Alves C., Martins N., Cerqueira M., Camões F., Silva H., Plana F., 2013. Size-segregated chemical composition of aerosol emissions in an urban road tunnel in Portugal. *Atmospheric Environment* 71, 15-25.

Pipalatkar P.P., Gajghate D. G., Khaparde V. V., 2012. Source Identification of Different Size Fraction of PM₁₀ Using Factor Analysis at Residential cum Commercial Area of Nagpur City. *Bull Environ Contam Toxicol.* 88, 260–264.

Pope C.A., Burnett, R.T., Thun, M.J., Calle, E.E., Krewski, D., Ito, K., Thurston, G.D., 2002. Lung Cancer, Cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *Jama J. Am. Med. Assoc.* 287, 1132-1141.

Popovic A., Djordjevic D., Polic P., 2001. Trace and major element pollution originating from coal ash suspension and transport processes. *Environment International* 26, 251-255.

Popovic A. and Djordjevic D., 2015a. Trace and Major Elements in Ash of “Nikola Tesla A” Power Plant Dump (I)—Leached Concentrations and Environmental Implications. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 37, 1224-1232.

Popovic A. and Djordjevic D., 2015b. Trace and Major Elements in Ash of “Nikola Tesla A” Power Plant Dump (II)-Associations of Elements in Active Cassette Ash. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 37, 1291-1299.

Pöschl U., 2005. Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects. *Angew. Chem. (International Edition)*, 44, 7520–7540.

Prichard H.M. and Fisher P.C., 2012. Identification of platinum and palladium particles emitted from vehicles and dispersed into the surface environment. *Environ. Sci. Technol.* 46, 3149–3154.

Querol X., Viana M., Alastuey A., Amato F., Moreno T., Castillo S., Pey J., de la Rosa J., Sanchez de la Campa A., Artínano B., Salvador P., García Dos Santos S., Fernández-Patier R., Moreno-Graue S., Negral L., Minguillón M.C., Monfort E., Gil J.I., Inzag A., Ortega L.A., Santamaría J.M., Zabalz J., 2007. Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmospheric Environment* 41, 7219–7231.

Raes F, Dingenen RV, Vignati E, Wilson J, Putaud JP, Seinfeld JH, et al., 2000. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmos Environ*, 34, 4215–40.

Rajšić S.F., Tasić M.D., Novaković V.T., Tomašević M.N., 2004. First assessment of the PM₁₀ and PM_{2.5} particulate level in the ambient air of Belgrade City. *Environ Sci Pollut Res* 11, 158–164.

Ramana M. V., Ramanathan V., Feng Y., Yoon S-C., Kim S-W., Carmichael G. R., Schauer J. J., 2010. Warming influenced by the ratio of black carbon to sulphate and the black-carbon source. *Nature Geoscience*, 3 (8), 542-545.

Reid J.S., Koppmann R., Eck T.F., Eleuterio D.P., 2005. A review of biomass burning emissions part II: intensive physical properties of biomass burning particles. *Atmos. Chem. Phys.* 5, 799–825.

Reimann C. and Filzmoser P., 2000. Normal and lognormal data distribution in geochemistry: death of a myth. Consequences for the statistical treatment of geochemical and environmental data. *Environ. Geol.* 39, 1001–1014.

Republički zavod za statistiku, 2013. Šumarstvo u Republici Srbiji, 2012. Beograd

Republički zavod za statistiku, 2014. Šumarstvo u Republici Srbiji, 2013. Beograd

Rice T.M., Clarke, R.W., Godleski J.J., Al-Mutairi E., Jiang N., Hauser R., Paulauskis J.D., 2001. Differential Ability of Transition Metals to Induce Pulmonary Inflammation. *Toxicology and Applied Pharmacology* 177, 46–53.

Rosenfeld D., 2000. Suppression of Rain and Snow by Urban and Industrial Air Pollution. *Science*, 287, 1793-1796.

Rossini P, Molinaroli E, De Falco G, Fiesoletti F, Papa S, Pari E, Renzulli A, Tentoni P, Testoni A, Valentini L, Matteucci G., 2012. April–May 2010 Eyjafjallajökull volcanic fallout over Rimini, Italy. *Atmos Environ.* 48, 122-128.

Rozwadowska A., Zieliński T., Petelski T., Sobolewski P., 2010. Cluster analysis of the impact of air back-trajectories on aerosol optical properties at Hornsund, Spitsbergen. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 877–893.

Saarikoski S., 2008. Chemical mass closure and source-specific composition of atmospheric particles, Academic dissertation, Finnish Meteorological Institute, Helsinki.

Samara C. and Voutsas D., 2005. Size distribution of airborne particulate matter and associated heavy metals in the roadside environment. *Chemosphere* 59, 1197–1206.

Samek L., Stegowski Z., Furman L., Styszko K., Szramowiat K., Fiedor J., 2017. Quantitative Assessment of PM_{2.5} Sources and Their Seasonal Variation in Krakow. *Water Air Soil Pollut* 228: 290.

Sánchez de la Campa A.M., de La Rosa J.D., González-Castanedo Y., Fernández-Camacho R., Alastuey A., Querol X., Pio C., 2010. High concentrations of heavy metals in PM from ceramic factories of Southern Spain. *Atmos. Res.* 96, 633–644.

Sánchez-Rodas D., Sánchez de la Campa A.M., de la Rosa J.D., Oliveira V., Gómez-Ariza J.L., Querol X., Alastuey A., 2007. Arsenic speciation of atmospheric particulate matter (PM₁₀) in an industrialised urban site in southwestern Spain. *Chemosphere* 66, 1485–1493.

Sanchez-Romero A., Sanchez –Lorenzo A., Calbo J., González J.A., Azorin-Molina C., 2014. The signal of aerosol-induced changes in sunshine duration records: A review of the evidence. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 119, 4657-4673.

Schaumann F., Borm P.J.A., Herbrich A., Knoch J., Pitz M., Roel P.F., Schins Luettig B., Hohlfel, J.M., Heinrich J., Krug N., 2004. Metal-rich ambient particles (particulate matter 2.5) cause airway inflammation in healthy subjects. *Am. J. Respir. Crit. Care* 170, 898–903.

Scheuvs D., Schütz L., Kandler K, Ebert M., Weinbruch S., 2013. Bulk composition of northern African dust and its source sediments – A compilation. *Earth-Science Rev.*, 116, 170–194.

Schleicher N.J., Norra S., Chai F., Chen Y., Wang S., Cen K., Yu Y., Stüben D., 2011. Temporal variability of trace metal mobility of urban particulate matter from Beijing - a contribution to health impact assessments of aerosols. *Atmos. Environ.* 45, 7248–7265.

Seagrave J.C., McDonald J.D., Bedrick E., Edgerton E.S., Gigliotti A.P., Jansen J.J., Ke L., Naeher L.P., Seilkop S.K., Zheng M., Mauderly J.L., 2006. Lung Toxicity of Ambient Particulate Matter from Southeastern U.S. Sites with Different Contributing Sources: Relationships between Composition and Effects. *Environmental Health Perspectives* 114, 1387-1393.

Seinfeld J.H. and Pandis S.N., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics – From Air Pollution to Climate Change*, John Wiley and Sons, Inc.

Sharma S.K., Mandal T.K., Saxena M., Rohtash R., Sharma A., Gautam R., 2014. Source apportionment of PM₁₀ by using positive matrix factorization at an urban site of Delhi, India. *Urban Climate* 10, 656-670.

Shindell D. and Faluvegi G., 2010. The net climate impact of coal-fired power plant emissions. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 3247–3260.

Shy C.M., Degnan D., Fox D.L., Mukerjee S., Hazucha M.J., Boehlecke B.A., Rothenbacher D., Briggs P.M., Devlin R.B., Wallace D.D., Stevens R.K., Bromberg P.A., 1995. Do Waste Incinerators Induce Adverse Respiratory Effects? An Air Quality and Epidemiological Study of Six Communities. *Environmental Health Perspectives* 103,714-724.

Singh M., Jaques P.A., Sioutas C., 2002. Size distribution and diurnal characteristics of particle-bound metals in source and receptor sites of the Los Angeles Basin. *Atmos. Environ.* 36, 1675–1689.

Smolík J., Ždímal V., Schwarz J., Lazaridis M., Havránek V., Eleftheriadis K., Mihalopoulos N., Bryant C., Colbeck I., 2003. Size resolved mass concentration and elemental composition of atmospheric aerosols over the Eastern Mediterranean area. *Atmos. Chem. Phys.* 3, 2207–2216.

Song F. and Gao Y., 2011. Size distributions of trace elements associated with ambient particulate matter in the vicinity of a major highway in the New Jersey–New York metropolitan area. *Atmos. Environ.* 45, 6714–6723.

Song Y., Zhang Y., Xie S., Zeng L., Zheng M., Salmon L.G., Shao M., Slanina S., 2006. Source apportionment of PM_{2.5} in Beijing by positive matrix factorization. *Atmospheric Environment* 40, 526–1537.

Stojić A., Stanišić Stojić S., Reljin I., Čabarkapa M., Šoštarić A., Perišić M., Mijić Z., 2016. Comprehensive analysis of PM₁₀ in Belgrade urban area on the basis of long-term measurements. *Environ Sci Pollut Res* 23, 10722–10732.

Stortini A.M., Freda A., Cesari D., Cairns W.R.L., Contin D., Barbante C., Prodi F., Cescon P., Gambaro A., 2009. An evaluation of the PM_{2.5} trace elemental composition in the Venice Lagoon area and an analysis of the possible sources. *Atmospheric Environment* 43, 6296–6304.

Su L., Yuan. Z., Fung J.C., Lau A.K., 2015. A comparison of HYSPLIT backward trajectories generated from two GDAS datasets. *Sci Total Environ.* 506-507, 527-37.

Sun Y., Zhuang G., Zhang W., Wang Y., Zhuang Y., 2006. Characteristics and sources of lead pollution after phasing out leaded gasoline in Beijing. *Atmospheric Environment* 40, 2973–2985.

Tan J., Duan J., Zhen N., He K., Hao J., 2016. Chemical characteristics and source of size-fractionated atmospheric particle in haze episode in Beijing. *Atmospheric Research* 167, 24–33.

Tang Q., Liu G., Zhou C., Sun R., 2013. Distribution of trace elements in feed coal and combustion residues from two coal-fired power plants at Huainan, Anhui, China. *Fuel* 107, 315–322.

Tasić M., Mijić Z., Rajšić S., Stojić A., Radenković M., Joksić J., 2009. Source Apportionment of Atmospheric Bulk Deposition in the Belgrade Urban Area Using Positive Matrix Factorization. *Journal of Physics: Conference Series* 162, 012018.

Thomas H.E., Watson I.M., Kearney C., Carn S.A., Murray S.J., 2009. A multisensor comparison of sulphur dioxide emissions from the 2005 eruption of Sierra Negra volcano, Galápagos Islands. *Remote. Sens. Environ.* 113, 1331–1342.

Thorpe A. and Harrison R., 2008. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. *Sci. Total Environ.* 400, 270-282.

Toscano G., Gambaro A., Capodaglio G., Cairns W.R.L., Cescon P., 2009. Assessment of a procedure to determine trace and major elements in atmospheric aerosol. *J. Environ. Monit.* 11, 193–199.

Tsitouridou R. and Anatolaki C., 2007. On the wet and dry deposition of ionic species in the vicinity of coal-fired power plants, northwestern Greece. *Atmos. Res.* 83, 93–105.

Turšić T., Grgić I., Berner A., Škantar J., Čuhalev I., 2008. Measurements of Size-Segregated Emission Particles by a Sampling System Based on the Cascade Impactor. *Environ. Sci. Technol.* 42, 878–883.

Unkašević M., Mališić J., Tošić I., 1999. Some aspects of the wind ‘Koshava’ in the lower troposphere over Belgrade. *Meteorol. Appl.* 6, 69–80.

Unkašević M. and Tošić I., 2015. Seasonal analysis of cold and heat waves in Serbia during the period 1949–2012. *Theor Appl Climatol* 120, 29–40.

Uredba o uslovima za monitoring i zahtevima kvaliteta vazduha. “Službeni glasnik Republike Srbije” br. 11/2010, 75/2010 i 63/2013.

US EPA, 2001. United States Environmental Protection Agency (US EPA). *Compilation of Air Pollutant Emission Factors, AP-42. Stationary Point and Area Sources, fifth ed., vol. I.* Environmental Protection Agency, USA.

U. S. Government, 2010. eCFR-Code of Federal Regulations, Electronic Code of Federal Regulation.

Valavanidis A., Vlachogianni T., Fiotakis K., Loridas S., 2013. Pulmonary Oxidative Stress, Inflammation and Cancer: Respirable Particulate Matter, Fibrous Dusts and Ozone as Major Causes of Lung Carcinogenesis through Reactive Oxygen Species Mechanisms. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 10, 3886-3907.

Viana M., Pey J., Querol X., Alastuey A., De Leeuw F., Lükewille A., 2014. Natural sources of atmospheric aerosols influencing air quality across Europe. *Sci. Total Environ.* 472, 825–833.

Viana M., Kuhlbusch T.A.J., Querol X., Alastuey A., Harrison R.M., Hopke P.K., Winiwarter W., Vallius M., Szidat S., Prévôt A.S.H., Hueglin C., Bloemen H., Wählin P., Vecchi R., Miranda A.I., Kasper-Giebl A., Maenhaut W., Hitenberger R., 2008.

Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *Journal of Aerosol Science* 39, 827–849.

Vicente E.D. and Alves C.A., 2018. An overview of particulate emissions from residential biomass combustion. *Atmospheric Research* 199, 159–185.

Vossler T., Cernikovský L., Novak J., Williams R., 2016. Source apportionment with uncertainty estimates of fine particulate matter in Ostrava, Czech Republic using Positive Matrix Factorization. *Atmospheric Pollution Research* 7, 503-512.

Wais P., 2017a. A review of Weibull functions in wind sector. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 70, 1099–1107.

Wais P., 2017b. Two and three-parameter Weibull distribution in available wind power analysis. *Renewable Energy* 103, 15 – 29.

Wang J., Nakazato T., Sakanishi K., Yamada O., Tao, H., Saito I., 2004. Microwave digestion with HNO₃/H₂O₂ mixture at high temperatures for determination of trace elements in coal by ICP-OES and ICP-MS. *Analytica Chimica Acta* 514, 115–124.

Wang C., Liu X., Li D., Si J., Zhao B., Xu M., 2015. Measurement of particulate matter and trace elements from a coal-fired power plant with electrostatic precipitators equipped the low temperature economizer, *Proceedings of the Combustion Institute* 35, 2793–2800.

Wang Y., Cheng K., Wu W., Tian H., Yi P., Guorui Zhi G., Fan J., Liu S., 2017. Atmospheric emissions of typical toxic heavy metals from open burning of municipal solid waste in China. *Atmospheric Environment* 152, 6-15.

Washington R. and Todd M.C., 2005. Atmospheric controls on mineral dust emission from the Bodélé Depression, Chad: the role of the low level jet. *Geophysical Research Letters*, 32, L17701.

Wehner B., Birmili W., Gnauk T., Wiedensohler A., 2002. Particle number size distributions in a street canyon and their transformation into the urban-air background: measurements and a simple model study. *Atmospheric Environment* 36, 2215-2223.

White W.H., 2008. Chemical markers for sea salt in IMPROVE aerosol data. *Atmos. Environ.* 42, 261–274.

WHO, 2000. Air quality guidelines for Europe, World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen. Dostupno na: http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0005/74732/E71922.pdf.

WHO, 2006. Air Quality Guidelines. Global Update 2005. Particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide, World Health Organisation Regional Office for Europe, Copenhagen. Dostupno na: http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0005/78638/E90038.pdf

Winiwarter W., Bauer H., Caseiro A., Puxbaum H., 2009. Quantifying emissions of primary biological aerosol particle mass in Europe. *Atmos. Environ.* 43, 1403–1409.

Wu P.M. and Okada K., 1994. Nature of coarse nitrate particles in the atmosphere - a single, particle approach. *Atmos. Environ.* 28, 2053-2060.

Xu M., Yu D., Yao H., Liu, X., Qiao Y., 2011. Coal combustion-generated aerosols: formation and properties. *Proceedings of the Combustion Institute* 33, 1681–1697.

Yang G.P., Zhang H.H., Zhou L.M., Yang J., 2011. Temporal and spatial variations of dimethylsulfide (DMS) and dimethylsulfoniopropionate (DMSP) in the East China Sea and the Yellow Sea. *Continental Shelf Research* 31, 1325–1335.

Yang Y, Wang Y, Wen T, Li W, Zhao Y, Li L., 2009a. Elemental composition of PM_{2.5} and PM₁₀ at Mount Gongga in China during 2006. *Atmos Res.*, 93, 801–10.

Yang Y. H., Zhao N., Hao X. H., Li C. Q., 2009b. Decreasing trend of sunshine hours and related driving forces in North China. *Theoretical and Applied Climatology* 97, 91–98.

Yao H. and Naruse I., 2009. Using sorbents to control heavy metals and particulate matter emission during solid fuel combustion. *Particuology* 7, 477–482.

Yoo J.-I., Kim K.-H., Jang H.-N., Seo Y.-C., Seok K.-S., Hong J.-H., Jang M., 2002. Emission characteristics of particulate matter and heavy metals from small incinerators and boilers. *Atmos. Environ.* 36, 5057–5066.

Yuan T., Remer L.A., Pickering K.E., Yu H., 2011. Observational evidence of aerosol enhancement of lightning activity and convective invigoration. *Geophys. Res. Lett.* 38, L04701.

Zakon o zaštiti vazduha. "Službeni glasnik Republike Srbije" br. 36/2009 i 10/2013.

Zender C.S., Bian H., Newman D., 2003. Mineral dust entrainment and deposition (DEAD) model: description and 1990s dust climatology. *J. Geophys. Res.: Atmosphere* 108 (D14).

Zhang K., He P.J., Shao L.M., 2008. Fate of heavy metals during municipal solid waste incineration in Shanghai. *Journal of Hazardous Materials* 156, 365-373.

Zhang W., Zhuang G., Guo J., Xu D., Wang W., Baumgardner D., Wu Z., Yang W., 2010. Sources of aerosol as determined from elemental composition and size distributions in Beijing. *Atmospheric Research* 95, 197–209.

Zhang Z., Zhang X., Gong D., Quan W., Zhao X., Ma Z., Kim S., 2015. Evolution of surface O₃ and PM_{2.5} concentrations and their relationships with meteorological conditions over the last decade in Beijing. *Atmospheric Environment* 108, 67-75.

6. Prilozi

6.1. Prilog 1. Podaci o meteorološkim parametrima u danima uzorkovanja (48-časovne usrednjene vrednosti meteoroloških parametara)

Datum uzorkovanja	Vazdusni pritisak (mb)	Temperatura vazduha (°C)	Relativna vlažnost	Napon vodene pare (mbar)	Brzina vetra (m/s)	Insolacija (h)	Oblacnost u desetinama	Padavine (mm)
14-16.3.2012.	1010,7	8,3	62	6,7	2,7	2,4	7,5	0,0
20-22.3.2012.	1017,5	13,8	46,5	7,0	1,5	10,3	1,4	0,0
26-28.3.2012.	1009,4	11,0	35,5	4,4	2,7	10,8	1,5	0,0
1-3.4.2012.	998,5	8,5	48,5	4,9	2,8	9,0	3,3	2,8
4-6.4.2012.	994,3	19,5	54,5	11,9	2,4	9,2	6,2	0,5
7-9.4.2012.	987,6	11,0	62	8,7	2,0	3,9	8,0	6,6
13-15.4.2012.	983,1	13,6	72,5	11,2	1,7	2,6	8,3	0,8
19-21.4.2012.	984,5	13,4	68,5	10,5	1,7	7,5	7,7	5,0
26-29.4.2012.	1003,1	19,8	46,5	10,5	2,6	12,8	0,7	2,3
1-3.5.2012.	998,1	24,6	39,5	12,3	2,2	12,3	0,5	0,0
7-9.5.2012.	1001,0	17,7	63	13,0	3,4	7,4	5,7	0,7
13-15.5.2012.	1002,0	9,4	94	11,1	2,7	0,0	10,0	8,7
19-21.5.2012.	999,4	19,4	60,5	13,4	1,3	12,9	0,9	0,0
25-27.5.2012.	1000,7	16,1	75	13,6	2,5	5,2	8,2	16,9
31.5-2.6.2012.	1000,2	20,6	64	15,5	1,8	6,1	7,4	0,1
6-8.6.2012.	998,1	19,5	60	13,5	1,5	11,5	3,5	1,4
12-14.6.2012.	993,1	23,0	57	16,4	2,7	11,7	3,9	2,4
18-20.6.2012.	1002,1	28,2	43,5	16,7	3,4	13,7	0,0	0,0
24-26.6.2012.	999,3	25,7	49	16,1	2,8	12,9	2,7	0,0
30.6-2.7.2012.	999,8	31,0	37,5	16,7	2,7	13,1	0,0	0,0
3-5.7.2012.	997,6	29,4	31,5	13,3	4,0	13,0	0,0	0,0
6-8.7.2012.	996,3	29,0	46,5	18,4	1,9	11,3	2,5	6,5
10-12.7.2012.	996,7	29,8	44	18,3	1,8	12,7	2,4	0,2
13-15.7.2012.	995,6	28,9	39	14,5	2,2	12,6	0,4	0,0
19-21.7.2012.	998,1	28,8	34	13,0	2,5	13,0	0,4	0,0

Datum uzorkovanja	Vazdusni pritisak (mb)	Temperatura vazduha (°C)	Relativna vlažnost	Napon vodene pare (mbar)	Brzina vetra (m/s)	Insolacija (h)	Oblacnost u desetinama	Padavine (mm)
25-27.7.2012.	998,5	23,4	77,5	22,5	2,4	5,9	6,7	6,6
31.7-2.8.2012.	999,9	26,3	58	19,4	1,9	12,4	3,0	0,0
6-8.8.2012.	1000,8	30,5	38	16,4	2,4	12,2	0,0	0,0
12-14.8.2012.	999,9	19,8	49	11,1	1,9	11,5	3,0	0,0
24-26.8.2012.	996,1	31,8	32	14,7	2,2	11,7	0,2	0,0
30.8-1.9.2012.	999,8	26,1	32	10,5	3,2	10,3	0,7	0,0
5-7.9.2012.	1000,3	23,9	51	14,6	2,3	4,4	7,2	0,0
11-13.9.2012.	998,0	23,2	40,5	11,6	4,1	9,9	2,2	0,0
17-19.9.2012.	1000,5	21,4	56,5	14,1	3,0	5,2	4,7	0,0
23-25.9.2012.	998,3	22,5	52,5	13,9	1,8	10,4	2,7	0,0
29.9-1.10.2012.	1002,7	24,7	52,5	15,6	2,2	7,9	4,3	0,0
5-7.10.2012.	1004,4	18,6	50,5	10,6	1,9	9,9	1,7	0,0
11-13.10.2012.	998,8	12,5	81,5	11,8	1,9	3,4	7,0	2,2
17-19.10.2012.	1007,5	16,0	64,5	11,3	3,1	9,0	3,2	1,0
23-25.10.2012.	1005,7	11,6	88	11,9	0,9	3,8	5,0	0,0
29-31.10.2012.	996,1	4,0	81,5	6,7	2,7	3,7	7,0	5,9
4-6.11.2012.	992,9	15,5	65,5	11,7	3,5	4,0	6,0	0,0
10-12.11.2012.	1004,4	11,0	60,5	7,6	6,2	5,6	3,2	0,0
16-18.11.2012.	1006,5	8,3	74,5	8,3	3,2	4,8	4,8	0,7
28-30.11.2012.	985,2	13,9	60	9,6	5,3	1,7	7,8	0,7
4-6.12.2012.	989,2	3,5	75,5	5,8	2,7	3,2	8,0	3,5
10-12.12.2012.	996,2	-3,3	81,5	3,9	1,3	2,1	6,9	2,4
16-18.12.2012.	997,8	3,8	88	7,1	3,8	1,9	7,3	2,5
22-24.12.2012.	1005,8	0,6	77	4,8	2,2	1,1	8,7	0,0
9-11.1.2013.	1002,0	1,3	88,5	5,8	1,4	0,1	10,0	0,1

Datum uzorkovanja	Vazdusni pritisak (mb)	Temperatura vazduha (°C)	Relativna vlažnost	Napon vodene pare (mbar)	Brzina vetra (m/s)	Insolacija (h)	Oblacnost u desetinama	Padavine (mm)
15-17.1.2013.	990,2	6,5	80,5	7,9	2,2	0,2	9,5	2,9
21-23.1.2012.	984,6	9,5	66	8,1	3,7	1,5	8,5	0,2
25-27.1.2013.	995,9	-1,3	88	5,0	2,7	0,0	10,0	1,9
2-4.2.2013.	986,0	6,7	75	7,3	4,1	0,1	10,0	0,3
8-10.2.2013.	993,9	1,0	79	5,3	2,2	0,8	9,5	0,0
14-16.2.2013.	1002,3	4,0	88	7,2	1,8	0,0	9,9	0,1
20-22.2.2013.	999,6	2,5	85,5	6,2	2,2	0,5	9,9	0,5
26-28.2.2013.	1005,6	5,7	83	7,6	2,2	0,0	10,0	4,7
4-6.3.2013.	1009,0	6,0	52,5	4,8	3,9	9,9	1,5	0,0
10-12.3.2013.	984,9	11,1	83,5	11,1	1,4	2,5	8,0	2,8
16-18.3.2013.	1003,8	0,6	60	3,7	2,8	6,7	4,7	1,9
22-24.3.2013.	998,6	3,0	71	5,3	4,1	4,8	8,0	12,0
28-30.3.2013.	997,1	5,6	71,5	6,6	6,2	6,1	6,2	0,7
3-5.4.2013.	993,3	5,1	83	7,3	3,7	1,7	9,0	2,6
9-11.4.2013.	995,3	11,2	75,5	10,0	1,9	3,6	7,2	0,4
15-17.4.2013.	1009,3	13,5	50,5	7,6	1,5	12,3	0,3	0,0
21-23.4.2013.	999,3	18,3	49,5	10,1	2,5	10,5	4,0	0,0
27-29.4.2013.	996,2	23,9	31,5	9,2	2,7	11,8	2,5	0,0
9-11.5.2013.	999,6	20,7	44	10,6	2,8	6,9	3,9	0,0
15-17.5.2013.	993,7	19,3	54,5	11,8	2,3	10,8	4,9	0,0
21-23.5.2013.	995,6	18,1	62,5	12,5	2,5	8,4	6,8	3,5
27-29.5.2013.	995,3	17,7	48,5	9,7	2,2	9,7	5,9	2,1
2-4.6.2013.	996,1	16,1	75,5	13,5	2,1	5,1	9,2	4,7
8-10.6.2013.	997,6	21,7	71,5	18,4	1,8	9,2	3,5	1,3
14-16.6.2013.	1000,5	24,0	58,5	16,9	1,8	13,5	1,9	0,0

Datum uzorkovanja	Vazdusni pritisak (mb)	Temperatura vazduha (°C)	Relativna vlažnost	Napon vodene pare (mbar)	Brzina vetra (m/s)	Insolacija (h)	Oblacnost u desetinama	Padavine (mm)
26-28.6.2013.	1005,7	17,0	63	12,1	2,0	7,7	6,5	0,9
2-4.7.2013.	1002,0	21,7	51,5	13,2	1,4	13,5	0,2	0,0
8-10.7.2013.	1005,3	23,8	66,5	19,4	1,9	8,1	5,0	0,2
14-16.7.2013.	1002,0	22,6	54	14,7	2,7	11,1	2,4	0,0
20-22.7.2013.	1001,1	24,9	47	14,5	2,2	11,3	1,9	0,0
26-28.7.2013.	999,9	27,4	46	16,7	1,5	12,5	0,7	0,0
1-3.8.2013.	1002,5	26,9	48,5	16,5	2,0	12,8	1,0	0,0
7-9.8.2013.	999,6	31,9	33,5	15,4	2,7	12,6	0,2	0,0
13-15.8.2013.	1000,1	26,7	42,5	14,8	2,3	11,4	3,2	0,0
19-21.8.2013.	999,7	28,0	40	15,0	2,5	9,8	4,0	0,0
31.8.-2.9.2013.	1003,9	20,8	57,5	13,5	1,7	11,4	1,9	0,0
6-8.9.2013.	1002,9	19,8	45,5	10,2	1,3	11,6	0,5	0,0
12-14.9.2013.	1000,2	16,1	79	14,6	1,8	3,6	8,0	5,6
18-20.9.2013.	992,8	14,2	72,5	11,5	2,4	6,2	5,9	7,0
24-26.9.2013.	999,6	18,2	63,5	13,1	1,7	9,4	2,9	0,0
30.9.-2.10.2013.	992,5	10,9	92	12,2	3,4	0,0	10,0	17,1
6-8.10.2013.	1009,6	12,9	53	7,9	3,0	7,3	5,0	0,0
12-14.10.2013.	1005,4	18,1	72	15,0	2,3	8,4	4,7	2,7
18-20.10.2013.	1005,9	12,8	67	9,7	2,2	8,1	3,2	0,7
24-26.10.2013.	1005,8	18,9	64,5	14,0	2,5	9,0	0,7	0,0
29-31.10.2013.	1002,8	17,8	66	13,1	1,8	8,9	1,9	0,0
11-13.11.2013.	1003,2	11,5	82,5	11,4	2,7	0,9	9,0	1,6
17-19.11.2013.	1007,2	8,2	78	8,5	3,1	1,5	7,5	0,0
23-25.11.2013.	989,6	8,4	89,5	9,9	3,8	1,3	8,2	1,3
5-7.12.2013.	1004,0	0,4	89,5	5,6	1,9	0,0	6,5	0,1
24-26.12.2013.	1002,4	8,1	55	5,9	4,1	7,4	0,2	0,0

6.2. Prilog 2. Rezultati dobijeni primenom metoda za procenu greške PMF modela pojedinačno za svaki ispitivani opseg veličina čestica i svaki ispitivani broj faktora

2.1.1. Rezultati BS-DISP, DISP i BS Mapping dijagnostike za frakciju PM_{0,27-0,53} (za 3 faktora)

BS-DISP Diagnostics:

# of Cases Accepted:	98		
% of Cases Accepted:	98%		
Largest Decrease in Q:	-24,71		
%dQ:	-0,40		
# of Decreases in Q:	2		
# of Swaps in Best Fit:	0		
# of Swaps in DISP:	0		
Swaps by Factor:	0	0	0

DISP Diagnostics:

Error Code:	0		
Largest Decrease in Q:	-0,02		
%dQ:	-0,0003		
Swaps by Factor:	0	0	0

BS Mapping:

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Unmapped
Boot Factor 1	99	1	0	0
Boot Factor 2	0	79	0	21
Boot Factor 3	0	0	100	0

2.1.2. Rezultati BS-DISP, DISP i BS Mapping dijagnostike za frakciju $PM_{0,27-0,53}$ (za 4 faktora)

BS-DISP Diagnostics:					
# of Cases Accepted:	100				
% of Cases Accepted:	100%				
Largest Decrease in Q:	-3,93				
%dQ:	-0,10				
# of Decreases in Q:	0				
# of Swaps in Best Fit:	0				
# of Swaps in DISP:	0				
Swaps by Factor:	0	0	0	0	0

DISP Diagnostics:					
Error Code:	0				
Largest Decrease in Q:	0				
%dQ:	0				
Swaps by Factor:	0	0	0	0	0

BS Mapping:					
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Unmapped
Boot Factor 1	100	0	0	0	0
Boot Factor 2	0	100	0	0	0
Boot Factor 3	0	0	99	0	1
Boot Factor 4	0	0	0	100	0

2.1.3. Rezultati BS-DISP, DISP i BS Mapping dijagnostike za frakciju PM_{0,27-0,53} (za 5 faktora)

BS-DISP Diagnostics:					
# of Cases Accepted:	90				
% of Cases Accepted:	90%				
Largest Decrease in Q:	-70,02				
%dQ:	-2,37				
# of Decreases in Q:	9				
# of Swaps in Best Fit:	1				
# of Swaps in DISP:	0				
Swaps by Factor:	1	0	0	0	1

DISP Diagnostics:					
Error Code:	0				
Largest Decrease in Q:	0				
%dQ:	0				
Swaps by Factor:	0	0	0	0	0

BS Mapping:						
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Unmapped
Boot Factor 1	100	0	0	0	0	0
Boot Factor 2	0	100	0	0	0	0
Boot Factor 3	0	0	99	0	0	1
Boot Factor 4	0	0	3	97	0	0
Boot Factor 5	1	0	8	16	23	52

2.1.4. Rezultati BS-DISP, DISP i BS Mapping dijagnostike za frakciju PM_{0,27-0,53} (za 6 faktora)

BS-DISP Diagnostics:

# of Cases Accepted:	77						
% of Cases Accepted:	77%						
Largest Decrease in Q:	-37,30						
%dQ:	-1,79						
# of Decreases in Q:	10						
# of Swaps in Best Fit:	10						
# of Swaps in DISP:	3						
Swaps by Factor:	7	10	1	0	0	2	

DISP Diagnostics:

Error Code:	0						
Largest Decrease in Q:	0						
%dQ:	0						
Swaps by Factor:	0	0	0	0	0	0	0

BS Mapping:

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Unmapped
Boot Factor 1	79	0	1	12	0	2	6
Boot Factor 2	0	69	2	18	6	0	5
Boot Factor 3	0	0	100	0	0	0	0
Boot Factor 4	0	0	0	100	0	0	0
Boot Factor 5	0	0	0	0	100	0	0
Boot Factor 6	0	0	1	1	0	98	0

2.2.1. Rezultati BS-DISP, DISP i BS Mapping dijagnostike za frakciju PM_{0,53-1,06} (za 3 faktora)

BS-DISP Diagnostics:

# of Cases Accepted:	95		
% of Cases Accepted:	95%		
Largest Decrease in Q:	-139,42		
%dQ:	-2,10		
# of Decreases in Q:	5		
# of Swaps in Best Fit:	0		
# of Swaps in DISP:	0		
Swaps by Factor:	0	0	0

DISP Diagnostics:

Error Code:	0		
Largest Decrease in Q:	0		
%dQ:	0		
Swaps by Factor:	0	0	0

BS Mapping:

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Unmapped
Boot Factor 1	100	0	0	0
Boot Factor 2	0	100	0	0
Boot Factor 3	17	12	71	0

2.2.2. Rezultati BS-DISP, DISP i BS Mapping dijagnostike za frakciju PM_{0,53-1,06} (za 4 faktora)

BS-DISP Diagnostics:

# of Cases Accepted:	93			
% of Cases Accepted:	93%			
Largest Decrease in Q:	-37,84			
%dQ:	-0,82			
# of Decreases in Q:	4			
# of Swaps in Best Fit:	2			
# of Swaps in DISP:	1			
Swaps by Factor:	0	3	2	1

DISP Diagnostics:

Error Code:	0			
Largest Decrease in Q:	-1,28			
%dQ:	-0,03			
Swaps by Factor:	0	0	0	0

BS Mapping:

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Unmapped
Boot Factor 1	79	0	0	18	3
Boot Factor 2	0	87	0	10	3
Boot Factor 3	1	0	97	2	0
Boot Factor 4	0	0	0	100	0

2.2.3. Rezultati BS-DISP, DISP i BS Mapping dijagnostike za frakciju PM_{0,53-1,06} (za 5 faktora)

BS-DISP Diagnostics:

# of Cases Accepted:	77				
% of Cases Accepted:	77%				
Largest Decrease in Q:	-66,39				
%dQ:	-2,21				
# of Decreases in Q:	9				
# of Swaps in Best Fit:	8				
# of Swaps in DISP:	6				
Swaps by Factor:	0	2	10	0	10

DISP Diagnostics:

Error Code:	0				
Largest Decrease in Q:	0				
%dQ:	0				
Swaps by Factor:	0	0	0	0	0

BS Mapping:

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Unmapped
Boot Factor 1	100	0	0	0	0	0
Boot Factor 2	0	96	0	0	0	4
Boot Factor 3	0	0	46	49	0	5
Boot Factor 4	0	0	0	100	0	0
Boot Factor 5	0	0	0	1	98	1

2.2.4. Rezultati BS-DISP, DISP i BS Mapping dijagnostike za frakciju PM_{0,53-1,06} (za 6 faktora)

BS-DISP Diagnostics:							
# of Cases Accepted:	80						
% of Cases Accepted:	80%						
Largest Decrease in Q:	-93,22						
%dQ:	-4,37						
# of Decreases in Q:	4						
# of Swaps in Best Fit:	14						
# of Swaps in DISP:	2						
Swaps by Factor:	4	14	0	14	0	0	

DISP Diagnostics:							
Error Code:	0						
Largest Decrease in Q:	0						
%dQ:	0						
Swaps by Factor:	0	0	0	0	0	0	0

BS Mapping:							
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Unmapped
Boot Factor 1	100	0	0	0	0	0	0
Boot Factor 2	0	91	0	0	0	1	8
Boot Factor 3	0	0	100	0	0	0	0
Boot Factor 4	0	0	40	55	0	0	5
Boot Factor 5	0	0	0	0	89	0	11
Boot Factor 6	0	0	0	0	0	100	0

2.3.1. Rezultati BS-DISP, DISP i BS Mapping dijagnostike za frakciju PM_{1,06-2,09} (za 3 faktora)

BS-DISP Diagnostics:

# of Cases Accepted:	99		
% of Cases Accepted:	99%		
Largest Decrease in Q:	-23,28		
%dQ:	-0,24		
# of Decreases in Q:	1		
# of Swaps in Best Fit:	0		
# of Swaps in DISP:	0		
Swaps by Factor:	0	0	0

DISP Diagnostics:

Error Code:	0		
Largest Decrease in Q:	0		
%dQ:	0		
Swaps by Factor:	0	0	0

BS Mapping:

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Unmapped
Boot Factor 1	100	0	0	0
Boot Factor 2	21	75	0	4
Boot Factor 3	10	1	84	5

2.3.2. Rezultati BS-DISP, DISP i BS Mapping dijagnostike za frakciju PM_{1,06-2,09} (za 4 faktora)

BS-DISP Diagnostics:

# of Cases Accepted:	95			
% of Cases Accepted:	95%			
Largest Decrease in Q:	-47,53			
%dQ:	-0,68			
# of Decreases in Q:	5			
# of Swaps in Best Fit:	0			
# of Swaps in DISP:	0			
Swaps by Factor:	0	0	0	0

DISP Diagnostics:

Error Code:	0			
Largest Decrease in Q:	-2,43			
%dQ:	-0,035			
Swaps by Factor:	0	0	0	0

BS Mapping:

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Unmapped
Boot Factor 1	100	0	0	0	0
Boot Factor 2	0	98	2	0	0
Boot Factor 3	0	0	99	0	1
Boot Factor 4	0	0	14	68	18

2.3.3. Rezultati BS-DISP, DISP i BS Mapping dijagnostike za frakciju PM_{1,06-2,09} (za 5 faktora)

BS-DISP Diagnostics:						
# of Cases Accepted:	93					
% of Cases Accepted:	93%					
Largest Decrease in Q:	-28,52					
%dQ:	-0,56					
# of Decreases in Q:	7					
# of Swaps in Best Fit:	0					
# of Swaps in DISP:	0					
Swaps by Factor:	0	0	0	0	0	0

DISP Diagnostics:						
Error Code:	0					
Largest Decrease in Q:	0					
%dQ:	0					
Swaps by Factor:	0	0	0	0	0	0

BS Mapping:						
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Unmapped
Boot Factor 1	97	0	0	0	0	3
Boot Factor 2	0	99	0	0	0	1
Boot Factor 3	0	0	83	0	1	16
Boot Factor 4	0	0	0	100	0	0
Boot Factor 5	0	0	0	0	94	6

2.3.4. Rezultati BS-DISP, DISP i BS Mapping dijagnostike za frakciju PM_{1,06-2,09} (za 6 faktora)

BS-DISP Diagnostics:

# of Cases Accepted:	92						
% of Cases Accepted:	92%						
Largest Decrease in Q:	-33,72						
%dQ:	-0,93						
# of Decreases in Q:	5						
# of Swaps in Best Fit:	2						
# of Swaps in DISP:	1						
Swaps by Factor:	0	0	0	0	2	2	

DISP Diagnostics:

Error Code:	0						
Largest Decrease in Q:	0						
%dQ:	0						
Swaps by Factor:	0	0	0	0	0	0	0

BS Mapping:

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Unmapped
Boot Factor 1	100	0	0	0	0	0	0
Boot Factor 2	0	100	0	0	0	0	0
Boot Factor 3	0	0	98	2	0	0	0
Boot Factor 4	0	0	0	100	0	0	0
Boot Factor 5	0	0	0	0	98	0	2
Boot Factor 6	0	0	0	0	0	92	8

2.4.1. Rezultati BS-DISP, DISP i BS Mapping dijagnostike za frakciju PM_{2,09-4,11} (za 3 faktora)

BS-DISP Diagnostics:				
# of Cases Accepted:		89		
% of Cases Accepted:		89%		
Largest Decrease in Q:		-20,89		
%dQ:		-0,24		
# of Decreases in Q:		10		
# of Swaps in Best Fit:		1		
# of Swaps in DISP:		0		
Swaps by Factor:		1	1	0

DISP Diagnostics:				
Error Code:		0		
Largest Decrease in Q:		-2,63		
%dQ:		-0,03		
Swaps by Factor:		0	0	0

BS Mapping:				
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Unmapped
Boot Factor 1	85	11	1	3
Boot Factor 2	0	97	1	2
Boot Factor 3	0	1	99	0

2.4.2. Rezultati BS-DISP, DISP i BS Mapping dijagnostike za frakciju PM_{2,09-4,11} (za 4 faktora)

BS-DISP Diagnostics:					
# of Cases Accepted:	93				
% of Cases Accepted:	93%				
Largest Decrease in Q:	-53,80				
%dQ:	-0,81				
# of Decreases in Q:	6				
# of Swaps in Best Fit:	0				
# of Swaps in DISP:	1				
Swaps by Factor:	0	0	0	0	0

DISP Diagnostics:					
Error Code:	0				
Largest Decrease in Q:	0				
%dQ:	0				
Swaps by Factor:	0	0	0	0	0

BS Mapping:					
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Unmapped
Boot Factor 1	100	0	0	0	0
Boot Factor 2	0	93	0	0	7
Boot Factor 3	5	0	90	0	5
Boot Factor 4	3	0	5	85	7

2.4.3. Rezultati BS-DISP, DISP i BS Mapping dijagnostike za frakciju PM_{2,09-4,11} (za 5 faktora)

BS-DISP Diagnostics:						
# of Cases Accepted:	77					
% of Cases Accepted:	77%					
Largest Decrease in Q:	-71,73					
%dQ:	-1,40					
# of Decreases in Q:	7					
# of Swaps in Best Fit:	12					
# of Swaps in DISP:	4					
Swaps by Factor:	11	0	2	10	5	

DISP Diagnostics:						
Error Code:	0					
Largest Decrease in Q:	-1,3609999					
%dQ:	-0,0266428					
Swaps by Factor:	0	0	0	0	0	0

BS Mapping:						
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Unmapped
Boot Factor 1	66	31	1	0	0	2
Boot Factor 2	0	100	0	0	0	0
Boot Factor 3	0	0	100	0	0	0
Boot Factor 4	0	1	0	95	1	3
Boot Factor 5	0	5	0	0	94	1

2.4.4. Rezultati BS-DISP, DISP i BS Mapping dijagnostike za frakciju PM_{2,09-4,11} (za 6 faktora)

BS-DISP Diagnostics:

# of Cases Accepted:	73						
% of Cases Accepted:	73%						
Largest Decrease in Q:	-27,77						
%dQ:	-0,72						
# of Decreases in Q:	2						
# of Swaps in Best Fit:	15						
# of Swaps in DISP:	10						
Swaps by Factor:	2	10	10	1	7	9	

DISP Diagnostics:

Error Code:	0						
Largest Decrease in Q:	-0,51						
%dQ:	-0,01						
Swaps by Factor:	0	0	0	0	0	0	0

BS Mapping:

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Unmapped
Boot Factor 1	100	0	0	0	0	0	0
Boot Factor 2	4	83	3	2	0	0	8
Boot Factor 3	0	0	100	0	0	0	0
Boot Factor 4	1	0	0	99	0	0	0
Boot Factor 5	0	0	0	0	99	0	1
Boot Factor 6	0	0	0	0	0	100	0

2.5.1. Rezultati BS-DISP, DISP i BS Mapping dijagnostike za frakciju PM_{4,11-8,11} (za 3 faktora)

BS-DISP Diagnostics:				
# of Cases Accepted:	90			
% of Cases Accepted:	90%			
Largest Decrease in Q:	-72,86			
%dQ:	-1,03			
# of Decreases in Q:	10			
# of Swaps in Best Fit:	0			
# of Swaps in DISP:	0			
Swaps by Factor:	0	0	0	0

DISP Diagnostics:				
Error Code:	0			
Largest Decrease in Q:	0			
%dQ:	0			
Swaps by Factor:	0	0	0	0

BS Mapping:				
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Unmapped
Boot Factor 1	93	2	1	4
Boot Factor 2	0	97	0	3
Boot Factor 3	0	0	100	0

2.5.2. Rezultati BS-DISP, DISP i BS Mapping dijagnostike za frakciju PM_{4,11-8,11} (za 4 faktora)

BS-DISP Diagnostics:

# of Cases Accepted:	92			
% of Cases Accepted:	92%			
Largest Decrease in Q:	-51,93			
%dQ:	-1,02			
# of Decreases in Q:	7			
# of Swaps in Best Fit:	0			
# of Swaps in DISP:	1			
Swaps by Factor:	0	1	0	1

DISP Diagnostics:

Error Code:	0			
Largest Decrease in Q:	-1,04			
%dQ:	-0,02			
Swaps by Factor:	0	0	0	0

BS Mapping:

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Unmapped
Boot Factor 1	100	0	0	0	0
Boot Factor 2	8	89	1	1	1
Boot Factor 3	0	0	98	2	0
Boot Factor 4	0	0	0	100	0

2.5.3. Rezultati BS-DISP, DISP i BS Mapping dijagnostike za frakciju PM_{4,11-8,11} (za 5 faktora)

BS-DISP Diagnostics:						
# of Cases Accepted:	91					
% of Cases Accepted:	91%					
Largest Decrease in Q:	-32,44					
%dQ:	-0,82					
# of Decreases in Q:	7					
# of Swaps in Best Fit:	1					
# of Swaps in DISP:	1					
Swaps by Factor:	0	0	2	0	2	

DISP Diagnostics:						
Error Code:	0					
Largest Decrease in Q:	-12,00					
%dQ:	-0,30					
Swaps by Factor:	0	0	0	0	0	0

BS Mapping:						
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Unmapped
Boot Factor 1	100	0	0	0	0	0
Boot Factor 2	0	100	0	0	0	0
Boot Factor 3	5	0	89	5	1	0
Boot Factor 4	3	0	0	97	0	0
Boot Factor 5	0	1	0	1	98	0

2.5.4. Rezultati BS-DISP, DISP i BS Mapping dijagnostike za frakciju PM_{4,11-8,11} (za 6 faktora)

BS-DISP Diagnostics:

# of Cases Accepted:	82					
% of Cases Accepted:	82%					
Largest Decrease in Q:	-16,10					
%dQ:	-0,54					
# of Decreases in Q:	1					
# of Swaps in Best Fit:	4					
# of Swaps in DISP:	13					
Swaps by Factor:	3	7	5	2	0	3

DISP Diagnostics:

Error Code:	0					
Largest Decrease in Q:	0					
%dQ:	0					
Swaps by Factor:	0	0	0	0	0	0

BS Mapping:

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Unmapped
Boot Factor 1	99	0	0	0	1	0	0
Boot Factor 2	1	79	1	4	11	0	4
Boot Factor 3	0	0	93	0	5	0	2
Boot Factor 4	0	0	0	97	2	1	0
Boot Factor 5	0	0	0	0	100	0	0
Boot Factor 6	1	0	0	0	0	99	0

2.6.1. Rezultati BS-DISP, DISP i BS Mapping dijagnostike za frakciju PM_{8,11-16} (za 3 faktora)

BS-DISP Diagnostics:			
# of Cases Accepted:	98		
% of Cases Accepted:	98%		
Largest Decrease in Q:	-23,13		
%dQ:	-0,34		
# of Decreases in Q:	1		
# of Swaps in Best Fit:	1		
# of Swaps in DISP:	0		
Swaps by Factor:	1	1	0

DISP Diagnostics:			
Error Code:	0		
Largest Decrease in Q:	0		
%dQ:	0		
Swaps by Factor:	0	0	0

BS Mapping:				
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Unmapped
Boot Factor 1	52	1	0	47
Boot Factor 2	0	96	2	2
Boot Factor 3	0	0	100	0

2.6.2. Rezultati BS-DISP, DISP i BS Mapping dijagnostike za frakciju PM_{8,11-16} (za 4 faktora)

BS-DISP Diagnostics:					
# of Cases Accepted:	92				
% of Cases Accepted:	92%				
Largest Decrease in Q:	-52,07				
%dQ:	-1,02				
# of Decreases in Q:	7				
# of Swaps in Best Fit:	1				
# of Swaps in DISP:	0				
Swaps by Factor:	1	1	0	0	

DISP Diagnostics:					
Error Code:	0				
Largest Decrease in Q:	0				
%dQ:	0				
Swaps by Factor:	0	0	0	0	0

BS Mapping:					
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Unmapped
Boot Factor 1	92	1	4	0	3
Boot Factor 2	0	100	0	0	0
Boot Factor 3	0	0	100	0	0
Boot Factor 4	0	0	0	99	1

2.6.3. Rezultati BS-DISP, DISP i BS Mapping dijagnostike za frakciju PM_{8,11-16} (za 5 faktora)

BS-DISP Diagnostics:						
# of Cases Accepted:	37					
% of Cases Accepted:	37%					
Largest Decrease in Q:	-37,19					
%dQ:	-0,89					
# of Decreases in Q:	8					
# of Swaps in Best Fit:	36					
# of Swaps in DISP:	19					
Swaps by Factor:	35	3	1	16	29	

DISP Diagnostics:						
Error Code:	0					
Largest Decrease in Q:	-0,008					
%dQ:	-0,0002					
Swaps by Factor:	0	0	0	0	0	0

BS Mapping:						
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Unmapped
Boot Factor 1	96	0	0	4	0	0
Boot Factor 2	0	89	1	5	0	5
Boot Factor 3	2	3	75	6	2	12
Boot Factor 4	0	0	0	100	0	0
Boot Factor 5	1	0	1	0	98	0

2.6.4. Rezultati BS-DISP, DISP i BS Mapping dijagnostike za frakciju PM_{8,11-16} (za 6 faktora)

BS-DISP Diagnostics:							
# of Cases Accepted:	21						
% of Cases Accepted:	21%						
Largest Decrease in Q:	-40,26						
%dQ:	-1,21						
# of Decreases in Q:	1						
# of Swaps in Best Fit:	62						
# of Swaps in DISP:	16						
Swaps by Factor:	47	5	42	1	49	28	

DISP Diagnostics:							
Error Code:	0						
Largest Decrease in Q:	0						
%dQ:	0						
Swaps by Factor:	0	0	0	0	0	0	0

BS Mapping:							
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Unmapped
Boot Factor 1	100	0	0	0	0	0	0
Boot Factor 2	3	90	0	1	1	0	5
Boot Factor 3	0	0	99	0	0	0	1
Boot Factor 4	14	3	3	64	3	0	13
Boot Factor 5	0	0	0	0	100	0	0
Boot Factor 6	2	3	1	0	4	55	35

Biografija autora

Jelena Đuričić-Milanković rođena je 25. septembra 1980. godine u Šapcu, gde je završila osnovnu školu i gimnaziju. Hemijski fakultet Univerziteta u Beogradu upisala je školske 1999/2000. godine, na smeru Diplomirani hemičar. Diplomirala je 2006. godine, na Katedri za primenjenu hemiju, sa prosečnom ocenom 8,67 i odbranjenim diplomskim radom na temu „Sadržaj i poreklo glavnih jonskih vrsta u aerosolu granične oblasti (morski-kontinentalni) u zimskom periodu” sa ocenom 10. Master akademske studije, na studijskom programu Hemija, Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu završila je 2011. godine sa prosečnom ocenom 9,75 i odbranjenim master radom pod nazivom „Primena mikrotalasne digestije carskom vodom i BCR postupka pomoću mikrotalasa u cilju određivanja koncentracije žive u uzorcima sedimenata i muljeva (industrijska zona i okolina Pančeva)” sa ocenom 10.

Od 2007. do 2008. godine bila je zaposlena u osnovnoj školi kao profesor hemije. Od 2008. do 2011. godine bila je zaposlena na radnom mestu stručni saradnik za nastavne predmete: Hemija i Zaštita životne sredine, a 2011. godine je izabrana u zvanje asistenta za užu naučnu oblast: Zaštita životne sredine, na Visokoj medicinskoj i poslovno-tehnološkoj školi strukovnih studija u Šapcu, gde i danas radi.

Doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu studijski program Inženjerstvo zaštite životne sredine, upisala je školske 2009/2010. godine. Položila je sve ispite predviđene studijskim planom i programom sa prosečnom ocenom 9,73. Školske 2013/2014. i 2014/2015. imala je status mirovanja prava i obaveza radi održavanja trudnoće i nege deteta do godinu dana starosti.

Koautor je 4 rada objavljena u časopisima međunarodnog značaja i 11 naučnih saopštenja u zbornicima radova sa međunarodnih i nacionalnih skupova.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Јелена Ђуричић-Миланковић

број индекса 4017/2009

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Физичко-хемијске карактеристике субурбаног атмосферског аеросола и процена доприноса извора емисија применом рецептор модела

- 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, 17. 5. 2019.

Јелена Ђуричић-Миланковић

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Јелена Ђуричић-Миланковић

Број индекса 4017/2009

Студијски програм Инжењерство заштите животне средине

Наслов рада Физичко-хемијске карактеристике субурбаног атмосферског аеросола и процена доприноса извора емисија применом рецептор модела

Ментор др Душан Антоновић, редовни професор

Ментор др Драгана Ђорђевић, научни саветник

Потписани/а Јелена Ђуричић-Миланковић

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

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

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

Потпис докторанда

У Београду, 17.5.2019.

Јелена Ђуричић-Миланковић

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Физичко-хемијске карактеристике субурбаног атмосферског аеросола и процена доприноса извора емисија применом рецептор модела

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, 17.5.2019.

Јелена Ђуринић-Миланковић

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.