

UNIVERZITET U BEOGRADU
HEMIJSKI FAKULTET

Maja V. Jovanović

**HEMIJSKI SASTAV I OKSIDATIVNI
POTENCIJAL RESPIRABILNIH ČESTICA U
URBANOJ SREDINI I U INDUSTRIJSKOM
OKRUŽENJU**

doktorska disertacija

Beograd, 2020.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF CHEMISTRY

Maja V. Jovanović

**CHEMICAL CONTENT AND OXIDATIVE
POTENTIAL OF RESPIRABLE PARTICULATE
MATTER IN URBAN AND IN INDUSTRIAL
ENVIRONMENTS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2020.

MENTORI:

Dr Dragan Manojlović, redovni profesor

Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 12-16, 11000 Beograd, Srbija

Dr Milena Jovašević-Stojanović, naučni savetnik

Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Mike Petrovića Alasa 12-14, 11001 Beograd, Srbija

ČLANOVI KOMISIJE:

Dr Goran Roglić, redovni profesor

Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 12-16, 11000 Beograd, Srbija

Dr Renata Kovačević, naučni saradnik

Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, Zeleni Bulevar 35, 19210 Bor, Srbija

Datum odbrane:

Zahvalnica

Veliku zahvalnost dugujem svojim mentorima dr Mileni Jovašević-Stojanović i dr Draganu Manojloviću na neizmernoj pomoći, korisnim sugestijama i velikoj podršci koju su mi pružili prilikom izrade ove doktorske disertacije.

Ovom prilikom iskazujem posebnu zahvalnost dr Svetlani Stevanović na prenesenom znanju, korisnim savetima i dragocenom iskustvu koji su mi pomogli u realizaciji i pisanju ove doktorske disertacije.

Veliku zahvalnost dugujem kolegini, Mr Jasmini Savić pre svega na prenesenom znanju, dragocenom iskustvu, pomoći, korisnim sugestijama i ogromnoj podršci u realizaciji eksperimentalnog dela ove disertacije.

Dr Viši Tasiću zahvaljujem se na pomoći i podršci bez koje realizacija kampanja merenja u Boru ne bi bila moguća.

Dr Renati Kovačević i dr Žaklini Todorović se zahvaljujem na pomoći u realizaciji eksperimentalnog dela ove disertacije.

Dragoj drugarici i kolegini, dr Andreji Leskovic se zahvaljujem na velikoj pomoći, podršci i doprinosu da ova disertacija dobije završnu formu.

Na kraju, zahvaljujem se svim kolegama i dragim prijateljima koji su na direktan ili indirektan način doprineli u realizaciji ove doktorske disertacije.

Hemijski sastav i oksidativni potencijal respirabilnih čestica u urbanoj sredini i u industrijskom okruženju

Sažetak

U ovoj disertaciji ispitan je hemijski sastav i oksidativni potencijal (OP) dve frakcije respirabilnih čestica ($PM_{2.5}$ i PM_{10}), u različitim sredinama. Za utvrđivanje sezonskih promena, prvo istraživanje sprovedeno je u urbanoj (UB) i urbano-industrijskoj (UI) sredini tokom leta i zime. Kako bi se ispitale promene OP-a tokom dana, drugo istraživanje sprovedeno je u urbanoj sredini pod uticajem saobraćaja. Rezultati prvog istraživanja ukazuju da su prosečne koncentracije obe ispitivane frakcije čestica, u UB i UI, bile vrlo slične tokom leta. Tokom zime, u UB koncentracije $PM_{2.5}$ bile su tri puta više, a PM_{10} dvostruko više u odnosu na koncentracije izmerene u UI. U obe ispitivane sredine, tokom obe sezone, $PM_{2.5}/PM_{10}$ odnos bio je visok, što ukazuje na značajan udeo finih čestica u gruboj frakciji, koje prvenstveno imaju antropogeno poreklo. Dominantnu vrstu u obe frakcije čestica, kao i u obe ispitivane sredine, činila je organska materija, čiji je procenat varirao u zavisnosti od godišnjeg doba. Prosečni OC/EC odnosi, kao i koncentracije WSOC-a, u obe frakcije čestica, bili su značajno viši tokom zimskog perioda u UB, što je posledica prisustva velike količine sekundarnih organskih aerosola. Prosečne koncentracije jonskih vrsta i 22 kvantifikovana elementa, tokom obe sezone, bile su više u UI. Primenom DTT i DCFH eseja, u obe ispitivane sredine, više vrednosti OP-a utvrđene su za $PM_{2.5}$, a primenjeni eseji pokazali su suprotne trendove. U obe ispitivane sredine, primenom DTT eseja, OP vrednosti bile su više tokom letnjeg perioda, dok su DCFH esejom više vrednosti utvrđene tokom zime. U drugom istraživanju, najveća količina ROS-ova izmerena je oko 14 h, što može biti posledica maksimalne količine saobraćaja ili velikog doprinosa SOA. Umerena, statistički značajna korelacija utvrđena je između BPEAnit i DCFH eseja, što ukazuje na veću toksičnost koja potiče od organskih vrsta prisutnih u vazduhu. Kombinovanjem rezultata više eseja preciznije je utvrđen kvalitet vazduha u različitim sredinama, što predstavlja osnovu za detekciju konkretnih izvora zagađenja.

Ključne reči: respirabilne čestice, oksidativni potencijal, ugljenične čestice, aerozagađenje

Naučna oblast: Hemija

Uža naučna oblast: Analitička hemija

UDK broj:

UDK broj:

Chemical content and oxidative potential of respirable particulate matter in urban and in industrial environments

Summary

In this dissertation, the chemical content and oxidative potential (OP) of two fractions of respirable particles ($PM_{2.5}$ and PM_{10}) were examined in different environments. The first study was conducted in urban (UB) and urban-industrial (UI) environments during summer and winter to determine the seasonal changes. The second study was conducted in an urban environment influenced by the traffic to examine the differences in OP during the day. The results of the first study indicate that the average concentrations of both analyzed particle fractions, in UB and UI, were very similar during the summer. During the winter, $PM_{2.5}$ levels in UB were three times higher and PM_{10} twice as high as in UI level. In both examined environments, during both seasons, the $PM_{2.5}/PM_{10}$ ratio was high, which indicates a significant contribution of fine particles in the coarse fraction, which are primarily of anthropogenic origin. In both examined environments, the dominant particle fraction was the organic matter, the percentage of which varied depending on the season. Average OC/EC ratios, as well as WSOC concentrations, in both particle fractions, were significantly higher during the winter period in UB, due to the presence of a large amount of secondary organic aerosols. The average concentrations of ion species and 22 quantified elements, during both seasons, were higher in the UI. Using DTT and DCFH assays, in both examined environments, higher OP values were determined for $PM_{2.5}$, and the applied assays showed opposite trends. In both urban environments, using DTT assays, OP values were higher during the summer period, while DCFH assays were higher values determined during the winter. In another study, the largest amount of ROS was measured around 2 p.m., which may be due to maximum traffic or a significant contribution from SOA. A moderate, statistically significant correlation was found between BPEAnit and DCFH assays, indicating higher toxicity derived from organic species present in the air. By combining the results of several essays, the air quality in different environments was more precisely determined, which is the basis for the detection of specific sources of pollution.

Key words: Respirable particulate matter, oxidative potential, carbonaceous species, air pollution

Scientific field: Chemistry

Specific scientific field: Analytical chemistry

UDK number:

UDK number:

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPŠTI DEO.....	3
2.1. Atmosferski aerosoli.....	3
2.1.1. Čestice prisutne u vazduhu.....	3
2.1.2. Uticaj aerosola na klimu i zdravlje ljudi	6
2.2. Hemijski sastav čestica	8
2.2.1. Organski aerosoli	10
2.2.1.1. Ugljenične čestice	10
2.2.2. Jonske vrste	12
2.2.3. Elementi sadržani u česticama	13
2.3. Slobodni radikali	14
2.3.1. Nećelijska merenja slobodnih radikala	16
2.3.1.1. Elektronska paramagnetna rezonancija	16
2.3.1.2. Ditiotreitolni esej	16
2.3.1.3. Esaj sa askorbinskom kiselinom	17
2.3.1.4. Esaj sa para-hidroksifenil acetatnom kiselinom	18
2.3.1.5. Esaj sa dihidrorodaminom.....	18
2.3.1.6. Dihlorofluorescein-diacetatni esej	19
2.3.1.7. Profluorescentni nitroksidni esej	20
2.3.2. <i>In vitro</i> i <i>in vivo</i> ispitivanja	21
3. METODOLOGIJA ISTRAŽIVANJA	22
3.1. Prostorni i vremenski okvir uzorkovanja.....	22
3.1.1. Merna mesta	22
3.1.2. Vremenski okvir uzorkovanja	23
3.2. Gravimetrijsko određivanje mase respirabilnih čestica	24
3.3. Ekstrakcija uzoraka i priprema za dalje analize	24
3.4. Određivanje masene koncentracije ugljeničnih čestica	24
3.4.1. Određivanje organskog, elementarnog i totalnog ugljenika	24
3.4.2. Određivanje organskog ugljenika rastvornog u vodi.....	26
3.5. Hemijska analiza jonskih vrsta	27
3.6. Hemijska analiza elemenata.....	27
3.7. Određivanje oksidativnog potencijala respirabilnih čestica	28
3.7.1. Postupak primene DTT eseja	28
3.7.2. Postupak primene DCFH eseja.....	28

3.7.3. Postupak primene BPEAnit eseja	29
3.8. Statistička obrada podataka.....	30
4. REZULTATI I DISKUSIJA	31
4.1. Sezonske kampanje merenja u urbanoj i urbano-industrijskoj sredini.....	31
4.1.1. Koncentracije PM _{2.5} i PM ₁₀ tokom različitih sezona	31
4.1.2. Glavne hemijske komponente u PM _{2.5} i PM ₁₀	32
4.1.3. Analiza ugljeničnih čestica u PM _{2.5} i PM ₁₀	35
4.1.4. Analiza organskog ugljenika rastvornog u vodi u PM _{2.5} i PM ₁₀	40
4.1.5. Analiza jonskih vrsta u PM _{2.5} i PM ₁₀	43
4.1.6. Analiza hemijskih elemenata u PM _{2.5} i PM ₁₀	45
4.1.7. Analiza faktora obogaćenja za PM _{2.5} i PM ₁₀	47
4.1.8. Analiza oksidativnog potencijala PM _{2.5} i PM ₁₀ primenom DTT eseja	50
4.1.9. Analiza oksidativnog potencijala PM _{2.5} i PM ₁₀ primenom DCFH eseja	54
4.1.10. Potencijalni uticaj regionalnog transporta.....	59
4.1.11. Izvori zagađenja.....	61
4.2. Dnevne promene oksidativnog potencijala u urbanoj sredini	65
4.2.1. Analiza ugljeničnih čestica u PM _{2.5} i PM ₁₀	65
4.2.2. Analiza oksidativnog potencijala PM _{2.5} i PM ₁₀ i korelacija sa ugljeničnim česticama ...	67
4.2.3. Dnevni profil oksidativnog potencijala izmeren pomoću BPEAnit eseja	72
4.2.4. Poređenje BPEAnit eseja sa DTT i DCFH esejima.....	73
5. ZAKLJUČAK	76
6. LITERATURA.....	79
7. PRILOG	103

Skraćenice

RPM – respirabilne čestice (Respirable particulate matter)	ROS – reaktivne kiseonične vrste (Reactive oxygen species)
PM_{2.5} – čestice u vazduhu prečnika manjeg od 2.5 μm (Particulate matter with diameter lower than 2.5 μm)	RNS – reaktivne azotove vrste (Reactive nitrogen species)
PM₁₀ – čestice u vazduhu prečnika manjeg od 10 μm (Particulate matter with diameter lower than 10 μm)	OP – oksidativni potencijal (Oxidative potential)
BC – crni ugljenik (Black carbon)	EPR – elektronska paramagnetna rezonancija
OC – organski ugljenik (Organic carbon)	DTT – ditioneitol
EC – elementarni ugljenik (Elemental carbon)	DTNB – 5,5'-ditiobis-2-nitrobenzoeva kiselina
TC – totalni ugljenik (Total carbon)	TNB – 5-merkaptio-2-nitrobenzoeva kiselina
WSOC – organski ugljenik rastvoran u vodi (Water-soluble organic carbon)	AA – askorbinska kiselina
SOC – sekundarni organski ugljenik (Secondary organic carbon)	POHPAA – para-hidroksifenilacetatna kiselina
POC – primarni organski ugljenik (Primary organic carbon)	HRP – peroksidaza iz korena rena (Horseradish peroxidase)
OA – organski aerosoli (Organic aerosols)	DHR – dihidrorodaminom
POA – primarni organski aerosoli (Primary organic aerosols)	DCFH-DA – 2',7'-dihlorofluorescein-diacetat
SOA – sekundarni organski aerosoli (Secondary organic aerosols)	DCFH – 2',7'-dihlorofluorescein
VOC – isparljiva organska jedinjenja (Volatile organic compounds)	BPEAnit – 9,10-bis(feniletinil)antracen povezan za petočlani prsten koji sadrži nitroksidnu grupu
OM – organska materija (Organic matter)	DMSO – dimetilsulfoksid
PAH – policiklični aromatični ugljovodoni (Polycyclic aromatic hydrocarbons)	UB – urbana sredina (Urban background)
	RTB – rudarsko-topioničarski basen Bor
	UI – urbano-industrijska sredina (Urban-industrial)
	UT – urbana sredina pod uticajem saobraćaja (Urban traffic)
	PCA – analiza glavnih komponenti (Principal Component Analysis)

1. UVOD

Udisanje čestica iz vazduha dovodi se u vezu sa različitim negativnim efektima po ljudsko zdravlje, koji se pre svega odražavaju na respiratorni i kardiovaskularni sistem. Toksikološke studije pokazale su da je izloženost česticama povezana i sa različitim vrstama alergija, prevremenim porođajima i drugim negativnim zdravstvenim efektima (Bernstein et al., 2004; Erickson & Arbour, 2014; Katsouyanni et al., 2001). U epidemiološkim studijama sprovedenim od strane Dockery i sar. (1992) i Araujo i Nel (2009), utvrđena je pozitivna korelacija između masenih koncentracija čestica i različitih oboljenja, uključujući i ona koji se završavaju smrtnim ishodom. Biološki efekti koje atmosferske čestice izazivaju povezani su sa njihovim fizičko-hemijskim svojstvima (Lippmann & Chen, 2009), koja zavise od brojnih faktora, uključujući lokaciju i godišnje doba (Nawrot et al., 2009; Perrone et al., 2013). Takođe, fizičko-hemijske karakteristike čestica u vazduhu zavise i od doba dana kada se ispituju.

Određene čestice mogu izazvati oksidativni stres, koji se smatra jednim od glavnih indikatora negativnih zdravstvenih efekata, zbog čega predstavlja posebno polje interesovanja naučnika u prethodne dve decenije (Bates et al., 2019). Oksidativni stres definiše se kao poremećaj u ravnoteži između proizvodnje reaktivnih kiseoničnih vrsta (eng. Reactive oxygen species – ROS), drugih slobodnih radikala i nivoa antioksidanata (Poprac et al., 2017). Kao indikator štetnih efekata po zdravlje ljudi koristi se oksidativni potencijal (OP), koji pokazuje sposobnost čestica da kroz različite reakcije stvaraju ROS-ove (Borm et al., 2007). OP korelira sa različitim svojstvima čestica kao što su površina, veličina i hemijski sastav, i može se koristiti u proceni toksičnosti. Shodno tome, razvijeni su različiti nećelijski testovi (eseji) za merenje OP-a ambijentalnih čestica (Charrier & Anastasio, 2012; Hedayat et al., 2014; Sauvain et al., 2013).

Na osnovu prethodnih činjenica nameće se potreba za permanentnom analizom i kontrolom kvaliteta vazduha. Prilikom procene kvaliteta vazduha u različitim sredinama, pored određenih gasovitih supstanci, mere se koncentracije čestica prečnika manjeg od 2.5 μm i 10 μm (PM_{2.5} i PM₁₀). Čestice pomenutih opsega veličina, zbog malih dimenzija imaju sposobnost prodiranja u različite delove respiratornog sistema. Posebno su značajne čestice koje se nalaze u opsegu od 1-5 μm jer ulaze u dublje delove pluća (alveole i bronhirole) gde se vrši razmena gasova (Löndahl et al., 2006). U skladu sa tim, postoji određen broj direktiva i propisa koji definišu dozvoljene koncentracije obe frakcije čestica u vazduhu, na dnevnom i godišnjem nivou (Jovašević-Stojanović et al., 2015).

Kvalitet vazduha je direktno povezan sa antropogenim kontekstom, odnosno različitim ljudskim aktivnostima. Na osnovu ovoga mogu se definisati karakteristične sredine u zavisnosti od izvora zagađenja. Tako na primer, u urbanim sredinama zagađenje vazduha uglavnom potiče od saobraćaja ili od različitih sirovina koje se koriste za potrebe grejanja tokom zime. Sa druge strane, u urbano-industrijskoj sredini zagađenje dominantno potiče od različitih aktivnosti koje se realizuju u fabrikama, topionicama, postrojenjima za preradu sirovina i drugo (Jovanović et al., 2020). Dodatno, manji deo populacije u razvijenim zemljama, naseljava ruralne sredine u kojima zagađenje potiče uglavnom od poljoprivrednih aktivnosti i grejanja. U savremenom društvu najveći deo populacije skoncentrisan je u urbanim i urbano-industrijskim sredinama.

Iz navedenih razloga, nameće se potreba za ispitivanjem kvaliteta ambijentalnog vazduha, pogotovo u sredinama u kojima najveći broj ljudi provodi vreme. Zakonska regulativa u zemljama širom sveta obuhvata merenja koncentracija frakcija respirabilnih čestica kao što su PM_{2.5} i PM₁₀, koje se ne mogu smatrati dovoljnim pokazateljima kvaliteta vazduha. Opšte je poznato da su koncentracije tokom zime uvek više u odnosu na letnji period kada ne postoji izražen uticaj grejanja (Jovanović et al., 2020). Međutim, podaci o koncentracijama čestica ne omogućavaju detaljnija saznanja o pojedinim hemijskim vrstama koje mogu značajno da utiču na kvalitet vazduha, a samim

tim i na zdravlje ljudi. Zbog toga su ispitivanja hemijskog sastava čestica tokom različitih sezona od posebnog značaja kako bi se stvorila kompletnija slika o ovoj problematici. S tim u vezi, primena različitih eseja za procenu oksidativnog potencijala čestica pomaže u razumevanju hemijskog sastava sa aspekta toksičnosti čestica.

Na osnovu svega navedenog, otvara se pitanje o postojanju razlika u kvalitetu vazduha u urbanim i urbano-industrijskim sredinama. U tom smislu, karakterizacija čestica različitih veličina, određivanje hemijskog sastava tokom karakterističnih sezona, kao što su leto i zima, može da predstavlja značajan faktor u razumevanju ove problematike. Takođe, uticaj pojedinih hemijskih vrsta prisutnih u česticama, koje doprinose formiranju ROS-a omogućava procenu toksičnosti čestica i mapiranje izvora zagađenja iz kojih potiču. Značaj ovakvog istraživanja zasniva se na sveobuhvatnijem sagledavanju kvaliteta životne sredine, što može predstavljati doprinos za evaluaciju i unapređenje postojećih mernih procedura.

2. OPŠTI DEO

2.1. Atmosferski aerosoli

Aerosoli se definišu kao kompleksna smeša čestica (čvrstih ili tečnih) različitih dimenzija suspendovanih u gasu. Čestice aerosola razlikuju se po veličini, vremenu koje mogu da provedu u atmosferi i hemijskom sastavu. Hemijski sastav ovih čestica prvenstveno je određen izvorima iz kojih se emituju. Pored toga, na promenu sastava, kao i na veličinu čestica utiču različiti procesi koji se odvijaju u atmosferi. Tako na primer, pomenute promene nastaju usled procesa kondenzacije isparljivih jedinjenja, koagulacije sa drugim česticama, pod uticajem različitih hemijskih reakcija ili aktivacije u prisustvu zasićene vodene pare, što dovodi do formiranja magle i kapljica oblaka (Seinfeld & Pandis, 1998).

U zavisnosti od izvora iz kojih se emituju, aerosoli mogu biti prirodnog i antropogenog porekla. Atmosferski aerosoli koji se formiraju prirodnim putem su: čestice nastale usled raspadanja stena, čestice nastale tokom vulkanskih erupcija, aerosoli formirani iznad mora ili okeana, čestice nastale sagorevanjem rastinja i biogeni aerosoli (Saarikoski, 2008). Antropogeni izvori formiranja aerosola obuhvataju procese sagorevanja goriva u proizvodnji energije, industrijske i neindustrijske procese, kao i čestice nastale kao posledica različitih vidova transporta. Izvori aerosola koji nastaju tokom različitih vrsta transporta, uključuju izduvne gasove i čestice nastale tokom sagorevanja goriva u kopnenom, vodenom i avio saobraćaju, kao i čestice nastale tokom procesa habanja guma, kvačila i kočnica. Neindustrijski izvori uključuju različite poljoprivredne i građevinske aktivnosti, zatim prašinu prisutnu na asfaltiranim i neasfaltiranim putevima, kao i čestice koje se emituju prilikom požara (Seinfeld & Pandis, 1998). Dodatno, aerosoli se mogu podeliti na primarne i sekundarne. Primarni aerosoli definišu se kao čestice koje se emituju direktno iz izvora u atmosferu, dok se sekundarni aerosoli u atmosferi formiraju naknadno prolaskom kroz procese konverzije gasova u čestice. I primarni i sekundarni aerosoli, mogu poticati iz različitih prirodnih i antropogenih izvora.

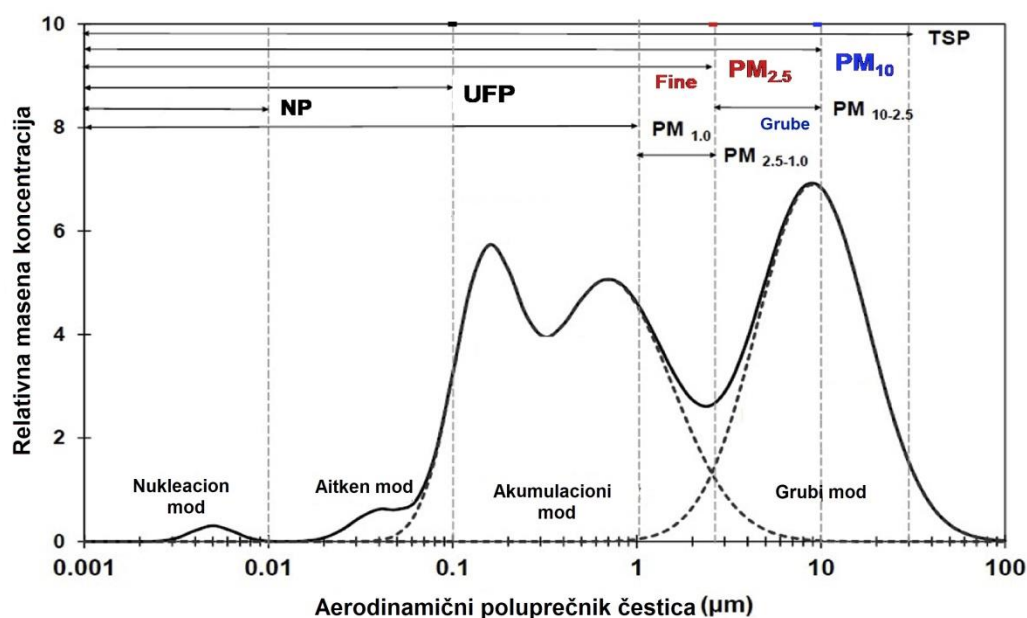
Prema Seinfeld i Pandis (1998), nakon određenog vremena provedenog u atmosferi (koje može trajati od nekoliko dana do jedne sedmice), čestice nestaju putem dva mehanizma. Prvi mehanizam naziva se suvo taloženje i predstavlja proces taloženja čestica na površinu zemlje. Drugi mehanizam definisan je kao mokro taloženje, a pri ovom procesu čestice nestaju tako što se na njima, kao jezgru, kondenzuje voda usled čega se formira oblak ili magla. Sudaranje čestica u vazduhu sa kapljicama prisutnim unutar ili ispod površine oblaka predstavlja drugi vid mokrog taloženja. Mehanizmi taloženja čestica, pored različitih izvora, dodatno utiču na postojanje značajnih razlika u koncentraciji i sastavu čestica, u prostoru i vremenu.

2.1.1. Čestice prisutne u vazduhu

Koncentracija čestica u urbanim sredinama ili ruralnim područjima, gde je zagađenje manje, mogu značajno da variraju. Zadržavanje čestica u atmosferi zavisi od njihove veličine, kao i od fizičkih i hemijskih karakteristika. Iz tog razloga, kao najznačajniji kriterijum u definisanju čestica, koristi se aerodinamični prečnik. U slučaju da čestica nije sfernog oblika, koristi se njen ekvivalentni radijus. Na osnovu aerodinamičnog prečnika (D_p) čestice aerosola podeljene su u nekoliko kategorija: ukupne suspendovane čestice (D_p do 100 μm), grube ($\text{PM}_{2.5-10}$; $2.5 < D_p < 10$

μm), fine ($\text{PM}_{2.5}$; $D_p < 2.5 \mu\text{m}$) i ultrafine/nano čestice ($\text{PM}_{0.1}$; $D_p < 0.1 \mu\text{m}$), dok PM_{10} frakcija sadrži sve čestice prečnika do $10 \mu\text{m}$ (Luo et al., 2019).

Drugi pristup u klasifikaciji čestica zasnovan je na načinu raspodele (distribucije) čestica po veličini i njihovim mehanizmima formiranja. Kao što se može videti na Slici 1, četiri osnovna moda distribucije čestica predstavljaju: nukleacioni, aitken, akumulacioni i mod grubih čestica (Seinfeld & Pandis, 1998). U sastav nukleacionog moda ulaze izrazito sitne čestice prečnika do 10 nm . Čestice ovog moda formiraju se kroz procese kondenzacije vodene pare koja se oslobađa tokom procesa sagorevanja ili nukleacijom različitih hemijskih vrsta prisutnih u atmosferi, usled čega dolazi do formiranja svežih čestica. Nakon formiranja, ove čestice obično stupaju u proces koagulacije sa krupnijim česticama prisutnim u vazduhu. Aitken mod čine krupnije čestice, koje se obično nalaze u opsegu od 10 nm do 100 nm ($0.1 \mu\text{m}$). Većina čestica ovog moda oslobađa se u atmosferu kao primarne čestice, nakon čega dolazi do kondenzacije sekundarno formiranih vrsta na njihovoj površini. Budući da su vrlo malih dimenzija, čestice koje ulaze u sastav dva prethodno pomenuta moda čine svega nekoliko procenata (obično 1%) ukupne mase čestica prisutnih u vazduhu. Suprotno tome, u sastav akumulacionog moda ulaze čestice u rasponu od $0.1 \mu\text{m}$ do oko $2.5 \mu\text{m}$, koje čine značajan udeo u ukupnoj masi aerosola. Čestice ovog opsega nastaju primarnom emisijom, zatim koagulacijom sa česticama formiranim u nukleacionom modu ili kondenzacijom različitih isparljivih jedinjenja na već postojeće čestice (Seinfeld & Pandis, 1998). Smanjenje koncentracije ovih čestica dešava se sporo, usled čega dolazi do njihove akumulacije i dužeg zadržavanja u vazduhu, pa samim tim se mogu prenositi na velike razdaljine. Grub mod čine čestice čiji je prečnik veći od $2.5 \mu\text{m}$, a koje nastaju tokom različitih mehaničkih procesa. Čestice ovog moda uglavnom nastaju kao posledica mehaničkih procesa izazvanih vetrom i erozijom (prašina, morska so, polen itd.), ili različitim antropogenim aktivnostima. Dodatno, ove čestice u blizini mora i okeana mogu da sadrže i veliku količinu morske soli. Za razliku od akumulacionog moda, grube čestice se brže talože i znatno kraće zadržavaju u atmosferi (od nekoliko sati do jednog dana).

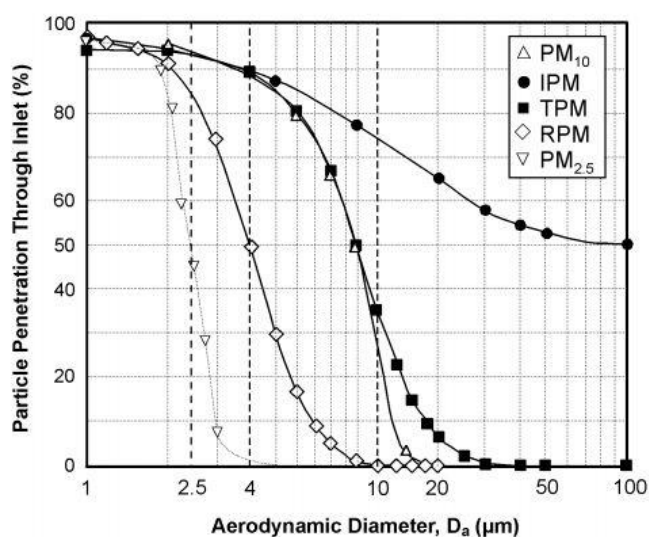


Slika 1. Idealna raspodela čestica prema veličini (Luo et al., 2019)

Osim pomenutih podela, u cilju procene zdravstvenih efekata tokom obavljanja profesionalnih dužnosti, podela čestica izvršena je i u odnosu na njihovu penetraciju u različite

regije (pregrade) respiratornog sistema. Ljudski respiratorni sistem sastoji se od tri glavne regije. Prvu regiju čine disajni putevi smešteni u predelu glave, druga je traheobronhijalna regija, dok je treća plućna regija u kojoj se vrši razmena gasova (Brown et al., 2013). U zavisnosti od regije do koje prodiru, čestice se klasifikuju u tri kategorije: čestice koje se mogu udisati (IPM), torakalne čestice (TPM) i respirabilne čestice (RPM). Krive koje definišu ove tri kategorije čestica prikazane su na Slici 2.

Kao kriterijum za pomenutu podelu uzet je dijametar čestica koji odgovara efikasnosti uzorkovanja od 50%. Kategoriju čestica koje se mogu udisati čine sve čestice prisutne u aerosolu, prečnika do 100 μm . Torakalne čestice zbog manjih dimenzija, putuju pored grkljana i spuštaju se do plućnih disajnih puteva, nakon čega mogu doći do dela pluća gde se vrši razmena gasova. Ovu frakciju čine sve čestice manje od 10 μm . Respirabilne čestice predstavljaju podskup torakalnih čestica, koje najverovatnije mogu da prodru do dela pluća gde se vrši razmena gasova. Ovu kategoriju čine najsitnije čestice, prečnika do 4 μm . U cilju ispitivanja kvaliteta, i generalno monitoringa vazduha, naziv respirabilne čestice koristi se i kao termin koji obuhvata sve čestice prečnika manjeg od 10 μm (del Rosario Sienra et al., 2005; Gamble & Lewis, 1996; Gil et al., 2003; Lu et al., 2007).



Slika 2. Primer idealne raspodela čestica na osnovu kriterijuma propisanih tokom izloženosti na radu (United States Environmental Protection Agency, 2004)

Kako je vazduh od životne važnosti, postoji potreba za stalnim ispitivanjem njegovog kvaliteta kao osnovnom polaznom tačkom za detekciju zagađivača, zbog čega u svetu postoje brojne direktive i propisi za ovu oblast. U različitim sredinama, koncentracije čestica na dnevnom (24 h) i godišnjem nivou značajno se razlikuju, na šta utiču izvori karakteristični za svaki region (Jovašević-Stojanović et al., 2015). Tako na primer, prema direktivi Evropske Unije (EU) (Directive, 2008), koja propisuje vrednosti zagađivača u vazduhu, dozvoljena srednja dnevna vrednost za PM₁₀ iznosi 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, dok dnevna vrednost za PM_{2.5} nije definisana. U slučaju PM₁₀ propisana dnevna vrednost ne sme biti prekoračena više od 35 dana tokom godine. Na godišnjem nivou dozvoljena srednja vrednost za PM₁₀ iznosi 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, dok za PM_{2.5} godišnja vrednost iznosi 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Međutim, prema propisima Svetske zdravstvene organizacije (WHO, 2006), preporučena dnevna vrednost za PM₁₀ takođe iznosi 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, dok je za srednju godišnju vrednost preporuka 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Prema istom propisu preporučena dnevna vrednost za PM_{2.5} iznosi 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, dok srednja godišnja vrednost iznosi 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. S druge strane, u oblastima gde su prisutni prirodni izvori koji

moгу doprineti višim koncentracijama čestica, propisane vrednosti se značajno razlikuju. Na primer, u Indiji ili na Tajlandu propisane srednje dnevne vrednosti za $PM_{2.5}$ iznose $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$, odnosno $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, dok su srednje godišnje vrednosti $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$, odnosno $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Jovašević-Stojanović et al., 2015).

2.1.2. Uticaj aerosola na klimu i zdravlje ljudi

Zbog specifičnih fizičkih i hemijskih osobina koje poseduju, čestice imaju značajan uticaj na atmosferu i klimu, a samim tim i na zdravlje ljudi. Jedna od glavnih fizičkih karakteristika čestica aerosola predstavlja sposobnost da rasipaju/apsorbuju sunčevo zračenje (Andreae et al., 2005; Cabada, Khlystov, et al., 2004). Takođe, čestice aerosola učestvuju u procesu stvaranju oblaka i padavina, a mogu imati uticaj i na distribuciju gasova prisutnih u atmosferi (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000; Lohmann & Feichter, 2005; Seinfeld & Pandis, 1998).

Rasipanje sunčevog zračenja nazad u svemir, koje uzrokuju čestice prisutne u vazduhu odvija se putem dva mehanizma (Hinds, 1999). Prvi mehanizam podrazumeva direktno rasipanje zračenja od površine čestica, dok se drugi mehanizam odvija u uslovima povećane koncentracije čestica koje predstavljaju jezgra kondenzacije u procesu formiranja oblaka. Tokom drugog mehanizma dolazi do formiranja većeg broj manjih kapljica oblaka, što utiče na povećanje reflektivnosti oblaka. Kao posledice rasipanja sunčevog zračenja kroz ove mehanizme dolazi do narušavanja ravnoteže zemljinog zračenja, kao i njenog hlađenja. S druge strane, određene čestice prisutne u vazduhu imaju sposobnost da apsorbuju solarno zračenje. U tom smislu, posebno je značajan crni ugljenik (eng, Black carbon - BC), koji zbog visoke sposobnosti da apsorbuje sunčevo zračenje utiče i na zagrevanje vazduha na globalnom nivou (Ramanathan & Carmichael, 2008). Istraživanja pokazuju da čestice BC-a, zbog pomenute sposobnosti da apsorbuju zračenje, posle ugljen-dioksida (CO_2) predstavlja najznačajniju komponentu u vazduhu koja utiče na globalno zagrevanje (Jacobson, 2002; Ramanathan & Carmichael, 2008).

Osim uticaja na životnu sredinu, čestice prisutne u vazduhu mogu na različite načine da utiču i na zdravlje ljudi. Tako na primer, čestice učestvuju u procesima prenošenja i širenja mikroorganizama i različitih patogena kao što su polen, spore, bakterije, virusi i drugo (Bernstein et al., 2004). Kroz pomenute procese čestice mogu da izazovu ili čak pojačaju određene bolesti (Poschl, 2005). Međutim, negativni efekti koji nastaju kao posledica izlaganju česticama zavise od brojnih faktora. Sa jedne strane, mogu se klasifikovati eksterni faktori kao što su koncentracija čestica, godišnje doba, izvori porekla čestica i vremenski uslovi (Casati et al., 2007), dok sa druge strane interni faktor predstavlja opšte stanje organizma pojedinca. Kada je u pitanju veličina čestica i negativni zdravstveni efekti, ustanovljena je direktna povezanost između ove dve pojave (Brown et al., 2013). Kao što je već rečeno, što je čestica manjih dimenzija, mogućnost njenog prodiranja u dublje nivoe respiratornog trakt je veća. Toksikološke i epidemiološke studije potvrdile su da štetan uticaj na ljudsko zdravlje, pre svega potiče od izlaganja česticama prečnika manjeg od $10 \mu\text{m}$ (Valavanidis et al., 2008). Pojedine čestice iz ovog opsega, mogu prodrati do najdubljih delova respiratornog sistema, kao što su alveole (Löndahl et al., 2007).

Udisanjem čestica najpre dolazi do njihovog sakupljanja u nosu i grlu. Nakon toga, prvi mehanizam odbrane organizma, kako bi eliminisao ove čestice, odvija se kroz procese kihanja i kašljanja (Cadelis et al., 2014). Prolaskom kroz nosnu šupljinu, usled prisustva cilija i sluzi, dolazi do filtracije čestica većih od $10 \mu\text{m}$ (Kim et al., 2015). Shodno veličini, grube čestice se brže talože i imaju tendenciju da se smeštaju u trahejama (gornji deo grla) ili u primarnim bronhijama pluća (Atkinson et al., 2010). Krupnije čestice u koje se nalaze u opesu od 5 do $10 \mu\text{m}$ talože se u gornjim

disajnim putevima (dušniku), dok se sitnije čestice manje od 5 μm talože u bronholama i alveolama (Sturm & Hofmann, 2009). Ovako duboka penetracija čestica može negativno uticati na razmenu gasova u plućima ili čak dovesti do prodiranja u same ćelije pluća. Posebno štetan efekat imaju ultrafine čestice, jer se ponašaju slično kao i molekuli gasa. Naime, ove čestice se difuzionim silama talože u alveolama i mogu proći u ćelijsko tkivo i/ili krvotok (Valavanidis et al., 2008).

Frakcije finih čestica se sastoje od širokog spektra hemijskih komponenti koje potencijalno mogu biti različite toksičnosti. To ukazuje da veličina čestica, sama po sebi nije dovoljan pokazatelj koji može da se koristi u proceni kvaliteta vazduha, odnosno negativnih efekata koje čestice mogu da izazovu. U prilog tome ide činjenica da policiklični aromatični ugljovodonici (eng. Polycyclic aromatic hydrocarbons - PAH) (Lundstedt et al., 2007), određena organska jedinjenja (Nel et al., 2001), prelazni metali (Jaishankar et al., 2014) i čestice BC-a imaju znatno štetniji efekat na ljudski organizam u poređenju sa neorganskim vrstama. Pomenute hemijske komponente uglavnom čine vrlo mali deo ukupne mase $\text{PM}_{2.5}$, međutim, zbog toksičnosti svojstva mogu imati značajnu ulogu negativnim efektima koje čestice ispoljavaju (Fang et al., 2016).

Mehanizmi kojima se mogu objasniti štetni uticaji nastali kao posledica izlaganju česticama još uvek nisu u potpunosti razjašnjeni. Aktuelne teorije sugerišu da se brojni negativni efekti mogu objasniti stvaranjem oksidativnog stresa na površini i unutar ćelija, do kojeg dolazi formiranjem reaktivnih kiseoničnih vrsta (eng. Reactive oxygen species – ROS) (Cesaroni et al., 2014; Dellinger et al., 2001; Li et al., 2003). Eksperimentalne studije ukazuju na povezanost štetnih efekata na zdravlje sa ćelijskim oksidativnim stresom, kroz razne procese koji se dešavaju u prisustvu PM-a. Na primer, pojedini metali koji učestvuju u Fentonovoj reakciji, mogu indirektno da učestvuju u procesima koji dovode do oštećenja disajnih puteva i inflamacije (González-Flecha, 2004; Jimenez et al., 2000). Zatim, genotoksični efekti koji se pripisuju česticama takođe se mogu objasniti prisustvom određenog prelaznog metala, kao što je na primer gvožđe (Gilli et al., 2007). Konačno, prisustvo ROS-ova u organizmu može da dovede do oštećenja ćelija, tkiva, ali i da izazove ili čak pogorša određene vrste upala (Aust et al., 2002; Hitzfeld et al., 1997).

U studiji koje je realizovana na različitim lokacijama, ispitivanjem sastava čestica utvrđeno je prisustvo značajne količine endotoksina u grubim česticama (Traversi et al., 2011). Udisanje endotoksina može da doprinese različitim negativnim efektima koji se manifestuju kroz upalne procese kao i kroz poremećaj u radu respiratornog sistema (Pirie et al., 2003). Araujo i sar. (2010) utvrdili su da čestice koje se formiraju u uslovima izraženih antropogenih aktivnosti, mogu imati veći uticaj na plućne i kardiovaskularne bolesti, zbog sposobnosti da pospeše proizvodnju proupalnih citokina (sekrecionih proizvoda ćelija imunog sistema). Jung i sar. (2012), u istraživanju sprovedenom u Seulu, utvrdili su postojanje genotoksičnih efekata kod normalnih ćelija pluća čoveka, nakon izlaganja organskim ekstraktima PM_{10} sakupljenih u metrou. Dodatno, oksidativni stres i upale, koji se javljaju pri povećanoj proizvodnji ROS-ova, mogu dovesti i do ćelijske smrti (apoptoze) (Aggarwal, 2000).

2.2. Hemijski sastav čestica

U cilju potpunijeg sagledavanja negativnih efekata ambijentalnih čestica, neophodno je ispitati sastav, odnosno utvrditi hemijske komponente koje mogu biti prisutne u njima. U zavisnosti od toga da li je sredina koja se ispituje urbana, ruralna ili industrijska, sastav čestica može značajnije da se razlikuje. Pored toga, topografija terena, meteorološki uslovi i karakteristični lokalni izvori dodatno utiču na sastav.

U skladu sa brojnih direktivama u Evropi i Svetu, prilikom ispitivanja zagađenosti vazduha najviše pažnje posvećuje se finim ($PM_{2.5}$) i grubim (PM_{10} - $PM_{2.5}$) česticama koje se značajno razlikuju po hemijskom sastavu. Finu frakciju odlikuje uglavnom kiseo karakter, dok su grube čestice pretežno bazne. U sastav $PM_{2.5}$ najčešće ulaze neorganske vrste kao što su sulfati (SO_4^{2-}), nitrati (NO_3^-), amonijum jon (NH_4^+), zatim, organski (OC) i elementarni ugljenik (EC), i u određenom procentu voda. Kada su u pitanju grube čestice, najveći deo ukupne mase ove frakcije čine čestice litogenog porekla, minerali i čestice morske soli. Prisustvo velikog broja organskih jedinjenja, elemenata u tragovima i određene količine neorganskih jona karakteristično je za obe frakcije. Međutim, shodno procesima formiranja najveće količine organskih jedinjenja sadržane su u $PM_{2.5}$. U sastav izrazito sitnih čestica, prečnika do $0.1 \mu m$ uglavnom ulaze brojna organska jedinjenja (Jimenez et al., 2003) i u zavisnosti od sredine koja se ispituje manje količine različitih neorganskih jona (Matta et al., 2003). U Tabeli 1 prikazan je pregled najznačajnijih hemijskih komponenti sadržanih u finim i grubim česticama, kao i njihovo poreklo.

Tabela 1. Poređenje finih i grubih čestica prema sastavu i poreklu (United States Environmental Protection Agency, 2004; Wilson & Suh, 1997)

	Fine čestice		Grube čestice
	Ultrafine	Akumulacioni mod	
Procesi nastajanja	Sagorevanje, procesi pri visokim temperaturama i atmosferske reakcije		Razdvajanje krupnih čestica ili kapljica
Formirane kroz procese	Nukleacije Kondenzacije Koagulacije	Kondenzacije Koagulacije Reakcije gasova ili na površini čestica Isparavanje kapljica magle i oblaka u kojima su se gasovi rastvorili i reagovali	Mehanički procesi (drobljenje, brušenje, struganje) Isparavanje aerosola formiranih iznad mora/okeana Suspendovana prašina Reakcije gasova u ili na česticama
Hemijske komponente	Sulfati Elementarni ugljenik Metali Organske komponente sa vrlo niskim naponom pare na sobnoj temperaturi	Sulfati, nitrati, amonijum i vodonikovi joni Elementarni ugljenik Veliki broj različitih organskih komponenti Metali: Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe itd. Voda vezana za čestice	Suspendovana prašina poreklom iz zemlje i prašina sa puteva Pepeo nošen vetrom iz nekontrolisanih procesa sagorevanja drveta, uglja i ulja Nitrati/hloridi/sulfati nastali u reakcijama HNO ₃ /HCl/SO ₂ sa grubim česticama Oksidi elemenata poreklom iz zemljine kore (Si, Al, Ti, Fe) CaCO ₃ , CaSO ₄ , NaCl, morska so, polen, buđ, spore gljivica Fragmenti biljaka i životinja Ostaci nastali habanjem, guma, kočnica i krhotine sa puta
Rastvorljivost	Verovatno manja rastvorljivost u odnosu na akumulacioni mod	Uglavnom rastvorljive komponente, higroskopne i topljive	Uglavnom nerastvorljive komponente i nehigroskopne
Izvori	Sagorevanje Atmosferske transformacije SO ₂ i nekih organskih komponenti Procesi pri visokim temperaturama	Sagorevanje uglja, ulja, benzina, dizela i drveta Produkti nastali atmosferskom transformacijom NO _x , SO ₂ i organskih komponenti, koje uključuju biogene vrste kao što su terpeni Procesi koji se odvijaju pri visokim temperaturama (topionice, čeličane, itd.)	Resuspendovana industrijska prašina i prašina sa puteva i ulica Suspendovana od obrađenog zemljišta (npr. poljoprivreda, rudarstvo i neasfaltirani putevi) Građevinski radovi (zidanje i rušenje) Nekontrolisano sagorevanje uglja i ulja Biološki izvori Aerosoli formirani iznad okeana
Polu-život u atmosferi	Od nekoliko minuta do nekoliko sati	Od nekoliko dana do nekoliko nedelja	Od nekoliko minuta do nekoliko sati
Procesi uklanjanja	Prerastanje u čestice akumulacionog moda Difuzija kroz kapljice kiše	Formiranje kapljica oblaka i kiše Suva depozicija (taloženje)	Ispiranje putem kapljica kiše
Distanca sa koje prenošene	< 1 do 10 km	100 do 1000 km	< 1 do 10 km (sitnije čestice) 100 do 1000 km tokom peščane oluje

2.2.1. Organski aerosoli

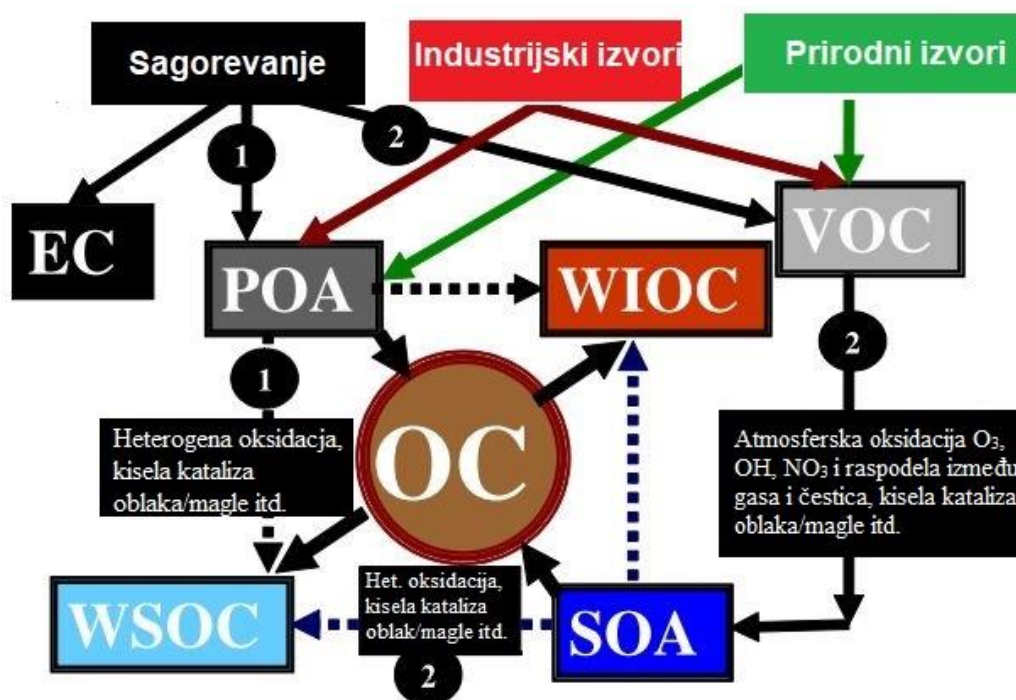
Organski aerosoli (Organic aerosols - OA) predstavljaju smešu stotine različitih organskih jedinjenja koja mogu biti prisutna u atmosferskom aerosolu. Komponente koje se emituju direktno iz izvora, u vidu čestica ili polu-isparljivih jedinjenja, koja se zatim u atmosferskim uslovima kondenzuju, definišu se kao primarni organski aerosoli (Primary organic aerosols - POA) (Docherty et al., 2008; Kanakidou et al., 2008). Izvori POA mogu biti brojni, ali se sagorevanje biomase i fosilnih goriva smatraju za dva najdominantnija izvora (Liousse et al., 1996). Sagorevanje biomase obuhvata šumske požare, spaljivanje poljoprivrednog otpada, sagorevanje u procesima pripreme hrane i spaljivanje kućnog otpada. Sagorevanje fosilnih goriva podrazumeva pre svega sagorevanje dizel goriva. Pored ova dva glavna, dodatni izvori POA mogu biti: suspendovana prašina iz zemljišta (nošena vetrom), prašina nastala od saobraćaja (habanje guma i puteva) (Schauer et al., 1996), degradacija različitih bioloških materijala (biljke, životinje, mikroorganizmi, polen i dr.) (Jacobson et al., 2000) i aerosoli koje se formiraju direktno iznad mora/okeana u kojima su rastvorene organske komponente (O'Dowd et al., 2004). Sekundarni organski aerosoli (Secondary organic aerosols - SOA) formiraju se iz različitih prekursora koji mogu imati prirodno i antropogeno poreklo. Iako svi mehanizmi nisu u potpunosti ispitani, trenutno se sa sigurnošću zna da SOA nastaju fotooksidacijom gasne faze lako isparljivih organskih jedinjenja (Volatile organic compounds - VOC) u prisustvu ozona (O_3), hidroksil radikala ($OH\cdot$) ili nitratnog radikala ($NO_3\cdot$) (Kanakidou et al., 2008).

Ugljenične komponente (ugljenični aerosoli), prisutne u česticama OA definišu se kao organski (OC), elementarni (EC) i karbonatni (CC) ugljenik, dok se pod totalnim ugljenikom (TC) podrazumeva zbir prva dva. Kako se ove komponente odnose isključivo na sadržaj ugljenika, u daljem tekstu koristiće se termin „ugljenične čestice“.

Različita svojstva jedinjenja koja ulaze u sastav OA (kao što su molekulska masa, napon pare, polarnost i hemijska nestabilnost), predstavljaju ograničavajuće faktore za precizno određivanje njihove mase. Trenutnim analitičkim metodama nije moguće odrediti masu svih organskih jedinjenja prisutnim u OA, već se vrši procena mase organske materije (Organic matter - OM). OM se procenjuje u zavisnosti od sredine koja se ispituje. Procena se vrši izračunavanjem OC u ispitivanim uzorcima koji se množi odgovarajućim faktorom ($OM = f * OC$), kojim se procenjuje doprinos H, O, N i S u organskim jedinjenjima. Turpin i Lim (2001) ustanovili su da je odgovarajući faktor od 1.6 ± 0.2 adekvatan za urbanu sredinu, dok je nešto viša vrednost od 2.1 ± 0.2 adekvatna za sredine koje nisu urbane. U većini istraživanja sprovedenih u Evropi, a koja su bavila ispitivanjem različitih tipova urbanih sredina, korišćena je vrednost 1.6 (Remoundaki et al., 2013; Terzi et al., 2010; Vecchi et al., 2008; Viana et al., 2007).

2.2.1.1. Ugljenične čestice

Definisanje potencijalnih izvora iz kojih mogu nastati, kao i mehanizmi transformacije kroz koje prolaze organska jedinjenja u procesu formiranja ugljeničnih čestica predstavljaju veliki izazov. Na Slici 3 prikazani su predloženi mehanizmi nastajanja ugljeničnih čestica (Pathak et al., 2011).



Slika 3. Predloženi mehanizmi nastajanja ugljeničnih čestica (Pathak et al., 2011)

OC predstavlja kompleksnu smešu različitih organskih jedinjenja koja se dele na primarni organski ugljenik - POC i sekundarni organski ugljenik - SOC. POC čine čestice organskog ugljenika koje se u atmosferu emituju direktno iz izvora, dok SOC nastaje u procesima konverzije gasovitih organskih jedinjenja (Chu, 2005). POC se uglavnom oslobađa u procesima sagorevanja i razgradnje bioloških mikroorganizama (Castro et al., 1999). S druge strane, SOC se formira kroz različite fizičke i hemijske procese, koji zavise od temperature, koncentracije ozona ali i sunčevog zračenja (Pandis et al., 1992). U sastav OC-a ulaze brojna jedinjenja, od kojih na primer PAH-ovi, polihlorovani bifenili, polihlorovani dioksini i furani predstavljaju rizik za zdravlje ljudi, s obzirom da poseduju mutagena, teratogena i/ili kancerogena svojstva (Dan et al., 2004; Škarek et al., 2007). Takođe, OC zajedno sa sulfatima ima značajnu ulogu u procesu formiranja oblaka (Acker et al., 2002; Novakov & Penner, 1993), što dovodi do povećanja albedu oblaka a samim tim i do uticaja na klimatske promene (Hitzenberger et al., 1999). Pretpostavlja se da komponente OC-a, kao što su huminske supstance (Eng. Humic-like substances), mono- i di- karboksilne kiseline imaju najveći uticaj na proces formiranja oblaka. Stvaranje OC-a, kroz procese sagorevanja biomase za potrebe grejanja, ima značajan uticaj na kvalitet ambijentalnog vazduha (Glasius et al., 2006). Iz tog razloga lokalni izvori u velikoj meri utiču na kvalitet vazduha, a samim tim i na zdravlje ljudi.

WSOC predstavlja deo rastvorljive frakcije OC-a, čiji udeo može da varira od približno 20% do čak 70% u ukupnoj masi OC-a (Saxena & Hildemann, 1996). WSOC predstavlja kompleksnu smešu različitih jedinjenja koja su podeljena u tri osnovne klase: neutralna, bazna i polarna kisela organska jedinjenja (Decesari et al., 2000). Osim ove podele, druga klasifikacija jedinjenja koja ulaze u sastav WSOC-a izvršena je na hidrofilna i hidrofobna (Park et al., 2012). Hidrofilna jedinjenja su najčešće oksidovana jedinjenja male molekulske mase. Ovoj grupi jedinjenja pripadaju: alifatične karboksilne kiseline, saharidi, amini i karbonili sa manje od 4 ugljenikova atoma. Suprotno hidrofobnoj, hidrofobna frakcija obuhvata jedinjenja velike molekulske mase. Najčešća jedinjenja prisutna u ovoj grupi su: alifatične karboksilne kiseline, karbonili (više od 4 C atoma), fenoli, aromatične kiseline, organski nitrati, ciklične kiseline i fulvinske kiseline. U urbanim sredinama hidrofilna frakcija WSOC-a uglavnom je zastupljena tokom letnjeg perioda, dok

je zimi dominantna hidrofobna (Sullivan & Weber, 2006). WSOC doprinosi da se čestice aerosola ponašaju kao jezgra kondenzacije koja dovode do formiranja oblaka (Facchini et al., 1999; Mircea et al., 2002; Novakov & Corrigan, 1996; Novakov & Penner, 1993). Pored toga, WSOC ima i značajnu ulogu u procesima formiranja magle (Facchini et al., 1999). Dosadašnja istraživanja ukazuju da u sastav SOA u velikoj meri ulaze oksidovana organska jedinjenja koja su rastvorljiva u vodi. Iz tog razloga smatra se da WSOC ima značajnu ulogu u formiranju SOA. Sullivan i sar. (2004) potvrdili su i postojanje korelacije između O_3 i dnevnih varijacija WSOC/OC odnosa tokom letnjeg perioda, što ukazuje da značajan deo WSOC-a nastaje kroz sekundarne procese. Postojanje snažne korelacije između WSOC-a i sekundarnih vrsta, kao što su različiti neorganski joni dodatno potkrepljuje ovu pretpostavku (Cho & Park, 2013; Yang et al., 2005; Zhang et al., 2012). U aktuelnim istraživanjima WSOC se uglavnom koristi za procenu doprinosa SOA, dok više vrednosti WSOC-a tokom zime ukazuju na prisustvo jedinjenja koja potiču od sagorevanja biomase.

Elementarni ugljenik poznat je još i pod nazivima crni ugljenik, čađ ili ugljenik koji apsorbuje svetlost (LAC) (Chen et al., 2004; Petzold et al., 2013). Po strukturi je sličan grafitu i u inertnoj atmosferi je stabilan na temperaturi do 4000 K (Lack et al., 2014). EC poseduje sposobnost da apsorbuje svetlost u širokom spektru talasnih dužina (vidljiva, bliska i ultraljubičasta oblast), a u vazduhu je neisparljiv i nerastvoran u većini hemijskih rastvarača (Chen et al., 2004; Na et al., 2004). EC se u atmosferu oslobađa uglavnom direktno iz primarnih izvora. Najznačajniji izvori EC-a su: sagorevanje biomase i fosilnih goriva, kao i sagorevanje različitih materijala koji sadrže ugljenik (Pio et al., 2011; Ram & Sarin, 2010; Schauer et al., 2001; Viana et al., 2006). U zavisnosti od meteoroloških uslova i izvora iz kojih se emituje, EC se može zadržati u vazduhu i po nekoliko dana (Ogren & Charlson, 1983). Iz tog razloga može biti transportovan sa velikih razdaljina, zbog čega koncentracije EC-a mogu značajno da variraju u prostoru i vremenu.

2.2.2. Jonske vrste

Najčešće jonske vrste koje mogu biti prisutne u vazduhu uključuju sekundarno formirane neorganske jone kao što su nitrati, sulfati i amonijum joni. Pored pomenutih vrsta, u vazduhu su obično prisutni i joni koji vode poreklo iz morske soli i rastvorljivi joni prisutni u različitim vrstama prašine.

Nitratni joni (NO_3^-) u atmosferi se formiraju pri hemijskoj reakciji između gasovitog amonijaka i azotne kiseline, pri čemu nastaje amonijum-nitrat (NH_4NO_3) (Bauer et al., 2007). Amonijak, kao i različiti azotovi oksidi iz kojih može da se formira azotna kiselina, oslobađaju se iz brojnih prirodnih i antropogenih izvora. Glavnim izvorima amonijaka smatraju se: sintetička đubriva bogata azotom, izlučevine domaćih i divljih životinja, sagorevanje biomase i fosilnih goriva, kao i industrijski procesi (Bouwman et al., 1997). Azotovi oksidi, takođe mogu nastati u procesima sagorevanja fosilnih goriva i biomase, zatim u procesima stvaranja munja ili u različitim reakcijama između jedinjenja prisutnih u zemljištu (Seinfeld & Pandis, 1998). NH_4NO_3 može biti u čvrstoj i tečnoj fazi (vodeni rastvor), što zavisi od relativne vlažnosti vazduha (RH). Kada je RH niska, NH_4NO_3 je u čvrstom stanju, a kada je RH visok dominira tečno stanje. Veće količine nitrata uglavnom se stvaraju tokom zime. Međutim, u nekoliko studija utvrđene su više koncentracije NO_3^- tokom leta i jeseni (Ianniello et al., 2011; Masiol et al., 2015; Pathak et al., 2009; Xiang et al., 2017). Mogući razlog za ovakvu pojavu leži u pretpostavci da se NO_3^- tokom toplijeg vremena formiraju kroz različite heterogene reakcije koje se odvijaju na površini čestica (Ianniello et al., 2011; Pathak et al., 2009).

Sulfatni joni (SO_4^{2-}) prvenstveno nastaju oksidacijom sumpor-dioksida (SO_2) koji može biti prisutan u gasnoj ili tečnoj fazi aerosola. Najveće količine SO_2 u atmosferi nastaju kroz procese

sagorevanja fosilnih goriva u elektranama i saobraćaju, kao i tokom različitih industrijskih procesa. Manji deo SO_2 u atmosferu se oslobađa tokom vulkanskih erupcija. SO_2 u gasnoj fazi u atmosferi se oksiduje u prisustvu hidroksil radikala ($\bullet\text{OH}$), pri čemu nastaje sumporna kiselina (H_2SO_4), koja se potom kondenzuje i uzrokuje formiranja sulfata. SO_2 može da se rastvori u vodi koja ulazi u sastav aerosola, čime se stvara mogućnost nastajanja sulfata kroz nekoliko različitih reakcija. U vodi rastvoren SO_2 može da reaguje sa O_3 , vodonik peroksidom (H_2O_2), hidroksilnim radikalom, organskim peroksidima ili sa različitim azotovim oksidima (Seinfeld & Pandis, 1998). Osim oksidacije SO_2 , sulfati mogu nastati i direktno iz sumporne kiseline. U zavisnosti od koncentracije amonijaka u atmosferi, sumporna kiselina se prevodi u hidrogensulfatni jon (HSO_4^-) ili u amonijum sulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) (Seinfeld & Pandis, 1998). U prethodnim istraživanjima, tokom zime, u uslovima visoke RH i epizode izmaglice, ustanovljeno je da najveće količine SO_4^{2-} nastaju kroz heterogene reakcije oksidacije SO_2 , koje se odvijaju na vlažnim česticama aerosola ili u kapljicama oblaka (Li et al., 2011; Sun et al., 2006; Wang et al., 2012; Zhao et al., 2013).

Hloridni joni (Cl^-) u malom procentu mogu nastati u procesu sagorevanja uglja, dok veće koncentracije ovih jona potiču iz morske soli. Kalijumovi joni (K^+) nastaju pre svega u procesima sagorevanja biomase i fosilnih goriva (Andreae, 1983). Takođe, ovi joni kao i Cl^- mogu poticati iz morske soli, iz silikatnih i karbonatnih jedinjenja prisutnih u zemljištu ili mogu imati biogeno poreklo (Andreae, 1983; Artaxo & Hansson, 1995). Natrijumovi (Na^+), magnezijumovi (Mg^{2+}) i kalcijumovi (Ca^{2+}) joni uglavnom vode poreklo iz morske soli i erodiranih čestica tla (Xiang et al., 2017). Konačno, sva tri jona mogu biti prisutna i u česticama prašine koje vode poreklo iz saobraćaja.

2.2.3. Elementi sadržani u česticama

Među neorganskim komponentama koje se mogu naći u atmosferskom aerosolu važnu frakciju čine elementi prisutni u tragovima (TE). Kao i većina hemijskih komponenti prisutnih u vazduhu i TE mogu poticati iz brojnih prirodnih i antropogenih izvora. Dominantni izvori iz kojih se mogu emitovati obuhvataju: sagorevanje uglja, nafte i drveta, zatim građevinske, industrijske i poljoprivredne aktivnosti, vulkanske erupcije, spaljivanje otpada i čestice prašine različitog porekla (Andreae et al., 1998; Garrett, 2000; Lin et al., 2005; Park & Kim, 2005; Seinfeld & Pandis, 1998). S obzirom da elementi u tragovima imaju primarno poreklo, koncentracije uglavnom zavise od lokalnih izvora. Međutim, koncentraciji elementa u tragovima može doprineti i regionalni transport (Pan et al., 2013). U zavisnosti od izvora iz kojih se emituju, elementi u tragovima mogu biti prisutni u česticama različitog prečnika, od nanočestica do grubih čestica. S obzirom da su neisparljivi, TE ne podležu hemijskim transformacijama i uglavnom ostaju u obliku u kom su emitovani (Morawska & Zhang, 2002).

Brojni elementi prisutni u česticama koriste se kao marker vrste, na osnovu kojih je moguće identifikovanje potencijalnih izvora zagađenja. Prisustvo određenih elemenata u česticama, koji imaju karakteristično poreklo može zavisiti i od godišnjeg doba. Na primer, elementi zemljine kore obično su prisutni u višim koncentracijama tokom letnjeg perioda, dok elementi oslobođeni u procesima sagorevanja biomase dominiraju zimi. S druge strane, u industrijskim sredinama, godišnja doba nemaju značajniji uticaj na koncentracije TE. Konkretnije, koncentracije elemenata u tragovima uglavnom zavise od dinamike rada u okviru samog postrojenja ili industrijskog kompleksa. Primeri elemenata koji se mogu koristiti kao marker vrste za identifikovanje izvora iz kojih potiču prikazani su u Tabeli 2.

Tabela 2. Elementi koji se mogu koristiti kao marker vrste u cilju identifikacije različitih izvora (Calvo et al., 2013; Chen et al., 2016; Heo et al., 2009; Lin et al., 2005; Morata et al., 2008; Morawska & Zhang, 2002; Moreno et al., 2010; Querol et al., 2007; Valdés et al., 2013; Weckwerth, 2001; Yu et al., 2013)

Izvori	Industrija čelika	Cr, Ni, Mo, Cd, Se, Pb, Zn, Mn, Ni
	Metalurgija bakra i bakarnih legura	Cu, As, Bi, Ga, Cd, S, Mo, Bi, Ag, Zn, Ba
	Industrija keramike	Ce, Zr, Pb, As, Se, Cd, Co
	Teška industrija (rafinerije, rudnici, elektro centrale)	Ti, V, Cr, Co, Ni, Zn i Sb
	Petrohemijska industrija	Ni i V
	Sagorevanje ulja	V, Ni, Mn, Fe, Cr, As, S
	Sagorevanje uglja	Al, Sc, Se, Co, As, Ti, Th, S, Pb, Sb
	Proizvodnja gvožđa i čelika	Mn, Cr, Fe, Zn, W i Rb
	Industrija cementa	Ca
	Spaljivanje otpada	K, Zn, Pb, Sb
	Sagorevanje biomase	K, Br
	Požari	K, Pb, Ba, Sb, Sr
	Auspuh automobila	Platinumska grupa elemenata, Ce, Mo i Zn
	Benzin	Ce, La, Pt
	Dizel gorivo	S, P
	Mehaničko habanje guma	Zn
	Mehaničko habanje kočnica	Ba, Cu, Sb, Fe, Zn
	Prašina iz zemljišta	Al, Si, Ca, Fe, K, Cr, Mn, Ti, Mg
	Prašina sa puteva	Si, Fe, Al, Ca, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Ba

2.3. Slobodni radikali

Pod pojmom „slobodni radikali“ podrazumevaju se vrlo reaktivni atomi ili molekuli koji u svojoj strukturi sadrže nesparene elektrone (jedan ili više) i kao takvi mogu slobodno da postoje (Dasgupta & Klein, 2014). Slobodni radikali mogu da nastanu usled raskidanja veza u molekulu ili se mogu formirati tokom različitih redoks reakcija (Pham-Huy et al., 2008). Termin reaktivne kiseonične vrste predstavlja grupni naziv za kiseonik-centrirane radikale, kao i reaktivne vrste kiseonika koje nisu slobodni radikali, na primer H_2O_2 (Dasgupta & Klein, 2014). Slično ROS-u, postoje reaktivne azotne vrste (Reactive nitrogen species - RNS) koje se sastoje od azot-centriranih radikala i drugih reaktivnih molekula koji u svojoj strukturi sadrže azot. Najznačajniji slobodni radikali i antioksidansi prikazani su u Tabeli 3.

Tabela 3. Najznačajniji slobodni radikali i oksidansi (Dasgupta & Klein, 2014)

Slobodni radikali	Oksidansi
Superoksid anjon radikal ($O_2^{\bullet-}$)	Singletni kiseonik (1O_2)
Hidroksil radikal (OH^{\bullet})	Ozon (O_3)
Hidroperoksil radikal (HO_2^{\bullet})	Vodonik peroksid (H_2O_2)
Peroksil radikal (ROO^{\bullet})	Hipohloritni jon (ClO^-)
Alkoksi radikal (RO^{\bullet})	Azotna kiselina (HNO_3)
Lipid-peroksil radikal (LOO^{\bullet})	Azotsuboksid (N_2O)
Azot oksid ($\bullet NO$)	
Tiol radikal (RS^{\bullet})	
Protein radikal	
Lipidni radikali	

Slobodni radikali i drugi reaktivni molekuli koji se nalaze u živim organizmima mogu imati različiti uticaj (Valko et al., 2007). Pozitivno dejstvo ROS/RNS i drugih molekula ispoljava se pri malim ili umerenim koncentracijama, što podrazumeva njihovo učešće u različitim fiziološkim procesima u ljudskom organizmu, kao i funkcionisanju brojnih međućelijskih signalnih puteva. S druge strane, štetni efekti slobodnih radikala u biološkim sistemima ispoljavaju se u uslovima kada dođe do njihove prekomerne koncentracije, pri čemu ne postoji dovoljna količina antioksidativnih enzima ili antioksidanata male molekulske mase za njihovu neutralizaciju (Poprac et al., 2017). U najvažnije antioksidativne enzime ubrajaju se superoksid-dismutaza (SOD), katalaza (CAT), glutation-peroksidaza (GPX) i tioredoksin antioksidativni sistem (TRX) (Lehoux, 2006). Pored toga, žive ćelije mogu da sadrže i veliki broj antioksidativnih vrsta male molekulske mase, kao što su Vitamini E i C, karotenoidi i flavonoidi koji se mogu uneti ishranom. Narušavanje ravnoteže koja se javlja pri povećanoj proizvodnji radikala i smanjene sposobnosti organizma da se izbori sa viškom radikala ili popravi štetu koju su izazvali, definiše se kao oksidativni stres (Poprac et al., 2017).

Zbog nesparenih elektrona, slobodni radikali predstavljaju visoko reaktivne vrste koje mogu da izazovu oštećenja različitih bioloških molekula kao što su proteini, lipidi, ugljeni hidrati i nukleinske kiseline. Oštećenja bioloških molekula, a samim tim i ćelija, mogu uzrokovati brojne negativne efekte po zdravlje ljudi. Ovi efekti mogu se ispoljiti razvojem kardiovaskularnih bolesti, dijabetesa, degenerativnih promena koje su povezane sa starenjem, ili čak razvojem malignih oboljenja (Alfadda & Sallam, 2012).

U zavisnosti od procesa tokom kojih se formiraju, slobodni radikali mogu biti endogenog ili egzogenog porekla. Radikali endogenog porekla nastaju kroz različite biološke procese u živim organizmima. U ove procese ubrajaju su: mitohondrijalno disanje, autooksidacija bioloških molekula (npr. hemoglobina), različite enzimske reakcije, pucanje belih krvnih zrnaca, ishemija, različite infekcije, prisustvo metala u određenim reakcijama, kao i određene fiziološke manifestacije za vreme i nakon teškog fizičkog napora (Dasgupta & Klein, 2014; Phaniendra et al., 2015; Valko et al., 2006). Nasuprot endogenim, radikali egzogenog porekla nastaju pod uticajem brojnih spoljašnjih faktora na organizam. Najznačajniji spoljašnji izvori uključuju: ultraljubičasto zračenje (Aroun et al., 2012), cigarete (Faux et al., 2009), lekove, izloženost industrijskim rastvaračima (Al-Ghamdi et al., 2003) i zagađenje vazduha, odnosno izlaganje različitim česticama prisutnim u vazduhu (Al Hanai et al., 2019; Li et al., 1996; Osornio-Vargas et al., 2003).

ROS-ovi prisutni u atmosferi mogu se emitovati direktno iz primarnih izvora, kao što su na primer sagorevanje drveta ili emisije iz motornih vozila (Cheung et al., 2009; Kao & Wang, 2002; Stevanovic et al., 2017; Wu et al., 2017). Međutim, većina ROS-ova prisutnih u vazduhu nastaje u fotohemijским reakcijama između VOC-ova i različitih azotovih oksida (Seinfeld & Pandis, 1998). Pored toga, pojedine komponente koje mogu biti prisutne u vazduhu, kao što su prelazni metali (Fe, Cu i Zn) i kinoni, imaju sposobnost da reaguju sa drugim jedinjenjima pri čemu takođe dolazi do formiranja ROS-ova (Charrier & Anastasio, 2012; Lin & Yu, 2011).

ROS-ovi i drugi reaktivni molekuli u atmosferi mogu biti prisutni u gasnoj fazi aerosola ili vezani za čestice. Pretpostavlja se da ROS-ovi vezani za čestice imaju štetnije dejstvo na ljudski organizam. Naime, Friedlander i Yeh (1998) utvrdili su da većina ROS-ova u gasnoj fazi ima visoku rastvorljivost u vodi kao i visoku difuzivnost. Zbog ovih osobina, sluzokoža gornjih delova respiratornog trakta može da apsorbuje većinu ROS-ova koji se nalaze u gasnoj fazi, a pre samog deponovanja u plućima, što nije slučaj sa ROS-ovima vezanim za čestice.

Atmosferski ROS-ovi se mogu uneti u organizam udisanjem čestica koje već za sebe imaju vezane ROS-ove i/ili se ROS-ovi mogu stvoriti kroz različite reakcije koje su katalizovane specifičnim komponentama prisutnim u česticama (Dellinger et al., 2001; O'Brien, 1991). S obzirom da je direktno merenje ROS-ova u vazduhu kompleksan proces, u cilju ispitivanja toksičnosti čestica sve više se primenjuje utvrđivanje njihovog oksidativnog potencijala (eng.

Oxidative potential - OP). OP se definiše kao merilo sposobnosti čestica da oksiduju određene molekule, što za posledicu ima formiranje ROS-ova (Borm et al., 2007). U aktuelnim istraživanjima, toksičnost čestica, odnosno merenje OP-a, vrši se primenom različitih nećelijskih testova (eseja; eng. *cell-free assays*), kao i *in vitro* i *in vivo* ispitivanjima, što je opisano u nastavku.

2.3.1. Nećelijska merenja slobodnih radikala

Nećelijski eseji imaju ograničenu fiziološku validnost, s obzirom da se vrše bez stvarne interakcije koja se dešava između ćelije i čestica. S druge strane, ovi eseji su praktični i jednostavniji za upotrebu u odnosu na ćelijska ispitivanja i omogućavaju relativno brzo očitavanje podataka. Pored toga, za njihovu primenu nisu neophodni strogo kontrolisani uslovi, a u cilju ispitivanja izvora, uzorkovanje se može sprovoditi na različitim lokacijama. Prednost ovih testova u odnosu na *in vitro* merenja ogleda se pre svega u nižoj ceni reagensa potrebnih za analize, kao i kraćem vremenu potrebnom za primenu eseja.

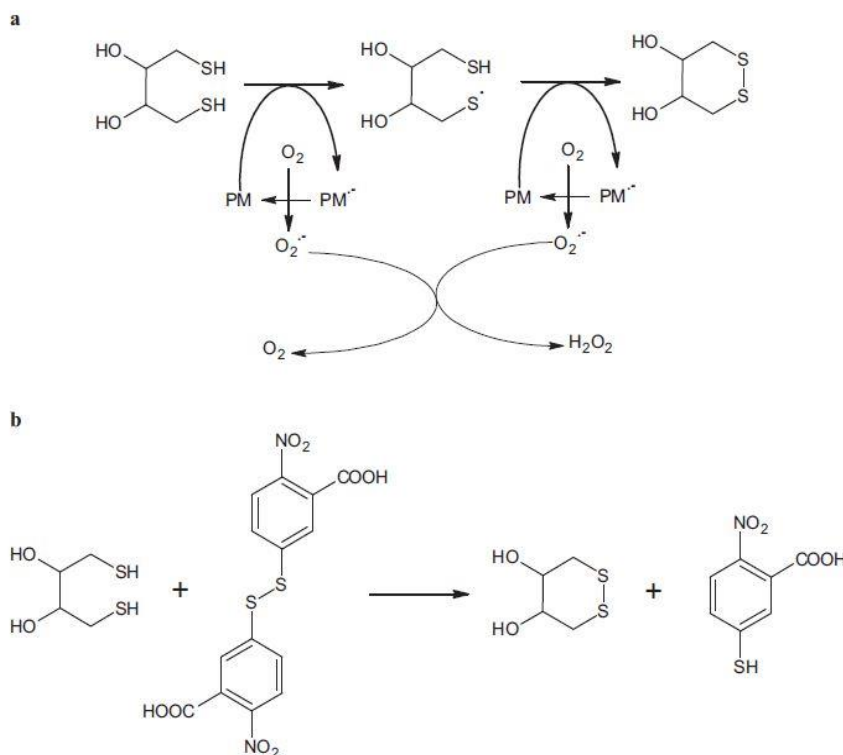
2.3.1.1. Elektronska paramagnetna rezonancija

Elektronska paramagnetna rezonancija (EPR), poznata i pod nazivom elektronska spinska rezonancija, trenutno je jedina metoda koja omogućava kvantifikaciju različitih slobodno radikalskih vrsta direktno iz uzorka. Ovom metodom omogućava kvantifikaciju različitih slobodnih radikala primenom spin-trap tehnike u kombinaciji sa specifičnim reagensima. EPR tehnika koristi se za ispitivanje nanočestica kao i ispitivanje ROS-ova nastalih u prisustvu čestica. Na primer, EPR tehnika koristi se za ispitivanje nanočestica i formiranje hidroksilnih radikala, koji nastaju u prisustvu H₂O₂, primenom 5,5-dimetil-1-pirolin-N-oksida (DMPO) (Knaapen et al., 2002). Zatim, ova tehnika omogućava praćenje formiranja superoksidnog anjona, primenom 1-hidroksi-4-fosfonoksi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (PP-H) (Papageorgiou et al., 2007). Ova tehnika se takođe koristi i kako bi se pokazala specifičnost nanočestica, koje imaju sposobnost da u okruženju bez ćelija spreče stvaranje ROS-ova (Fenoglio et al., 2008). Međutim, nedostaci ove metode ogledaju se pre svega u kompleksnosti EPR instrumenta kao i visokoj ceni. Pored toga, formiranje ROS-ova može da nastane kao posledica određenih hemijskih i fizičkih smetnji sa spin trap reagensima (Stone et al., 2009). S obzirom na kompleksnost EPR tehnike, poslednjih decenija razvijeni su brojni manje složeni eseji koji omogućavaju određivanje OP-a čestica.

2.3.1.2. Ditiotreitolni esej

Ditiotreitolni esej (DTT) je široko primenjen nećelijski esej koji omogućava merenje OP-a respirabilnih čestica (Cho et al., 2005; Verma et al., 2011). Značajan iskorak u ovoj oblasti napravili su Kumagai i sar. (2002) koji su dokazali da redoks aktivna jedinjenja, kao što su kinoni, katalizuju prenos elektrona sa DTT-a na kiseonik, pri čemu dolazi do formiranja superoksidnog anjona. Mehanizam ove reakcije prikazan je na Slici 4. U ovom eseju, redoks-aktivne hemijske vrste prisutne u česticama dovode do oksidacije DTT-a u njegov disulfidni oblik, a brzina potrošnje DTT-a koristi se kao merilo oksidacione sposobnosti čestica. Redoks-aktivne vrste u PM, nakon oksidacije DTT-a, doniraju elektron rastvorenom molekulskom kiseoniku, pri čemu dolazi do formiranja superoksid anjona. Preostala količina DTT-a, koja nije izreagovala, zatim stupa u reakciju sa 5,5'-ditiobis-2-nitrobenzoevom kiselinom (DTNB), pri čemu se formira žuto obojena 5-merkapt-2-nitrobenzoeva kiselina (TNB). TNB poseduje visok molarni koeficijent apsorptivnosti

($14.150 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) u vidljivom delu spektra (412 nm), koji se meri najkasnije 2 h od formiranja ovog jedinjenja. DTT zapravo predstavlja surogat ćelijskog oksidansa NADPH, koji redukuje kiseonik do O_2^- (Biswas et al., 2009). Iz tog razloga, stopa stvaranja ovog radikala u prisustvu čestica meri se brzinom potrošnje DTT, koja je proporcionalna koncentraciji redoks-aktivnih vrsta u ispitivanom uzorku. Superoksidni anjon može da formira i druge radikale, kao što su na primer H_2O_2 ili u prisustvu pojedinih metala hidroksil radikal. Nedostatak ovog eseja ogleda se u činjenici da se njegovom primenom ne mogu kvantifikovati specifične reaktivne vrste kiseonika, već se samo može odrediti ukupna mera oksidacije analiziranog uzorka (Charrier & Anastasio, 2012). Treba napomenuti da su jedinjenja DTNB i TNB osetljiva na svetlost, zbog čega je ovaj esej neophodno izvoditi u zatamnjenoj prostoriji.

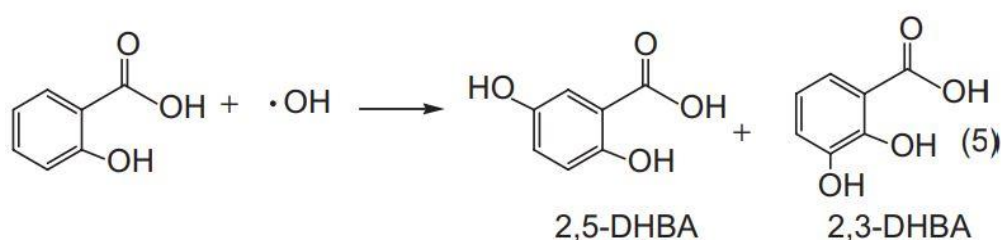
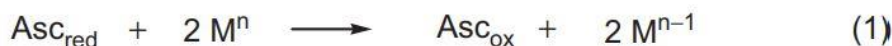


Slika 4. a) Oksidacija DTT-a redoks aktivnim vrstama prisutnim u česticama uz naknadno formiranje ROS-ova, b) reakcija DTT sa DTNB (Visentin et al., 2016)

2.3.1.3. Esej sa askorbinskom kiselinom

Askorbinska kiselina (askorbat, AA ili ASc) ili vitamin C, je prirodno, u vodi rastvorno organsko jedinjenje koje poseduje antioksidativna svojstva. Esej sa ovom kiselinom, kao analitičkom metodom za određivanje OP-a čestica prvi put su primenili DiStefano i sar. (2009). Ovaj esej bazira se na sposobnosti metalnih jona da katalizuju Fentonovu reakciju u kojoj se H_2O_2 prevodi u hidroksil radikal, što je prikazano na Slici 5. ASc na samom početku eseja omogućava redukciju metalnih jona (reakcija 1), a zatim redukovani oblik metala u prisustvu kiseonika dovodi do formiranja superoksid radikala (reakcija 2). Nakon toga, superoksid radikal se disproporcioniše na molekularni kiseonik i H_2O_2 (reakcija 3). U pretposlednjem koraku, metalni joni katalizuju Fentonovu reakciju i prevode H_2O_2 u hidroksil radikal (reakcija 4). Ovako formiran, $\cdot\text{OH}$ radikal reaguje sa salicilnom kiselinom pri čemu se formiraju dva jedinjenja: 2,3- i 2,5-dihidroksibenzoat (DHBA). Brzina formiranja ova dva jedinjenja, a samim tim i nestajanja $\cdot\text{OH}$ radikala prati se metodom tačne hromatografije visokih performansi (HPLC). Ovaj esej do sada je našao najveću

primenu u analizi prelaznih metala koji ulaze u sastav čestica oslobođenih u procesu sagorevanja dizel goriva (Fang et al., 2016; Janssen et al., 2014; Pant et al., 2015; Visentin et al., 2016).



Slika 5. Hemijske reakcije tokom eseja sa askorbinskom kiselinom (M^n -oksidovan oblik metalnog jona i M^{n-1} -redukovano oblik metalnog jona) (DiStefano et al., 2009)

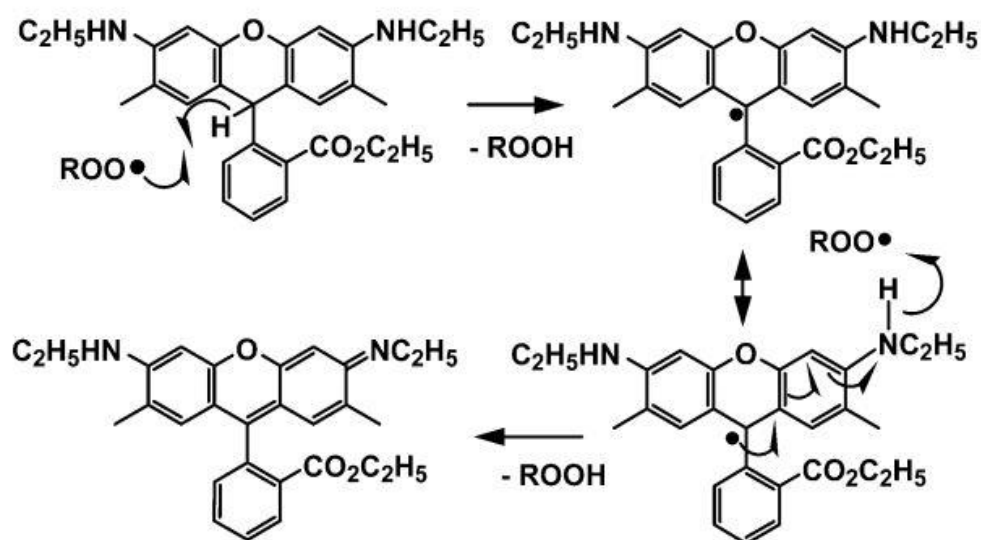
2.3.1.4. Esej sa para-hidroksifenil acetatnom kiselinom

Esej sa para-hidroksifenilacetatnom kiselinom (POHPAA) koristi se za kvantifikaciju organskih peroksida i H_2O_2 prisutnih u vodenim rastvorima ambijentalnih čestica (Hasson et al., 2001). Na početku eseja uzorkovani peroksidi, prisutni u česticama razdvajaju se na C18 analitičkoj koloni. Smeša POHPAA i peroksidaze iz korena rena (eng. Horseradish peroxidase - HRP) dodaju se na kraju kolone. HRP u ovom eseju služi kao katalizator koji ubrzava stehiometrijsku reakciju između prisutnih peroksida i POHPAA. Nakon ove reakcije formira se po jedan POHPAA dimer svakog prisutnog peroksidnog molekula. Dimeri se po završetku eseja detektuju na HPLC-u sa fluorescentnim detektorom (ekscitacija na 320 nm, odnosno emisija na 400 nm). Detekcija se bazira na poređenju vremena zadržavanja svakog dimera sa zadržavanjem različitih peroksida koji su sintetisani u laboratorijskim uslovima (Hasson et al., 2001; Hasson & Paulson, 2003). Prednost ovog eseja ogleda se u relativno brznoj reakciji između POHPAA i prisutnih peroksida, koja se dešava najkasnije 5 minuta od početka reakcije (Svensson et al., 2004). Takođe, stabilnost POHPAA prema autooksidaciji u prisustvu svetlosti i vazduha smanjuje mogućnost nastajanja greške koja potiče od samog reagensa (Venkatachari & Hopke, 2008).

2.3.1.5. Esej sa dihidrorodaminom

Esej sa dihidrorodaminom (DHR) koristi se za merenje količine ROS-ova prisutnih u dimu cigareta (Ou & Huang, 2006). DHR se u biološkim sistemima koristi kao indikator oksidativnog stresa i osetljiv je na ROS-ove kao što su $\text{RO}\cdot$ i $\text{ROO}\cdot$ (Johnson & Spence, 2010). Za detekciju ROS-ova prisutnih u dimu cigareta mogu se koristiti dva oblika dihidroksirodamina, DHR-6G i DHR-

123 (Crow, 1997). Razlika u strukturi ova dva jedinjenja ogleda se u prisustvu dve dodatne metil grupe koje poseduje DHR-6G, što ga čini bogatijim elektronima u odnosu na DHR-123. Iz tog razloga, DHR-6G je skloniji oksidaciji i predstavlja pogodniji reagens za detekciju ROS-ova (Ou & Huang, 2006). Na osnovu predloženog mehanizma (Slika 6), DHR-6G može da reaguje sa peroksil radikalom usled čega dolazi do formiranja izrazito fluorescentnog rodamina-6G (Ou & Huang, 2006). Količina prisutnih ROS-ova u uzorku dima cigareta kvantifikuje se formiranjem kalibracione prave, konstruisane na osnovu intenziteta fluorescencije poznatih koncentracija rodamina-6G. Ograničenje ovog eseja predstavlja osetljivost DHR-6G na svetlost i kiseonik iz vazduha. Konkretnije, stvaranje pozadinske fluorescencije koja se javlja zbog osetljivosti ovog reagensa može značajno da utiče na rezultat merenja.

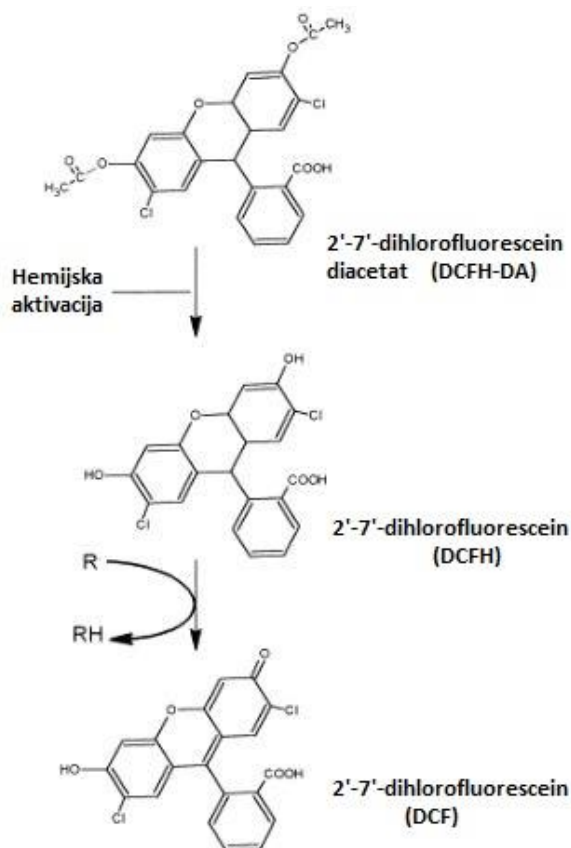


Slika 6. Mehanizam reakcije između DHR-6G i radikala (Ou & Huang, 2006)

2.3.1.6. Dihlorofluorescein-diacetatni esej

Upotreba jedinjenja pod nazivom 2',7'-dihlorofluorescein-diacetat (DCFH-DA), za detekciju H_2O_2 datira još iz 1965. godine kada je prvi put opisana od strane Keston i Brandt (1965). Ova metoda fluorimetrijskog testa, omogućava detektovanje vrlo niske količine peroksida (pmol) (Cathcart et al., 1983), i već dugi niz godina se primenjuje u biološkim sistemima kao indikator oksidativnog stresa (LeBel et al., 1992). Međutim, primena ovog eseja za merenje OP-a atmosferskih čestica započela je 1998. godine (Antonini et al., 1998). Ovaj esej koristi se za kvantitativno određivanje reaktivnih kiseoničnih vrsta prisutnih u PM-u, a posebno vodonik-peroksida, i prilagođen je kako za ćelijske tako i za nećelijske studije. DCFH-DA je nefluorescentni reagens koji u prisustvu ROS-ova postaje fluorescentan. Kao što je prikazano na Slici 7, na početku ovog eseja vrši se hidroliza DCFH-DA pomoću NaOH ili KOH, pri čemu se formira 2',7'-dihlorofluorescein (DCFH). Nakon hidrolize, u prisustvu ROS-ova, DCFH se oksiduje do svog fluorescentnog, žuto obojenog oblika (DCF). Ovo jedinjenje nakon ekscitacije na 485 nm, emituje fluorescenciju koja se detektuje na 535 nm. Intenzitet izmerene fluorescencije najčešće se preračunava kao ekvivalent H_2O_2 koji se očitava sa prethodno konstruisane kalibracione prave. Vodonik peroksid može da oksiduje DCFH samo u prisustvu katalizatora, za šta se koristi HRP. Ova esej najčešće se koristi za detekciju atmosferskih ROS-ova (Hung & Wang, 2001; Venkatachari & Hopke, 2008; Venkatachari et al., 2007), određivanje svojstvenog oksidativnog potencijala nanočestica (Lu et al., 2009), ROS-ova formiranih iz specifičnog izvora kao što je

sagorevanje cigareta (Zhao & Hopke, 2012) i ROS-ova nastalih sagorevanjem dizel goriva (Chuang et al., 2011).

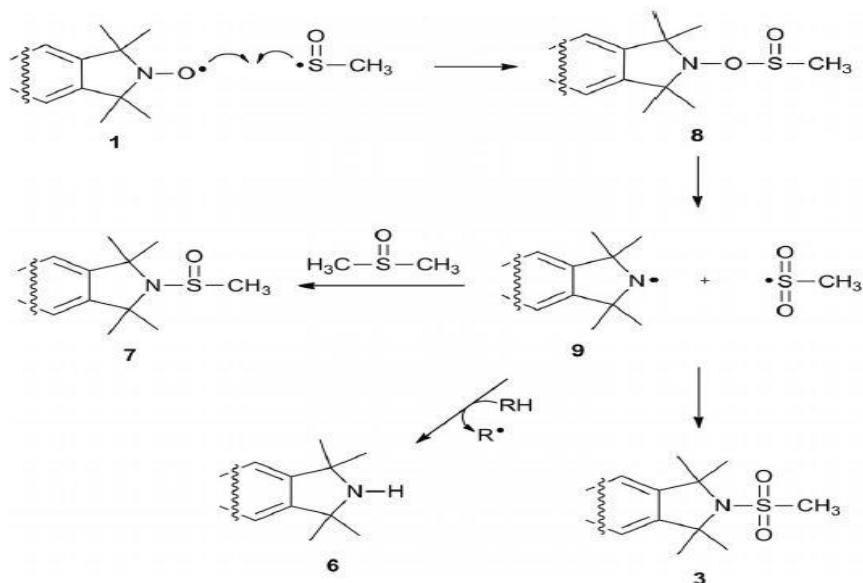


Slika 7. Mehanizam delovanja DCFH-DA u nećelijskim sistemima (Bourré et al., 2002)

2.3.1.7. Profluorescentni nitroksidni esej

Među različitim esejima koji omogućavaju određivanje ROS-ova vezanih za PM, veoma osetljiv i efikasan metod predstavlja njihovo direktno „hvatanje“ pomoću profluorescentnih nitroksida (PFN) (Hedayat et al., 2014). Nitroksidi predstavljaju slobodne radikalske grupe, koje su klasifikovane kao profluorescentne, s obzirom da pri normalnim uslovima emituju slabu fluorescenciju. Slaba fluorescencija objašnjava se formiranjem kovalentne veze između fluorofore osnovnog jedinjenja i dela nitroksidne grupe, koja gasi pobuđena stanja, što dovodi do suzbijanja fluorescencije (Blinco et al., 2011). Međutim, pod određenim uslovima nitroksidi se mogu transformisati u različite forme koje postaju izrazito fluorescentne. Ove transformacije, dešavaju se u prisustvu različitih ROS-ova, zbog čega ova metoda predstavlja vrlo efikasan način za njihovu detekciju. Nakon završene reakcije između nitroksidne grupe i ROS-a, gašenje koje je vodilo do suzbijanja fluorescencije se uklanja i PFN se transformiše u svoj izrazito fluorescentan oblik (Slika 8). Za detekciju ROS-ova koji se mogu naći u česticama ambijentalnog vazduha, najčešće se koristi 9,10-bis(feniletinil)antracen (BPEA, osnovno jedinjenje koje poseduje fluoroforu) povezan za petočlani prsten koji u sebi sadrži nitroksidnu grupu (Fairfull-Smith & Bottle, 2008). Na ovaj način formira se profluorescentni nitroksid - BPEAnit. Kada se reakcija izvodi u dimetil sulfoksidu (DMSO), BPEAnit predstavlja takozvanu „zamku“ za određene vrste radikala, kao što su ugljenik-centrirani, sumpor-centrirani, peroksil i hidroksil radikali (Stevanovic et al., 2012). Ovaj esej najčešće se primenjuje za detekciju ROS-ova prisutnih u česticama koje nastaju sagorevanjem

cigareta (Miljevic et al., 2010), drva, biomase, peleta, kao i detekciju ROS-ova nastalih radom dizel motora (Miljević et al., 2010; Stevanovic et al., 2013; Surawski et al., 2010).



Slika 8. Reakcija BPEAnit sa ROS-ovima u prisustvu DMSO-a (Stevanovic et al., 2012)

2.3.2. *In vitro* i *in vivo* ispitivanja

Oba metodološka pristupa, i *in vitro* i *in vivo*, imaju za cilj ispitivanje biohemijskih i molekularnih mehanizama toksičnih čestica, koje ulaze u sastav ambijentalnog vazduha. Dodatno, ovakve vrste ispitivanja omogućavaju uvid i u konkretne negativne efekte koje čestice mogu izazvati kod ljudi.

In vitro metode se zasnivaju na upotrebi kultivisanih ćelija koje mogu biti imobilisane ili sveže prikupljene. U cilju ispitivanja toksičnosti ambijentalnih čestica najčešće se koriste ćelije pluća (Crobeddu et al., 2017; Daher et al., 2014; Mirowsky et al., 2015; Zhang et al., 2008). Ovakve vrste merenja, mogu da detektuju konkretne promene koje se dešavaju na površini ili unutar ćelija, što pomaže boljem razumevanju mehanizama toksičnosti čestica. Prednosti ovakvih ispitivanja ogledaju se u relativno pristupačnoj ceni ćelijskih kultura potrebnih za testiranje i brzini merenja. Međutim, glavno ograničenje *in vitro* istraživanja predstavlja upotreba izolovanih ćelija, čime se isključuje interakcija sa susednim ćelijama, kao i međućelijska signalizacija koja je neophodna za homeostazu tkiva i organa (Carere et al., 2002).

In vivo metode koje se primenjuju na živim organizmima (miševi, pacovi i hrčci) i daju najpouzdanije rezultate u ispitivanju toksičnosti čestica. Dva glavna pristupa koja se primenjuju su: intratrahealna inhalacija i intratrahealna instilacija (Driscoll et al., 2000). Primena inhalacione metode zahteva posedovanje skupih komora u kojima se životinje izlažu određenim česticama, dok metoda instilacije zahteva direktno unošenje čestica u traheju. Budući da se pomenuta ispitivanja vrše na živim organizmima ona omogućavaju najrelevantnije rezultate (Cho et al., 2018).

3. METODOLOGIJA ISTRAŽIVANJA

Kako bi se ispitale sezonske promene u hemijskom sastavu i OP-u respirabilnih čestica, prvi deo merenja u okviru ove doktorske disertacije bio je usmeren na sakupljanje uzoraka čestica u dve različite sredine. $PM_{2.5}$ i PM_{10} uzorci istovremeno su sakupljeni u urbanoj (Beograd) i urbano-industrijskoj sredini (Bor), u trajanju od po 20 dana, tokom dve karakteristične sezone. Kako bi se ispitale dnevne fluktuacije, drugi deo merenja sproveden je u urbanoj sredini koja je pod snažnim uticajem saobraćaja (u blizini Terazijskog tunela). Za uzorkovanje $PM_{2.5}$ i PM_{10} korišćene su referentne gravimetrijske pumpe (LVS3, Sven Leckel, Germany), koje su radile pri protoku od $2.3 \text{ m}^3/\text{h}$, a uzorci su sakupljeni na kvarcnim filterima (Whitman® QA-M, 47 mm).

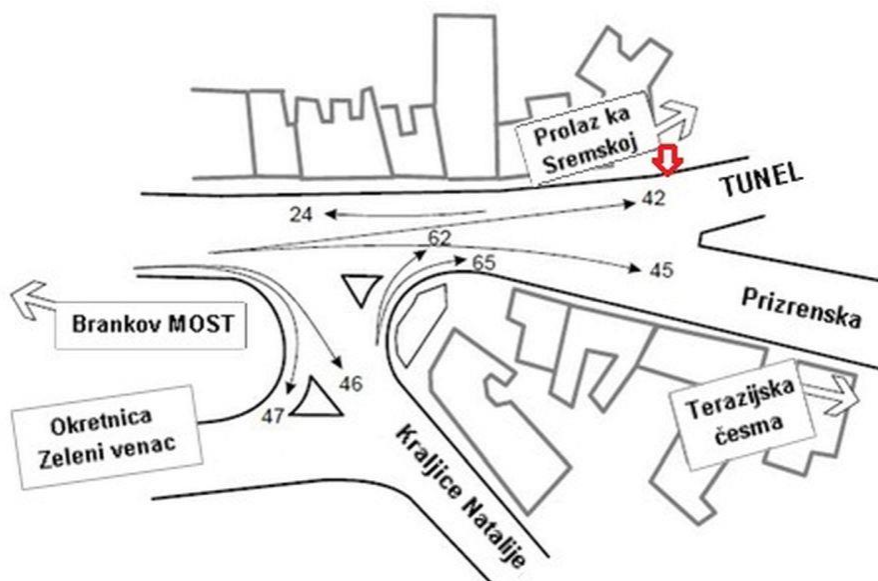
3.1. Prostorni i vremenski okvir uzorkovanja

3.1.1. Merna mesta

Uzorkovanja u Beogradu i Boru izvršena su pored mernih stanica koje pripadaju Državnoj mreži automatskih stanica za monitoring kvaliteta vazduha, kojima rukovodi Agencija za zaštitu životne sredine. Uzorkovanje u Beogradu, izvršeno je pored automatske merne stanice „Stari grad“, koja se nalazila u dvorištu Osnovne škole „Mihajlo Petrović Alas“ ($44^\circ 49' 16.032'' \text{ N}$, $20^\circ 27' 32.8068'' \text{ E}$). Ovo merno mesto locirano je u samom centru grada, odnosno u stambeno-poslovnoj zoni. Pomenuta lokacija okarakterisana je kao urban background - UB (u daljem tekstu samo urbana sredina). UB predstavlja gradsku sredinu na kojoj za razliku od ruralnih, industrijskih ili sredina koje su pod uticajem saobraćaja, ne postoje izvori koji značajno doprinose zagađenju vazduha. U skladu sa tim, na ovoj lokaciji očekivano je da su koncentracije većine zagađivača na nižem nivou.

Uzorkovanje u Boru, sprovedeno je kod automatske merne stanice „Bor Institut RIM“, pored jedne od najprometnijih ulica u gradu i Instituta za rudarstvo i metalurgiju Bor ($44^\circ 3' 35.7732'' \text{ N}$, $22^\circ 6' 5.1624'' \text{ E}$). Ovo merno mesto locirano je na udaljenosti od oko 2 km jugo-jugozapadno od Rudarsko-topioničarskog basena Bor (RTB). S obzirom da RTB u svom pogonu sadrži topionicu bakra, fabriku za proizvodnju H_2SO_4 , pogon za proizvodnju plemenitih metala, energanu, toplanu, kao i livnicu bakra i bakarnih ruda, ovo mesto predstavlja tipičnu urbano-industrijsku sredinu (UI). Za razliku od UB, u UI je očekivano da koncentracije zagađivača karakterističnih za industrijsku sredinu budu na znatno višem nivou.

Merenje kod Terazijskog tunela sprovedeno je na terasi poslovne zgrade koja se nalazila u neposrednoj blizini tunela ($44^\circ 48' 51.2'' \text{ N}$ $20^\circ 27' 31.1'' \text{ E}$) (Slika 9). Ovo merno mesto bilo je udaljeno oko 10 m od izlaza iz tunela, u smeru prema Brankovom mostu. Terazijski tunel dugačak je 223 m i s obzirom da spaja stari i novi deo grada, predstavlja jednu od najprometnijih tačaka u Beogradu. Prosečna gustina saobraćaja u periodu od 7 h ujutru do 22 h uveče iznosila je 4000 vozila na sat, dok je ova vrednost tokom noći uglavnom bila prepolovljena. Iz pomenutih razloga, ovo merno mesto predstavlja urbanu sredinu pod uticajem saobraćaja (urban traffic-UT), pa se samim tim očekuje da koncentracije većine zagađivača u vazduhu budu na višem nivou.



Slika 9. Skica mernog mesta kod Terazijskog tunela

3.1.2. Vremenski okvir uzorkovanja

Kampanje uzorkovanja u Beogradu i Boru sprovedene su u istom vremenskom periodu. Tokom leta, uzorci respirabilnih čestica sakupljani su u periodu od 11.08.2016. do 30.08.2016. godine, dok su tokom zime uzorci prikupljeni od 26.12.2016. do 14.01.2017. godine. Vršeno je 24 h uzorkovanje, koje je realizovano svakog dana u isto vreme, odnosno u 9 h ujutru sa odstupanjem od ± 15 min. Tokom oba perioda uzorkovanja prikupljeno je ukupno 160 validnih filtera (80 za $PM_{2.5}$ i 80 za PM_{10}), kao i dodatnih 16 blank filtera (za svaku kampanju i svako merno mesto po 2). Predviđene varijable u ovom istraživanju podložne su meteorološkim uslovima zbog čega su tokom letnje i zimske kampanje merenja, u obe ispitivane sredine praćeni osnovni parametri: temperatura (T), pritisak (P), relativna vlažnost vazduha (RH), brzina vetra (WS) i pravac vetra (WD). Za potrebe merenja ovih parametara u urbanoj sredini korišćena je meteorološka stanica tipa Vaisala Weather Transmitter WXT520. Podaci o meteorološkim parametrima tokom kampanja merenja u urbano-industrijskoj sredini preuzeti su sa meteorološke stanice koja je pripadala Institutu za rudarstvo i metalurgiju Bor. Dostupni podaci bili izraženi kao srednje satne vrednosti, a za potrebe dalje analize korišćene su prosečne 24 h vrednosti.

Uzorkovanje obe frakcije čestica u blizini Terazijskog tunela sprovedeno je u drugoj polovini maja 2016. godine, u periodu od 18. - 20.05.2016. i od 25. - 29.05.2016. godine. Kako bi se ispitala zagađenost vazduha tokom dana u periodima kada se stvaraju karakteristične gužve - „špicevi“ u saobraćaju, uzorkovanje čestica sprovedeno je na svaka tri sata u periodu između 8 h i 17 h. Period uzorkovanja od 8 h do 11 h označen je kao jutarnji špic, period od 11 h do 14 h kao podnevni, dok je vremenski interval od 14 h do 17 h označen kao posle podnevni špic. Tokom ove kampanje prikupljeno je 24 uzorka $PM_{2.5}$, 24 uzorka PM_{10} , kao i 4 blank uzorka (za svaku frakciju po 2).

3.2. Gravimetrijsko određivanje mase respirabilnih čestica

Masene koncentracije obe frakcije čestica određene su gravimetrijski prema standardnoj proceduri SRPS EN 12341 (2015). Pre uzorkovanja, kvarcni filteri su žareni 3 h na temperaturi od 900°C kako bi se otklonile eventualno prisutne nečistoće. S obzirom da vlaga iz vazduhu može da utiče na masu filtera, pre i nakon uzorkovanja, filteri su kondicionirani 48 h u kontrolisanim uslovima, tj. pri relativnoj vlažnosti od $50 \pm 5\%$ i temperaturi od 20 ± 1 °C. Za određivanje mase čestica korišćena je mikrovaga, MYA 5.3Y (RADWAG, Poland), sa minimalnom rezolucijom od 1 µg. Svi uzorkovani, kao i blank filteri, mereni su dva puta, a za dalju analizu korišćena je srednja vrednost. Masa prikupljenih čestica (µg) na filteru izračunata iz razlike mase filtera sa česticama (m_c) i mase ne izloženog filtera (praznog, m_p). Na kraju, masena koncentracija izražena u $\mu\text{g}/\text{m}^3$, izračunata je prema Jednačini 1, odnosno deljenjem mase čestica sakupljene na filteru sa zapreminom vazduha (m^3) koja je prošla kroz filter tokom 24 h.

$$C = \frac{m_c - m_p}{V} (\mu\text{g}/\text{m}^3) \quad (1)$$

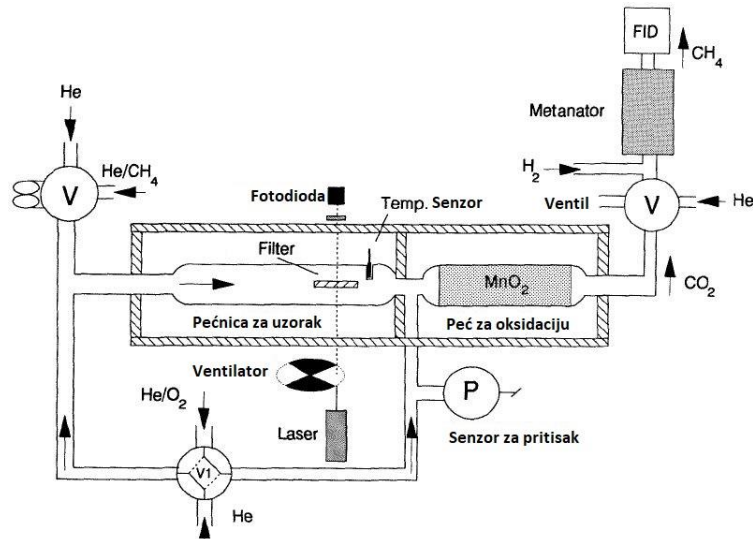
3.3. Ekstrakcija uzoraka i priprema za dalje analize

Nakon gravimetrijskog određivanja mase čestica, koje predstavlja prvi korak u njihovoj karakterizaciji, uzorci su pripremljeni za dalje analize tako što su podvrgnuti procesu ekstrakcije. Za potrebe određivanja WSOC-a, anjona, katjona, kao i određivanje OP-a primenom DTT i DCFH eseja, ¼ svakog uzorkovanog, kao i blank filtera, ekstrahovana je u 12 ml dejonizovane vode visoke čistoće (18 MΩ). Ekstrakcija u vodi kao rastvaraču, korišćena je zato što ekstrakcija u metanolu može dovesti do oslobađanja različitih hidrofilnih i hidrofobnih jedinjenja koje mogu značajno da utiču na rezultat DTT eseja (Verma et al., 2012). Ekstrakcija je izvedena upotrebom orbitalnog šejkera (IKA® KS 130) pri brzini od 800 rpm tokom 90 min. Pre analize, pripremljeni vodeni ekstrakti filtrirani su kroz najlonske špic filtere, prečnika 0.22 µm. Priprema uzoraka za analizu elemenata biće objašnjena kasnije u potpoglavlju 3.6, a jedina analiza koja nije zahtevala prethodnu pripremu uzoraka bilo je određivanje ugljeničnih čestica.

3.4. Određivanje masene koncentracije ugljeničnih čestica

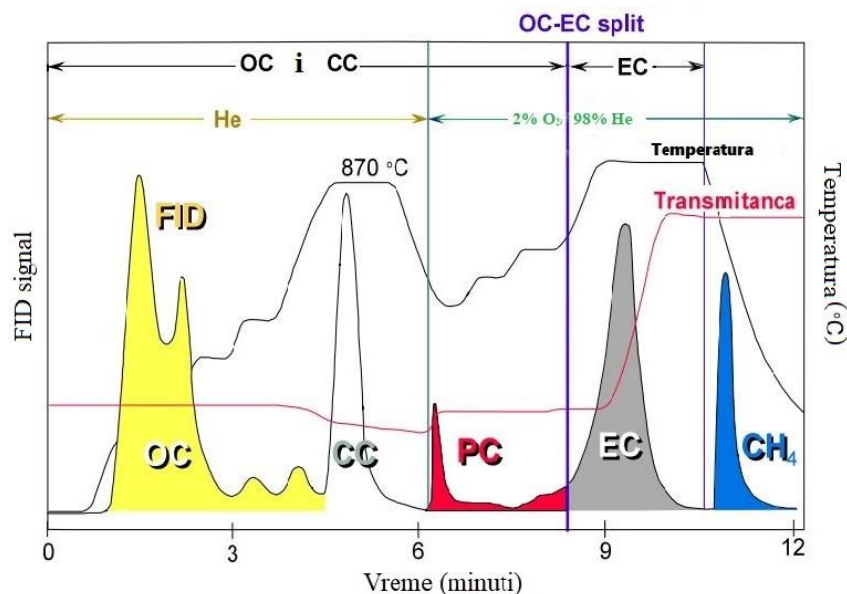
3.4.1. Određivanje organskog, elementarnog i totalnog ugljenika

Ugljenične čestice (OC, EC i TC) u PM_{2.5} i PM₁₀ određene su pomoću laboratorijskog analizatora ugljenika (Carbon Aerosol Analyzer, SunSet Lab. Inc-model 5L), čiji je shematski prikaz ilustrovan na Slici 10. Za potrebe analize uzoraka prikupljenih u obe sredine, korišćena je termo-optička transmisiona (TOT) metoda, uz primenu NIOSH-like protokola (Birch & Cary, 1996).



Slika 10. Shematski prikaz analizatora ugljenika (model 5L) (Birch & Cary, 1996)

NIOSH-like protokol omogućava određivanje ugljeničnih čestica kroz dve faze, koje su prikazane na Slici 11. OC određuje se u prvoj (u atmosferi čistog He) a EC u drugoj fazi (u smeši 2% O₂ i 98% He). Pre početka snimanja, isečen je uzorak kvarcnog filtera veličine 1 cm × 1.5 cm i stavljen u pećnicu instrumenta. Uzorak se tokom prve faze zagreva od 0 °C do 870 °C, prolaskom kroz četiri temperaturna koraka (310 °C, 475 °C, 615 °C i 870 °C). Tokom ove faze zbog visoke temperature dolazi do termičke desorpcije prisutnih organskih jedinjenja i pirolize. Produkti nastali tokom ove faze sprovode se u drugi deo pećnice, pomoću nosećeg gasa (He), gde dolazi do oksidacije ugljenika u CO₂. Nastali CO₂ se zatim uvodi u metanator gde se meša sa H₂ i u prisustvu katalizatora kvantitativno redukuje do CH₄, koji se meri pomoću plameno-jonizujućeg detektora (FID). Potrebno je naglasiti da u ovoj fazi, tokom procesa pirolize, značajan procenat (do 30%) organskih jedinjenja prisutnih u uzorku može da se prevedu u EC.



Slika 11. Primer termograma dobijenog primenom NIOSH-like protokola (Birch, 2003)

Kada se završi prva faza uzorak se hladi do temperature od 550 °C što ujedno predstavlja i početnu temperaturu druge faze. Tokom druge faze, uzorak se ponovo zagreva do temperature od 870 °C prolaskom kroz pet temperaturnih tačaka (625 °C, 700 °C, 775 °C, 850 °C i 870 °C). U ovoj fazi zbog prisustva O₂ dolazi do oksidacije elementarnog ugljenika (zajedno sa EC-om koji je nastao tokom pirolize u prvoj fazi) u CO₂. Zatim sledi identičan postupak konverzije CO₂ u CH₄ i detekcije pomoću FID-a.

Od početka analize, kroz uzorak se kontinuirano propušta He-Ne laserska svetlost čime se prati promena početne vrednosti intenziteta lasera. S obzirom da tokom analize dolazi do sagorevanja OC-a, samim tim se i intenzitet laserske svetlosti smanjuje. Smanjenje intenziteta odvija se konstantno tokom prve faze, dok se zbog oksidacije EC u drugoj fazi registruje porast intenziteta laserske svetlosti. Taj trenutak, tj. tačka u kojoj se vrednost intenziteta laserske svetlosti u drugoj fazi izjednači sa intenzitetom na samom početku analize naziva se „split time“. Split time predstavlja trenutak razdvajanja organskog od elementarnog ugljenika. Kako bi se izbegle greške koje bi dovele do smanjenja procene vrednosti OC-a, smatra se da deo EC-a koji je određen pre split time-a potiče od pirolize i na taj način se koriguju dobijene vrednosti OC-a. Kalibracija instrumenta, odnosno ubrizgavanje poznate količine metana (unutrašnji standard) pre svake analize omogućava pravilan rad ovog instrumenta.

3.4.2. Određivanje organskog ugljenika rastvornog u vodi

Određivanje WSOC-a sprovedeno je korišćenjem analizatora totalnog ugljenika TOC-V_{CPN} (Shimadzu, Kyoto, Japan) (Slika 12), uz upotrebu „non-purgeable organic carbon“ (NPOC) metode (Timonen et al., 2008). Tokom prve faze analize, uzorak pripremljen prema uputstvu opisanom u Poglavlju 3.3, zakišeljiva se 2 M hlorovodoničnom kiselinom (HCl) u špricu za uzorkovanje. Zatim se noseći gas (sintetički vazduh) visoke čistoće proizvoda kroz uzorak kako bi se eliminisali eventualno prisutni karbonati (CO₃²⁻) i CO₂. Tokom druge faze, uzorak se ubrizgava u pećnicu instrumenta, zagrejanu na 680 °C, gde se organska jedinjenja katalitički oksiduju do CO₂. Nakon toga, nastali CO₂ se nosećim gasom dovodi do ćelije nedisperzionog infracrvenog (non-dispersive infrared) gasnog analizatora, gde se detektuje. Nakon završetka analize, koncentracije WSOC-a određuju se korišćenjem kalibracione prave konstruisane na osnovu merenja serije standardnih rastvora kalijum-hidrogenftalata (C₈H₅KO₄). Koncentracije C₈H₅KO₄ korišćene u ovom istraživanju kretale su se od 0.4 do 2.8 µgC/ml. Zapremine standardnih rastvora kao i analiziranih uzoraka iznosile su 30 µl. Kako bi se izbegle moguće greške i kontaminacija uzoraka, injekciona linija i špric ispirani su pre svakog snimanja. Svi uzorci snimljeni su u triplikatu, a konačan rezultat izražen je kao srednja vrednost merenja.



Slika 12. Analizator totalnog ugljenika TOC-V_{CPN}

3.5. Hemijska analiza jonskih vrsta

Analiza u vodi rastvornih jonskih vrsta, katjona (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} i Ca^{2+}) i anjona (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} i $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) izvršena je primenom jonske hromatografije. Vodeni ekstrakti za analizu pomenutih jona dobijeni su prema postupku opisanom u Poglavlju 3.3. i do početka analize čuvani su u frižideru. Analiza katjona izvršena je pomoću jonskog hromatografa DX-300 (IC, Dionex Inc., Sunnyvale, CA, USA), korišćenjem CS12 (2×250 mm, Dionex) analitičke kolone. Anjoni od interesa analizirani su primenom jonskog hromatografa DX-200 (IC, Dionex Inc., Sunnyvale, CA, USA), uz upotrebu AS9 (2×250 mm, Dionex) analitičke kolone. Blank uzorci analizirani su zajedno sa uzorcima obe frakcije čestica. Dobijene vrednosti za blank uzorke oduzimane su od dobijenih vrednosti za realne uzorake. Finalne koncentracije jona izračunate su korišćenjem standardnog rastvora smeše anjona (Lot:215075024), odnosno katjona (Lot:216025130), pomoću kojih su konstruisane kalibracione prave sa pet tačaka, za svaki pojedinačan jon. Preciznost metode proverena je izračunavanjem relativne standardne devijacije (za deset ponovljenih uzoraka), koja je u proseku iznosila manje od 5%.

3.6. Hemijska analiza elemenata

Hemijska analiza 22 izabrana elemenata (Si, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Sb, Ba, Pb i Ce), koji su zajedno činili glavne elemente u česticama i elemente u tragovima, izvršena je primenom masene spektrometrije sa indukovano kuplovanom plazmom (ICP-MS, Agilent, model 7700). Rastvaranje prikupljenih uzoraka obe frakcije čestica izvršeno je u mikrotalasnoj pećnici (ETHOS 1, Milestone, Bergamo, Italy), u prisustvu smeše kiselina. Uzorci čestica podvrgnuti su postupku mikrotalasne digestije u teflonskim posudama. Ove posude su pre svake analize ispirane kako bi se izbegla kontaminacija. Za digestiju uzoraka korišćena je smeša tri kiseline visoke čistoće, 16 M HNO_3 , 28 M HF i 12 M HCl (Lough et al., 2005). Ista procedura primenjena je i na blank filtere, a dobijene vrednosti su oduzete od realnih uzoraka. Preciznost i tačnost metode provereni su analizom standardnog referentnog materijala NIST SRM 1648a – urban particulate matter (NIST, Gaithersburg, MD, USA). Vrednosti Recovery testa bile su u intervalu 80% – 115%, zbog čega se smatra da metoda nije opterećena greškom i da je prihvatljiva za analizu realnih uzoraka.

Kako bi se utvrdilo da li analizirani elementi prisutni u česticama vode prirodno poreklo, odnosno da li ulaze u sastav zemljine kore ili se u atmosferu oslobađaju kao posledica različitih ljudskih aktivnosti, najčešće se koristi faktor obogaćenja (Enrichment factor - FO), koji je izračunat prema Jednačini 2. FO se izračunava kao količnik odnosa koncentracija ispitivanog i referentnog elementa u uzorku čestica i istog odnosa elementa u zemljinoj kori. Kao referentni element korišćen je Al, dok su prosečne koncentracije elemenata u gornjoj kontinentalnoj kori preuzete od Tailor i McLennan (1995). Na osnovu ovoga, u Jednačini 2 brojilac predstavlja količnik koncentracija ispitivanog elementa u uzorku PM_{2.5} ili PM₁₀ i izmerene koncentracije Al, dok imenilac predstavlja količnik koncentracije istog elementa i Al u zemljinoj kori. Aluminijum je korišćen kao referentni materijal zato što su antropogeni izvori koji mogu da doprinosu višim koncentracijama ovog elementa u atmosferi praktično zanemarljivi (Gao et al., 2002). Pored Al, u zavisnosti od sredine koja se ispituje, kao referentni materijal mogu se koristiti Fe ili Si. U ovoj tezi, primenjena metoda za analizu elemenata nije bila adekvatna za određivanje Si u uzorcima čestica, zbog čega su koncentracije ovog elementa procenjene na osnovu koncentracija Al. Iz tog razloga, faktori obogaćenja za Si nisu izračunati.

$$FO = \frac{\frac{C(E)_{uzorak}}{C(ref)_{uzorak}}}{\frac{C(E)_{zemljinakora}}{C(ref)_{zemljinakora}}} \quad (2)$$

3.7. Određivanje oksidativnog potencijala respirabilnih čestica

3.7.1. Postupak primene DTT eseja

U ovoj tezi primenjena je procedura opisana od strane Cho i sar. (2005) uz male modifikacije. Vremenski zavisna potrošnja DTT-a praćena je u intervalima od po 15 min (od 0 do 90 min). Svež vodeni ekstrakt respirabilnih čestica poznate mase, kao i slepa proba (dejonizovana voda), inkubirani su na šejkeru (Orbital shaker incubator, ES-20, Biosan, Latvia) pri temperaturi od 37 °C, nakon dodatka DTT-a (100 µl) u 0.1 M fosfatnom puferu (pH 7.4). Finalna zapremina svakog ispitivanog uzorka iznosila je 1 ml. Po završetku inkubacije, u reakcionu smešu dodato je 100 µl trihlorosirćetne kiseline (10% TCA) koja se koristi za zaustavljanje reakcije. Nakon dodatka 10% TCA, u alikvot od 0.5 ml smeše dodat je 1 ml (0.4 M) Tris-HCl pufera (pH 8.9) koji je sadržao 20 mM etilendiamintetrasirćetnu kiselinu (EDTA). Konačno, reakciona smeša je mućkana 30 sekundi nakon dodatka 25 µl DTNB-a. Koncentracije žuto obojenog TNB produkta merene su spektrofotometrijski na 412 nm, upotrebom spektrofotometra (Lambda 35 UV-Vis Spectrometer, Perkin Elmer, Inc., Waltham, MA, USA). S obzirom da je reakcija osetljiva na svetlost, esej je rađen u zamračenoj prostoriji. Svi prikupljeni uzorci, kao i blank uzorci, analizirani su u duplikatu, a finalna koncentracija izražena je kao srednja vrednost. Potrošnja DTT-a za svaki uzorak određena je iz razlike nagiba prave uzorka i slepe probe (Charrier & Anastasio, 2012).

3.7.2. Postupak primene DCFH eseja

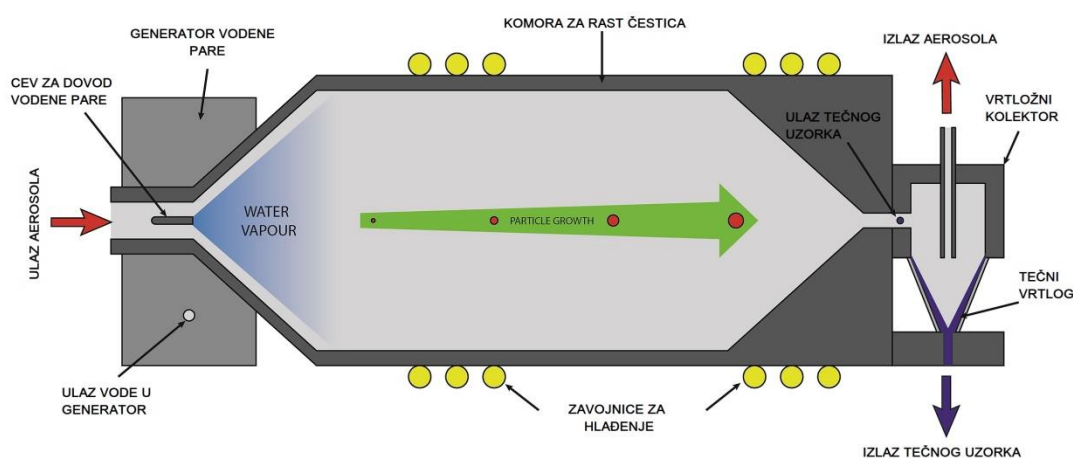
DCFH esej primenjen je prema proceduri opisanoj od strane Ventachari i sar. (2007) uz određene modifikacije. Prvi korak prilikom primene ovog eseja obuhvatao je pripremu reakcione

smeše. Pripremanje ove smeše izvršeno je tako što je 2 ml (1 mM) DCFH-DA u etanolu pomešano sa 0.01 M KOH i ostavljeno 30 minuta na sobnoj temperaturi kako bi došlo do hidrolize. Nakon hidrolize, u smešu je dodato 1990 ml (25 mM) fosfatnog pufera (pH 7.2) i 25 mg peroksidaze iz korena rena (179.2 U/mg). Ekstrahovani uzorci čestica pomešani su sa odgovarajućom količinom prethodno pripremljene smeše a zatim inkubirani 15 min na 37 °C. Za analizu uzoraka sakupljenih kod Terazijskog tunela, petina svakog uzorkovanog kvarcnog filtera (1 kružić = 0.739 cm²) kao i blank filteri potopljeni su u odgovarajuću količinu pripremljene reakcione smeše (DCFH-HRP), u zavisnosti od mase čestica na filteru. Nakon toga, uzorci su ekstrahovani 15 min u ultrazvučnom kupatilu, a zatim još 15 min inkubirani na 37 °C na vodenom kupatilu. Intenziteti fluorescencije mereni su na 535 nm (ekscitacija na 485 nm) korišćenjem čitača mikrotitar pločica (1420 VICTOR², Perkin Elmer Wallac, Wellesley, MA). Zbog postojanja pozadinske fluorescencije autooksidacijom DCFH-DA ili fluorescencije koja može da potiče od dodatka peroksidaze, prilikom primene ovog eseja „blank fluorescencija“ oduzimana je od realnog uzorka. Da bi se odredili intenziteti fluorescencije koji zavise od količine H₂O₂, pripremljena je serija od šest standardnih rastvora H₂O₂ (0.80, 1.58, 2.37, 3.16, 4.74 i 6.32×10⁻⁷ M). Svaki standardni rastvor (0.1 ml) pomešan je sa 3 ml DCFH-HRP smeše i inkubiran 15 min u vodenom kupatilu pri temperaturi od 37 °C. Kalibraciona prava standardnih rastvora H₂O₂ dobijena na osnovu intenziteta fluorescencije, korišćena je za preračunavanje finalne koncentracije DCF, izražene kao ekvivalent H₂O₂.

3.7.3. Postupak primene BPEAnit eseja

U ovoj tezi korišćena je modifikovana verzija uređaja koji se zove Particle Into Liquid Sampler, zasnovana na dizajnu koji su predstavili Orsini i sar. (2003). Shematski prikaz ovog instrumenta predstavljen je na Slici 13. Na samom početku merenja, vazduh (sa ili bez čestica) ulazi u sistem i meša se sa protokom vodene pare, nakon čega izlazi iz konusa koji se širi i ulazi u kondenzacionu komoru. U komori se smeša (vazduha i vodene pare) brzo hladi, što dovodi do formiranja temperaturnog gradijenta. Temperatura vodene pare u tački ubrizgavanja dostiže maksimalnu vrednost od 105 °C, dok temperatura smeše koja izlazi iz komore ne prelazi temperaturu od 40 °C. S obzirom da se samo mali deo aerosola izlaže visokoj temperaturi pare na ulaznom mestu u sistemu i da je omogućeno kontinuirano hlađenje komore, uticaj temperature na merenje ROS-ova sveden je na minimum. Prezasićeni uslovi koji se stvaraju u sistemu omogućavaju da čestice „rastu“ u vodene kapljice prečnika od 1–2 μm, zbog čega bivaju „uhvaćene“ u BPEAnit eseju unutar vrtložnog kolektora. Vrtložni kolektor predstavlja minijaturni ciklon za čestice, koji zbog oblika i dimenzija stvara vrtlog vazduha unutar konusa. Smeša 1 μM BPEAnit u DMSO-u, pri protoku od 0.28 ml/min kontinuirano se uvodi na vrhu konusa i uklanja na dnu. Kako tečnost prolazi kroz konus, sile koje rotiraju vazduh dovode do širenja tečnosti po zidovima kolektora. Taj efekat dovodi do formiranja tečnog vrtloga. „Izrasle čestice“ koje uđu u kolektor talože se u smeši BPEAnit-a u DMSO-u i na taj način ROS-ovi prisutni na česticama reaguju sa smešom što dovodi do stvaranja fluorescentnog proizvoda. Izlazna tečnost se sakuplja pri istoj brzini protoka, nakon čega se vrši merenje na 485 nm (ekscitacija na 430 nm) pomoću fluorometra (USB2000+, Ocean Optics). Za pretvaranje intenziteta fluorescencije, generisanog u sakupljenom uzorku, u jedinicu koja iskazuje aktivnost ROS-ova, korišćena je kalibraciona prava BPEAnit-Metil u koncentracionom opsegu od 10 nM do 200 nM. Kontinuiran protok vazduha od 5 l/min u sistemu obezbeđen je upotrebom spoljašnje pumpe koja je bila povezana na uređaj. Peristaltičkom pumpom obezbeđen je protok vode u generator vodene pare, protok nitroksida u ciklon i iz njega, i odvod viška vode iz kondenzacione komore. Tokom kampanje, svaki uzorak sakupljan je u periodu od 15 min, a finalna zapremina uzorka iznosila je 6 ml. Uzorkovanje čestica je vršeno svakih 30 min. U cilju merenja ROS-ova u čestičnoj fazi, sakupljeni su i filtrirani (samo gasna faza) i nefiltrirani vazduh. Merenje se zasnivalo na merenju fluorescencije prethodno prikupljenog uzorka, nakon čega je stavljan HEPA (High Efficiency Particulate Air) filter na ulazu

u instrument, kako bi se izvršila pozadinska korekcija gasne faze. Vrednost koja predstavlja aktivnost čestične faze dobijena je oduzimanjem vrednosti fluorescencije izmerene za nefiltrirani i filtrirani vazduh.



Slika 13. Shematski prikaz PILS-a (Stevanovic et al., 2019)

3.8. Statistička obrada podataka

Sve definisane promenljive (varijable) podvrgnute su osnovnim i kompleksnim statističkim metodama. Podaci su obrađeni primenom sledećih statističkih softverskih paketa: Microsoft exel 2010, IBM SPSS Statistics 20 – Standard version i Statistica for Windows, realise 5.0.

Za sve definisane varijable prikazani su osnovni deskriptivni pokazatelji – mere centralne tendencije i mere disperzije podataka, i to: prosečna/srednja vrednost (Avg), medijana (Med), standardna devijacija (Std), minimum (Min) i maksimum (Max). Za utvrđivanje postojanja statistički značajnih razlika između aritmetičkih sredina određenih varijabli korišćen je Studentov t-test. Povezanost između varijabli i procena kauzaliteta između posmatranih pojava utvrđene su metodom korelacione analize – Pirson-ovog (Pearson's) i Spirman-ovog (Spearman's) koeficijenta korelacije. Nivo statističke značajnosti korelacione veze bio je na nivou od 95% ($p < 0.05$), a u određenim slučajevima na nivou od 99% ($p < 0.01$). Jačina povezanosti između varijabli definisana je na sledeći način: $r = 0 - 0.25$ – neznatna korelacija; $r = 0.25 - 0.50$ – umerena korelacija; $r = 0.50 - 0.75$ – umereno jaka korelacija i $r = 0.75 - 1$ – veoma jaka korelacija.

Za definisanje razlika višedimenzionalnih prostora korišćena je Analiza glavnih komponenti (*Principal Components Analysis* - PCA). Ova metoda omogućava redukciju većeg broja promenljivih u multidimenzionalnom skupu podataka, na manji broj novih promenljivih koje se nazivaju glavne komponente. PCA predstavlja jednu od metoda receptorskog modelovanja kojom se vrši identifikacija izvora zagađenja na ispitivanom mernom mestu. Glavni zadatak ove analize zasnovan je na konstruisanju linearne kombinacije glavnih komponenata (faktora), koji treba da obuhvate što veći iznos varijanse početnog skupa zadatih promenljivih (varijabli). Kao metoda rotacije faktora primenjena je pravougaona *Varimax* rotacija, a u cilju identifikacije glavnih komponenti u razmatranje su uzete samo varijable koje su imale vrednosti korelacije iznad 0.50. Prema kriterijumu latentnog korena (latent root criteria), posmatrani su samo faktori koji imaju ajgenvrednost (eigen value) veću od 1. Kao kriterijumi za opravdanost ove analize korišćeni su Bartletov pokazatelj, koji je zadovoljavao nivo statističke značajnosti ($p < 0.05$) i Kajzer-Mejer-Olkinov (KMO) pokazatelj koji je imao vrednost jednaku ili veću od 0.60.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Sezonske kampanje merenja u urbanoj i urbano-industrijskoj sredini

4.1.1. Koncentracije PM_{2.5} i PM₁₀ tokom različitih sezona

Deskriptivni pokazatelji za PM_{2.5} i PM₁₀ uzorke, koji su prikupljeni u urbanoj i urbano-industrijskoj sredini tokom obe sezone, prikazani su u Tabeli 4. Uvidom u ove podatke uočava se da su tokom leta srednje vrednosti koncentracija obe frakcije čestica bile vrlo slične. Naime, za PM_{2.5} srednja vrednost u UB iznosila je 21.00 µg/m³, a u UI 22.70 µg/m³, dok je koncentracija PM₁₀ u UB iznosila je 36.16 µg/m³, a u UI 34.4 µg/m³. Kada je u pitanju zimski period za PM_{2.5} srednja vrednost u UB iznosila je 67.81 µg/m³, a u UI 31.44 µg/m³, dok je za PM₁₀ u UB iznosila 80.60 µg/m³, a u UI 37.69 µg/m³. Na osnovu rezultata t-testa, tokom leta nije utvrđena statistički značajna razlika u izmerenim koncentracijama obe frakcije čestica u ispitivanim sredinama (PM_{2.5}, p = 0.534; PM₁₀, p = 0.700). Međutim, tokom zimskog perioda, postojanje statistički značajne razlike u izmerenim koncentracijama utvrđeno je za obe frakcije čestica (PM_{2.5}, p = 0.007; PM₁₀, p = 0.009). Ovde je potrebno istaći uočljivu razliku koncentracija između godišnjih doba koja je u urbanoj sredini u zimskom periodu u odnosu na leto za PM_{2.5} bila tri puta, a za PM₁₀ dva puta veća. Na osnovu rezultata dobijenih primenom t-test, statistički značajna razlika između godišnjih doba za obe frakcije čestica utvrđena je samo u urbanoj sredini (PM_{2.5}, p = 0.000; PM₁₀, p = 0.006). S druge strane, u urbano-industrijskoj sredini koncentracija PM_{2.5} u zimskom periodu u odnosu na leto bila je oko 50% viša, a razlika u koncentraciji između godišnjih doba je bila na granici statističke značajnosti (PM_{2.5}, p = 0.053). Koncentracija PM₁₀ tokom leta i zime bila je vrlo bliska, zbog čega nije utvrđena statistički značajna razlika u koncentraciji kada se posmatraju godišnja doba (PM₁₀, p = 0.541). Znatno više koncentracije čestica izmerene u urbanoj sredini sugerišu na postojanje značajnih izvora zagađenja zimi, što nije bio slučaj u urbano-industrijskoj sredini.

Tabela 4. Deskriptivni pokazatelji za PM_{2.5} i PM₁₀ u UB i UI tokom obe sezone

	UB leto		UI leto		UB zima		UI zima	
	µg/m ³							
	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀
Avg	21.00	36.16	22.70	34.40	67.81	80.60	31.44	37.69
Med	20.32	32.71	22.92	34.19	53.95	62.45	30.47	34.96
Min	10.42	14.18	7.36	12.86	12.04	17.71	8.60	13.02
Max	39.90	61.75	49.41	77.02	193.12	250.14	70.32	82.07
Std	7.02	13.15	9.84	15.44	54.36	67.05	16.95	18.29
Prosečan PM _{2.5} /PM ₁₀ odnos	0.60		0.67		0.84		0.82	

Kako obe ispitivane frakcije čestica mogu da nastanu iz različitih izvora, prosečan PM_{2.5}/PM₁₀ odnos često se koristi u cilju procene porekla čestica (Blanco-Becerra et al., 2015; Speranza et al., 2014; Sugimoto et al., 2016). Više vrednosti ovog odnosa ukazuju na veći doprinos finih čestica, koje se uglavnom oslobađaju iz primarnih izvora (saobraćaj i različiti procesi sagorevanja), ili se mogu formirati kroz različite sekundarne procese (Munir et al., 2017; Querol et al., 2001). S druge strane, niži odnosi ukazuju na prisustvo čestica koje se mogu naći u različitim vrstama prašine (lokalno formirane ili donete sa velikih razdaljina) ili u pesku (Sugimoto et al., 2016; Yue et al., 2010). Kao što se može videti iz Tabele 4, PM_{2.5}/PM₁₀ odnos tokom leta u urbanoj

sredini iznosio je 0.60, dok je u urbano-industrijskoj ovaj odnos bio nešto viši, i iznosio je 0.67. Tokom zimskog perioda, u obe ispitivane sredine utvrđen odnos bio je viši u odnosu na leto, pa je tako u urbanoj sredini iznosio 0.84, a u urbano-industrijskoj 0.82. Dobile vrednosti za $PM_{2.5}/PM_{10}$ odnos ukazuju na značajnu zastupljenost $PM_{2.5}$ u PM_{10} frakciji, naročito u zimskom periodu. Ovakav rezultat potvrđuje snažan uticaj različitih antropogenih aktivnosti na obe lokacije, tokom obe sezone.

Za obe frakcije čestica, preporučene dnevne vrednosti od $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ za $PM_{2.5}$ i $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ za PM_{10} (WHO, 2006), prekoračene su u obe ispitivane sredine, tokom obe sezone. Broj dana, tokom kojih je zabeleženo prekoračenje, kao i procenat u odnosu na posmatrani period, prikazani su u Tabeli 5. Tokom letnjeg perioda, nešto veći broj dana kada je prekoračena dozvoljena vrednost za $PM_{2.5}$, utvrđen je u urbano-industrijskoj sredini, dok je u urbanoj sredini prekoračenje bilo veće za PM_{10} . Očekivano, broj dana kada su koncentracije čestica bile iznad preporučenih vrednosti bio je veći tokom zimskog perioda u obe sredine. Ukoliko se posmatraju obe frakcije čestica uočava se da je tokom hladnijeg perioda u urbanoj sredini, broj dana tokom kojih je utvrđeno prekoračenje bio vrlo sličan za obe frakcije. S druge strane, u urbano-industrijskoj sredini prekoračenje je bilo značajno veće za $PM_{2.5}$ u odnosu na PM_{10} . Na osnovu ovoga, primećuje se da je u urbanoj sredini tokom zime, osim izvora koji su doprinosili višim koncentracijama sitnih čestica, bio izražen i uticaj dodatnih izvora koji su doprinosili koncentracijama grubih čestica, što nije zabeleženo u urbano-industrijskoj sredini. U urbanoj sredini na prekoračenje dozvoljenih koncentracija $PM_{2.5}$ dominantno su uticali procesi sagorevanja iz lokalnih izvora koji su intenzivniji tokom zime i doprinose uglavnom sitnijim česticama. U urbano-industrijskoj sredini pored sagorevanja, višim koncentracijama čestica doprinele su i različite aktivnosti/procesi koji su se odvijali u Rudarsko-topioničarskom kompleksu.

Tabela 5. Broj dana i procenat prekoračenja preporučenih vrednosti za $PM_{2.5}$ i PM_{10}

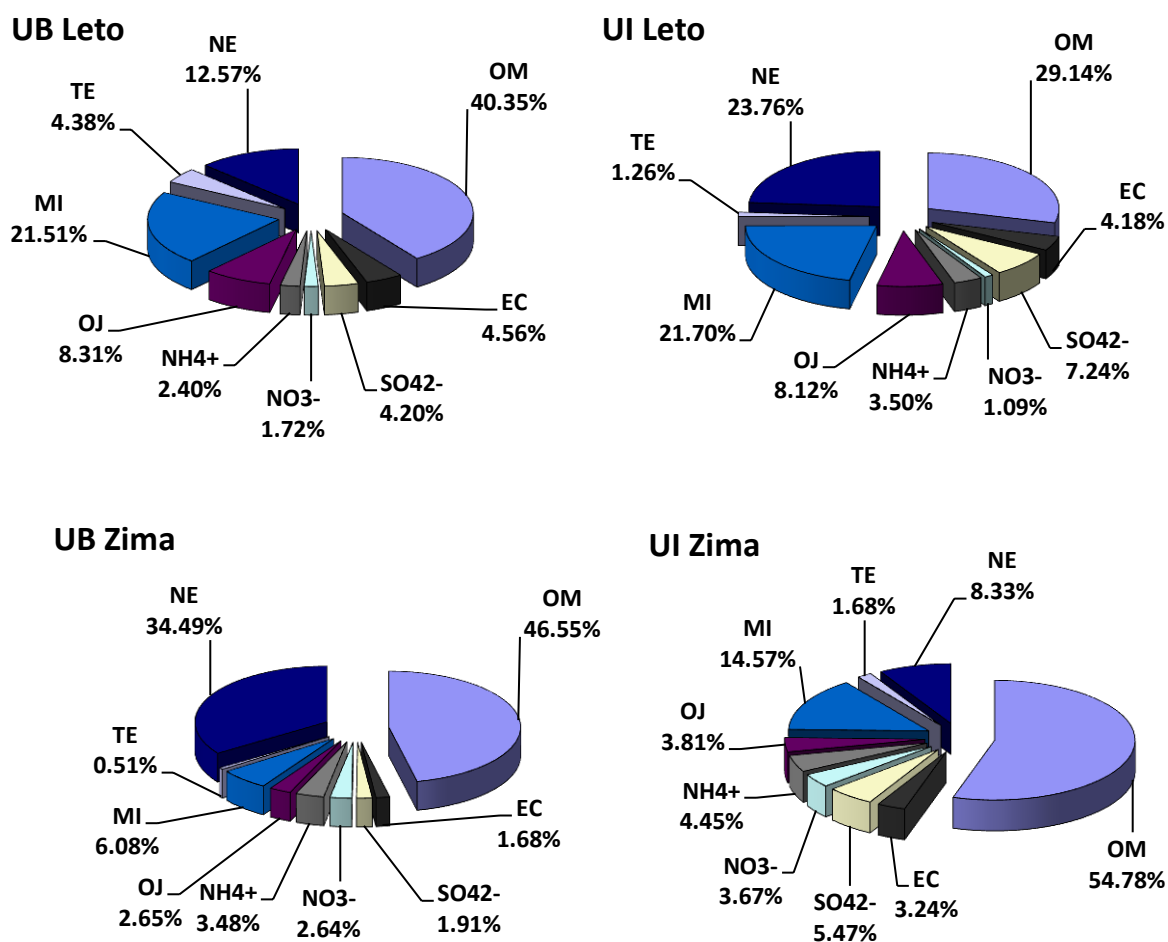
	UB leto	UI leto	UB zima	UI zima
	$PM_{2.5}$			
Broj dana	5	7	14	12
%	25	35	70	60
	PM_{10}			
Broj dana	3	1	12	3
%	15	5	60	15

4.1.2. Glavne hemijske komponente u $PM_{2.5}$ i PM_{10}

Kako bi se utvrdile glavne hemijske komponente obe frakcije čestica, izvršena je rekonstrukcija gravimetrijski izmerene mase. Procentni sastav glavnih hemijskih komponenti sadržanih u $PM_{2.5}$ i PM_{10} u urbanoj i urbano-industrijskoj sredini, tokom obe sezone uzorkovanja, prikazan je na Grafikonima 1 i 2. Glavne hemijske komponente u obe ispitivane sredine klasifikovane su kao: organska materija (OM), elementarni ugljenik (EC), sulfati (SO_4^{2-}), nitrati (NO_3^-), amonijum jon (NH_4^+), ostali joni (OJ - $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ i Na^+), minerali (MI), elementi u tragovima (TE), dok je ne utvrđeni deo mase označen kao (NE). Organska materija izračunata je množenjem koncentracije OC-a sa faktorom 1.6 (Remoundaki et al., 2013; Terzi et al., 2010; Turpin & Lim, 2001; Vecchi et al., 2008; Viana et al., 2007), dok su koncentracije minerala procenjene (na osnovu oksida Al, K, Fe, Ca, Mg, Ti i Si) prema Jednačini 3 (Marcazzan et al., 2001):

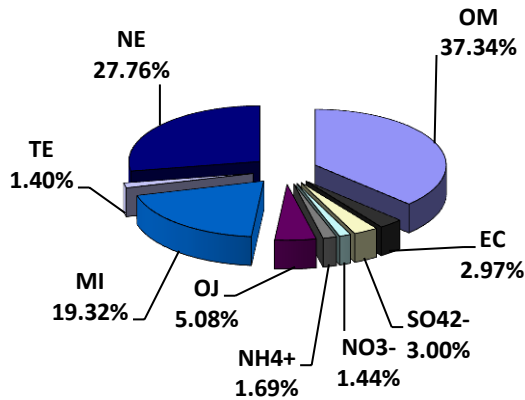
$$MI = 1.889 \cdot Al + 1.205 \cdot K + 1.429 \cdot Fe + 1.4 \cdot Ca + 1.667 \cdot Mg + 1.667 \cdot Ti + 2.143 \cdot Si \quad (3)$$

Imajući u vidu da primenjena analitička metoda za određivanje elemenata nije adekvatna za kvantifikaciju Si, koncentracije ovog elementa procenjene su množenjem koncentracije Al sa faktorom 2.2 (Terzi et al., 2010). Elementi prisutni u tragovima izračunati su kao zbir srednjih vrednosti koncentracija sledećih elemenata: V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Sb, Ba, Pb, Bi i Ce. Na prethodno opisan način, u proseku je rekonstruisano 80% $PM_{2.5}$ i 73% PM_{10} gravimetrijski određene mase čestica. Ostatak koji nije rekonstruisan je povezan sa greškom gravimetrijskog merenja, nepotpunom hemijskom analizom, faktorom korišćenim za procenu OM-a i neuračunatom vodom koja je vezana za čestice (Putaud et al., 2004). Greške na ovaj način rekonstruisane mase $PM_{2.5}$ i PM_{10} u obe sredine iznosile su: 18.53% i 18.76% (UB leto), 17.73% i 17.13% (UI leto), 13.03% i 13.58% (UB zima) i 15.39% i 16.01% (UI zima).

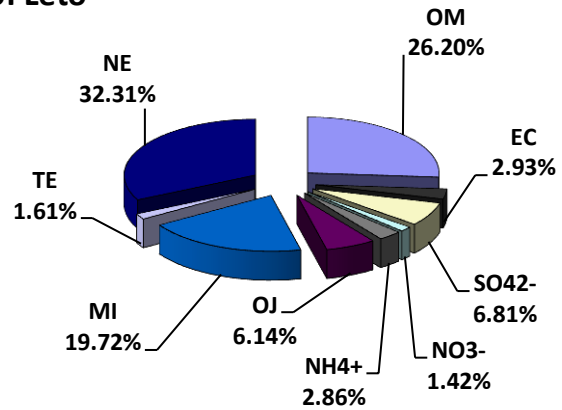


Grafikon 1. Procentni sastav glavnih hemijskih komponenti sadržanih u $PM_{2.5}$ u UB i UI tokom obe sezone

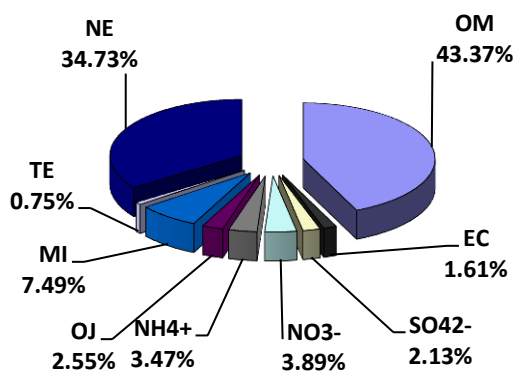
UB Leto



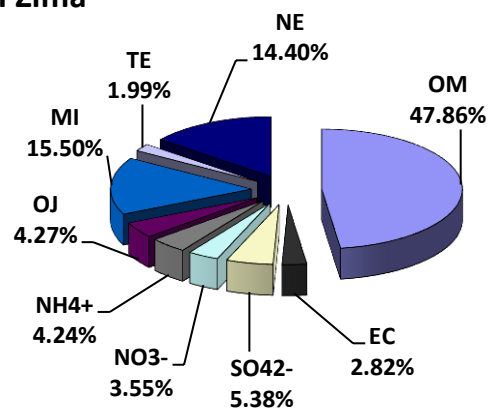
UI Leto



UB Zima



UI Zima



Grafikon 2. Procentni sastav glavnih hemijskih komponenti sadržanih u PM₁₀ u UB i UI tokom obe sezone

Na Grafikonima 1 i 2 primećuje se vrlo sličan obrazac raspodele navedenih komponenti, u obe ispitivane sredine, za obe frakcije čestica, tokom obe sezone, ali s različitim doprinosom svake od komponenti. Tokom obe sezone, dominantnu komponentu u PM_{2.5} i PM₁₀ činila je organska materija, dok su sledeću komponentu po zastupljenosti činili minerali. Tokom letnjeg perioda, u urbanoj sredini OM je u proseku činio oko 40%, a u urbano-industrijskoj sredini oko 30% ukupne mase svake od frakcija čestica. Tokom zimskog perioda, procenat OM-a u ukupnoj masi čestica bio je viši u obe sredine, tako da je u urbanoj sredini iznosio 45%, a u urbano-industrijskoj oko 50%. Procenat MI tokom leta u obe sredine, kao i u obe frakcije čestica, bio je vrlo sličan i iznosio je oko 20%. S druge strane, tokom zime procenat MI bio je značajno niži u urbanoj sredini (7%), dok je u urbano-industrijskoj ostao relativno visok (15%). Glavni joni (SO₄²⁻, NO₃⁻ i NH₄⁺) obe frakcije čestica tokom letnjeg perioda činili su u proseku 7% ukupne mase u urbanoj i oko 11% u urbano-industrijskoj sredini. Tokom zimskog perioda, procenat pomenutih jona bio je nešto viši i iznosio je približno 8% u urbanoj, odnosno 13% u urbano-industrijskoj sredini. Tokom leta OJ činili su približno 7% ukupne mase čestica, na obe lokacije, dok je zimi procenat bio niži, pa je u UB iznosio oko 3%, odnosno u UI oko 4%. Procenat EC-a, tokom leta u obe sredine prosečno je činio 4% mase svake od frakcija, dok je zimi procenat bio nešto niži, odnosno u UB je iznosio 2%, a u UI 3%. Konačno, TE u obe ispitivane sredine, kao i tokom obe sezone, učestvuju u proseku sa manje od 1% u ukupnoj masi obe frakcije čestica.

Visok procenat OM-a tokom zime, dodatno potvrđuje intenzivniju upotrebu različitih sirovina za potrebe grejanja u urbanoj sredini. S druge strane, u urbano-industrijskoj sredini više vrednosti OM-a, kao i visok procenat MI tokom obe sezone ukazuje na izražen uticaj industrijskih aktivnosti. Tokom leta na više vrednosti OM-a, a samim tim i više procenata istih u ukupnoj masi čestica, verovatno su uticali toplije vreme i izražene fotohemijske reakcije. Viši procenti MI u ukupnoj masi čestica tokom leta u urbanoj sredini uslovljeni su suvim vremenom koje pogoduje transportu čestica prašine koje su najčešće sačinjene od različitih minerala. Konačno, rezultati dobijeni u ovoj tezi bili su u saglasnosti sa dostupnim literaturnim podacima za gradove srednje Evrope (Putaud et al., 2004). Jedina razlika odnosi se na vrednosti OM-a, koje su bile nešto više nego u prethodnim istraživanjima ali u saglasnosti sa rezultatima zabeleženim u Mađarskoj (Szigeti et al., 2015).

4.1.3. Analiza ugljeničnih čestica u PM_{2.5} i PM₁₀

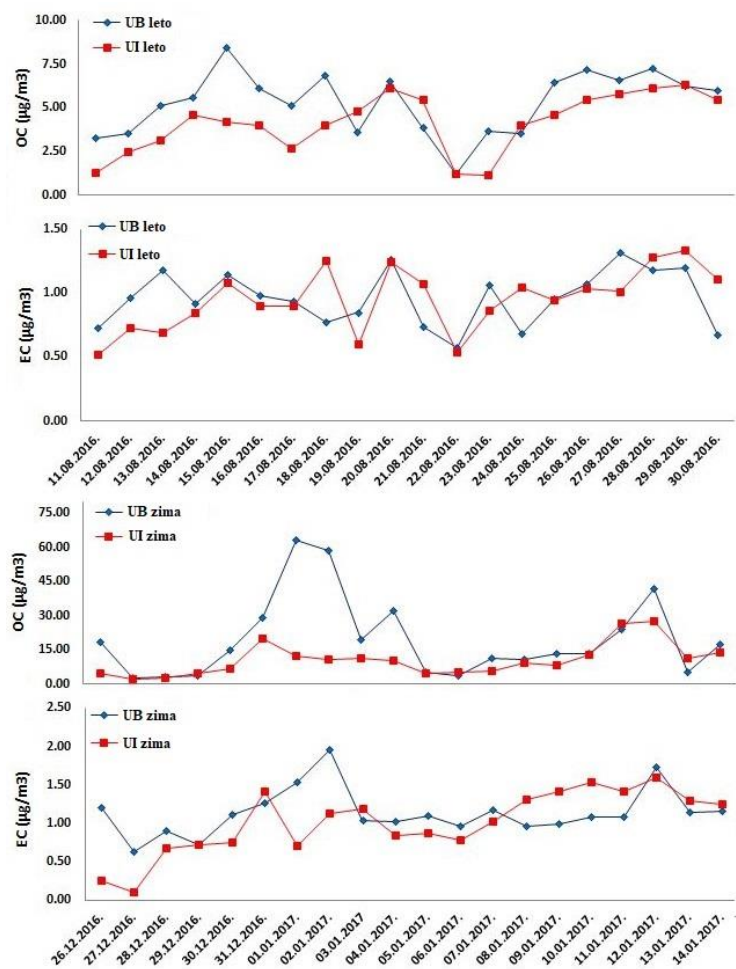
Masene koncentracije ugljeničnih čestica u PM_{2.5} i PM₁₀, u obe ispitivane sredine, kao i tokom obe sezone, prikazani su u Tabela 6.

Tabela 6. Srednje vrednosti, standardne devijacije i odnosi ugljeničnih čestica u PM_{2.5} i PM₁₀ u UB i UI tokom obe sezone

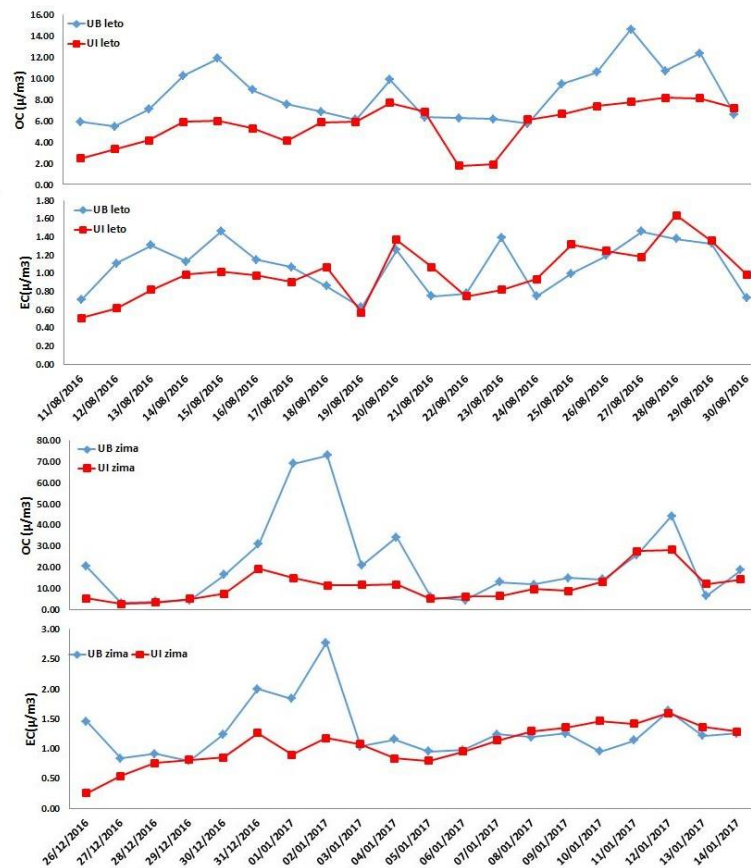
	UB leto		UI leto	
	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀
	Avg ± Std (µg/m ³)			
OC	5.23 ± 1.78	8.44 ± 2.64	4.13 ± 1.67	5.63 ± 2.03
EC	0.96 ± 0.22	1.07 ± 0.28	0.95 ± 0.24	1.01 ± 0.29
TC	6.25 ± 1.92	9.51 ± 2.85	5.08 ± 1.85	6.64 ± 2.27
SOC	3.25 ± 1.53	3.67 ± 1.96	2.83 ± 1.43	3.28 ± 1.56
POC*	2.05 ± 0.46	4.76 ± 1.23	1.31 ± 0.33	2.35 ± 0.67
WSOC	3.07 ± 0.94	4.61 ± 1.15	2.11 ± 0.86	2.96 ± 1.04
WISOC	2.23 ± 0.98	3.82 ± 2.24	2.02 ± 1.00	2.67 ± 1.19
	Odnos (Avg ± Std)			
OC/EC	5.53 ± 1.69	7.96 ± 1.52	4.29 ± 1.45	5.59 ± 1.66
SOC/OC	0.57 ± 0.17	0.42 ± 0.15	0.63 ± 0.18	0.54 ± 0.19
WSOC/OC	0.59 ± 0.09	0.55 ± 0.14	0.51 ± 0.10	0.54 ± 0.08
	UB zima		UI zima	
OC	19.73 ± 17.67	21.85 ± 20.18	10.77 ± 7.10	11.28 ± 7.15
EC	1.14 ± 0.31	1.30 ± 0.47	1.02 ± 0.41	1.06 ± 0.34
TC	20.89 ± 17.93	23.14 ± 20.58	11.78 ± 7.40	12.34 ± 7.40
SOC	15.42 ± 16.70	16.88 ± 18.67	6.33 ± 5.95	6.54 ± 6.19
POC*	4.31 ± 1.17	4.96 ± 1.80	4.43 ± 1.79	4.73 ± 1.51
WSOC	9.56 ± 8.05	10.86 ± 9.39	4.71 ± 2.74	5.44 ± 3.48
WISOC	10.16 ± 9.79	11.00 ± 11.30	6.05 ± 4.49	5.84 ± 4.16
	Odnos (Avg ± Std)			
OC/EC	15.47 ± 10.56	14.88 ± 9.63	11.11 ± 5.42	10.50 ± 4.99
SOC/OC	0.59 ± 0.31	0.59 ± 0.29	0.51 ± 0.22	0.48 ± 0.23
WSOC/OC	0.48 ± 0.06	0.51 ± 0.11	0.47 ± 0.12	0.50 ± 0.19

* Primarni organski ugljenik

Prosečne dnevne koncentracije OC-a i EC-a u urbanoj i urbano-industrijskoj sredini tokom obe sezone, kao i za obe frakcije čestica, prikazane su na Grafikonima 3 i 4.



Grafikon 3. Prosečne dnevne koncentracije OC-a i EC-a u PM_{2.5}, tokom obe sezone u UB i UI



Grafikon 4. Prosečne dnevne koncentracije OC-a i EC-a u PM_{10} , tokom obe sezone u UB i UI

Uvidom u Grafikone 3 i 4, primećuju se slične dnevne varijacije OC-a i EC-a tokom leta u obe ispitivane sredine. U $\text{PM}_{2.5}$ koncentracije OC-a u proseku su bile pet puta veće od EC-a, a u PM_{10} oko sedam puta, u obe ispitivane sredine. U obe frakcije čestica, doprinos OC-a totalnom ugljeniku, u obe sredine iznosio je oko 80%. Atmosferski uslovi pod kojima su se čestice dispergovale verovatno su uticali da koncentracija OC-a i EC-a budu slične na obe lokacije. Međutim, uvidom u dnevne koncentracije OC-a tokom zimskog perioda, primećuje se da vrednosti OC-a u urbano-industrijskoj sredini nisu prelazile $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ za obe frakcije čestica. Nasuprot tome, u istom periodu u urbanoj sredini, tokom pojedinih dana koncentracije OC-a dostizale su vrednost od $64 \mu\text{g}/\text{m}^3$ za $\text{PM}_{2.5}$, odnosno $73 \mu\text{g}/\text{m}^3$ za PM_{10} . Razlike u koncentracijama OC-a između ispitivanih sredina tokom zime mogu se pripisati različitim meteorološkim uslovima i različitim izvorima grejanja. Naime, u urbano-industrijskoj sredini više od 90% zgrada i kuća priključeno je na daljinsko centralno grejanje, dok u urbanoj sredini, pored ovakve vrste grejanja, postoje brojni individualni izvori. Takođe, smanjena ventilacija, zbog nedostatka vetra i niske visine mešanja graničnih slojeva vazduha, uzrokovale su lošiju disperziju čestica, što je dovelo do visokih koncentracija OC-a (Safai et al., 2014). Generalno posmatrano, tokom zimskog perioda, kada je vreme mirno, odnosno vetar slab, uglavnom se očekuje da visine mešanja graničnih slojeva vazduha budu niže. Prosečne brzine vetra za posmatrani period bile su približno 2.0 m/s u obe ispitivane sredine (Tabela 7), pa se takvi vremenski uslovi mogu okarakterisati kao mirni.

Tabela 7. Meteorološki parametri tokom obe sezone uzorkovanja u UB i UI

		UB leto	UI leto	UB zima	UI zima
T (°C)	Avg	22.17	20.80	-2.49	0.21
	Min	15.35	17.00	-11.75	-12.68
	Max	25.68	24.00	7.07	9.11
	Std	3.00	2.65	5.53	6.28
P (Pa)	Avg	1002.40	973.64	1022.44	970.25
	Min	995.79	967.20	999.80	951.20
	Max	1008.77	980.20	1037.00	988.20
	Std	3.82	3.71	9.17	11.52
RH (%)	Avg	67.70	71.65	71.51	77.15
	Min	50.56	58.00	54.07	41.88
	Max	96.82	93.00	88.56	98.67
	Std	14.35	10.41	10.17	16.37
WS (m/s)	Avg	0.78	2.33	1.73	1.73
	Min	0.52	0.83	0.37	0.56
	Max	1.24	7.5	3.72	3.21
	Std	0.21	1.51	0.98	0.67
WD (°)	Avg	214.63	123.08	229.19	184.02
	Min	122.33	63.11	98.20	94.24
	Max	323.33	221.25	333.83	273.21
	Std	68.96	41.56	59.70	65.18

Ova pretpostavka potvrđena je na osnovu matematičkog modela predstavljenog od strane Američke Nacionalne Uprave za Okeane i Atmosferu (National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA), a korišćeni javno dostupni podaci preuzeti su sa sledeće web stranice: <ftp://arlftp.arlhq.noaa.gov/pub/archives/gdas1>. Prosečne koncentracije EC-a bile su uglavnom prilično niske u obe sredine, tokom obe sezone, i iznosile su približno $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Niske koncentracije EC-a ukazuju da je zagađenje vazduha koje potiče od saobraćaja (pre svega sagorevanje dizel goriva) bilo konstantno u obe sredine, bez obzira na godišnje doba. Srednje vrednosti OC-a i EC-a bile su u istom opsegu veličina kao i u prethodnim istraživanjima sprovedenim u različitim urbanim sredinama (Bae et al., 2017; Cabada, Pandis, et al., 2004; Decesari et al., 2001; He et al., 2015; Pipal & Gursumeeran Satsangi, 2015).

Odnos OC-a i EC-a (OC/EC odnos) može se koristiti kao pokazatelj prisustva sekundarnih aerosola (Chow et al., 1996). Uopšteno, različiti izvori iz kojih se emituju, stope taloženja OC-a i EC-a, kao i formiranje sekundarnog organskog aerosola (SOA) značajno utiču na OC/EC odnos (Cachier et al., 1996). Prema dostupnim podacima, OC/EC odnos veći od 2 koristi se kao pokazatelj formiranja SOA (Turpin et al., 1990). Kao što je prikazano u Tabeli 6, srednje vrednosti OC/EC odnosa u urbanoj i urbano-industrijskoj sredini, tokom leta bile su oko 5 za $\text{PM}_{2.5}$, dok je nešto veći odnos dobijen za PM_{10} . Zabeleženi OC/EC odnosi za letnji period bili su istog reda veličine kao i u sličnim studijama realizovanim u Italiji, Češkoj i Poljskoj (Błaszczak et al., 2016; Khan et al., 2016; Vodička et al., 2015). S druge strane, relativno visoki OC/EC odnosi dobijeni su tokom zimskog perioda u obe ispitivane sredine. U $\text{PM}_{2.5}$ ovaj odnos je iznosio 15.47 u UB, odnosno 11.11 u UI, dok je u PM_{10} odnos bio 14.88 u UB, a 10.50 u UI. Viši odnosi dobijeni u ovom istraživanju nedvosmisleno ukazuju na veliku količinu organskih jedinjenja koji su nastali kao posledica formiranja SOA.

Kako SOA predstavljaju kompleksnu smešu velikog broja jedinjenja koja nastaju oksidacijom različitih prekursora i lako isparljivih organskih jedinjenja, veoma je teško razdvojiti primarni od sekundarnog organskog ugljenika. Koncentracije SOC-a u ovoj tezi procenjene su prema predlogu Castro i sar. (1999), korišćenjem Jednačine 4. Na osnovu ove jednačine moguće je na indirektan način odrediti OC koji nastaje iz sekundarnih izvora. Ovaj pristup zasniva se na

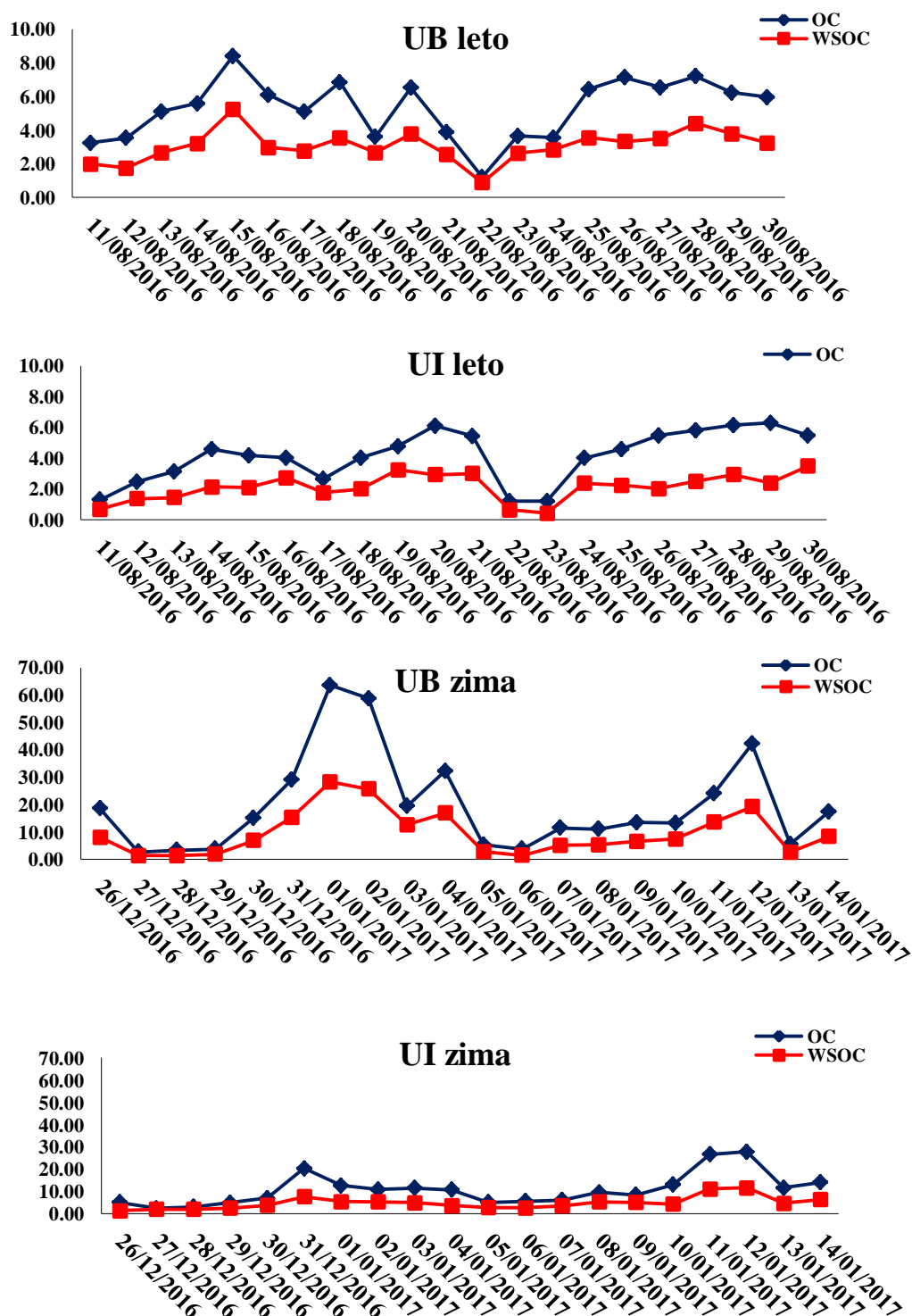
korišćenju minimalnog OC/EC odnosa u izmerenim uzorcima, koji se javlja kada je fotohemijska aktivnost minimalna, tj. kada dominiraju primarni izvori.

$$SOC = OC_{total} - \left(\frac{OC}{EC} \right)_{\min} \cdot EC \quad (4)$$

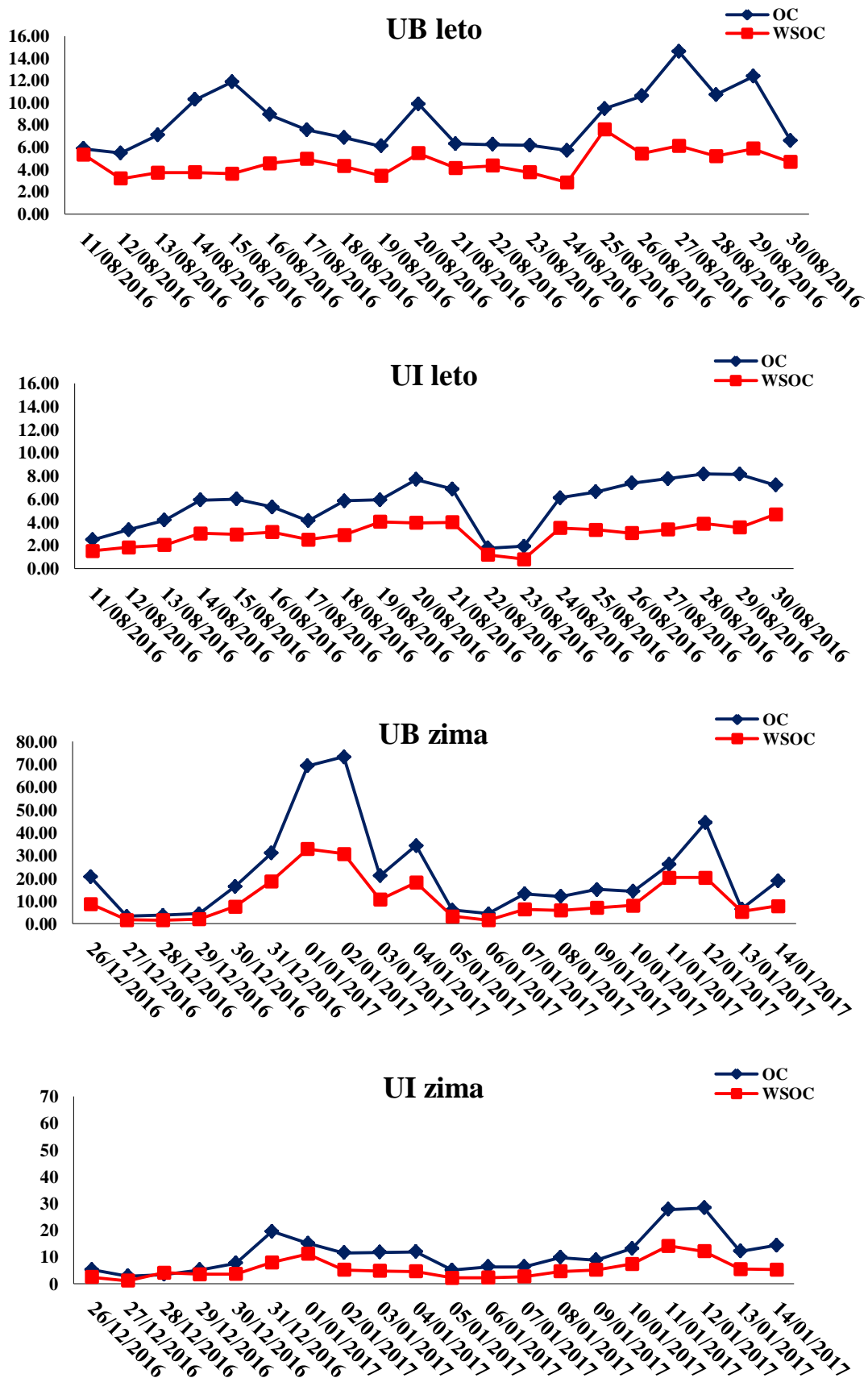
SOC može da potiče iz različitih izvora u zavisnosti od meteoroloških uslova, godišnjeg doba i emisija iz lokalnih izvora. Generalno posmatrano, zbog intenzivne fotohemijske aktivnosti, uslovljene višim temperaturama, veće koncentracije SOC-a očekuju se tokom letnjih meseci. Međutim, značajno veće koncentracije SOC-a dobijene su tokom zimske kampanje merenja, u obe ispitivane sredine. Kao što je prikazano u Tabeli 6, srednje vrednosti SOC-a u obe frakcije čestica bile su više nego dvostruko veće u urbanoj u odnosu na urbano-industrijsku sredinu. Više vrednosti SOC-a tokom zime prijavljene su i u različitim istraživanjima sprovedenim u različitim urbanim sredinama u Kini (He et al., 2015; Ho et al., 2006). Niže temperature tokom zimske kampanje u obe sredine najverovatnije su doprinele boljoj kondenzaciji isparljivih sekundarnih organskih jedinjenja. Zatim, intenzivno grejanje i različiti procesi sagorevanja u hladnijem periodu povećali su emisiju (lako)isparljivih jedinjenja. Pored toga, tokom hladnog vremena, niže visine mešanja graničnog sloja vazduha omogućavaju stagnaciju različitih prekursora SOC-a, a samim tim i njegovo formiranje (Strader et al., 1999).

4.1.4. Analiza organskog ugljenika rastvornog u vodi u $PM_{2.5}$ i PM_{10}

Prosečne dnevne koncentracije WSOC-a, u obe ispitivane sredine, kao i za obe frakcije čestica, bile su u skladu sa trendom dnevnih koncentracija OC-a, tokom obe sezone, što je prikazano na Grafikonima 5 i 6.



Grafikon 5. Prosečne dnevne koncentracije OC-a i WSOC-a u $PM_{2.5}$ tokom obe sezone uzorkovanja u UB i UI



Grafikon 6. Prosečne dnevne koncentracije OC-a i WSOC-a u PM₁₀ tokom obe sezone uzorkovanja u UB i UI

Tokom leta u urbanoj sredini, koncentracije WSOC-a varirale su od 0.89 do 5.26 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$ (mean 3.07 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$) za $\text{PM}_{2.5}$, i od 2.85 do 7.59 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$ (mean 4.61 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$) za PM_{10} . U urbano-industrijskoj sredini, zabeležene su nešto niže vrednosti koje su se kretale od 0.42 do 3.47 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$ (mean 2.11 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$) za $\text{PM}_{2.5}$, i od 0.8 do 4.68 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$ (mean 2.96 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$) za PM_{10} . Dobijene vrednosti u ovom istraživanju bile su više od izmerenih vrednosti u evropskim gradovima, kao što su Barselona, Amsterdam i Gent (Viana et al., 2007), ali ipak slične sa vrednostima dobijenim za merenja sprovedena pored prometnog puta u Portugalu i u urbanoj sredini u Indiji (Custodio et al., 2016; Ram et al., 2012). S obzirom da su koncentracije WSOC-a direktno zavisne od njihovog udela u OC-u, relativno visoke koncentracije WSOC-a izmerene su tokom zime u urbanoj sredini. Tokom hladnijeg perioda vrednosti WSOC-a u urbanoj sredini bile su u rasponu od 1.36 do 28.26 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$ (mean 9.56 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$) za $\text{PM}_{2.5}$, i od 1.57 do 32.73 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$ (mean 10.86 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$) za PM_{10} . Duplo niže koncentracije za isti period izmerene su u urbano-industrijskoj sredini i kretale su se od 1.29 do 11.55 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$ (mean 4.71 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$) za $\text{PM}_{2.5}$, i od 1.57 do 14.07 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$ (mean 5.44 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$) za PM_{10} . Ovako visoke vrednosti WSOC-a u urbanoj sredini mogu biti posledica sagorevanja uglja/biomase, povezano sa relativno mirnim vremenom (Shen et al., 2014). Na ovakvu pretpostavku, navodi i činjenica da je srednja vrednost brzine vetra u urbanoj sredini tokom zime bila prilično niska, tj. 1.73 ± 0.98 m/s što je dovelo do akumulacije zagađenja.

Rezultati Pirsonove korelacije između WSOC-a i EC-a ukazuju na umereno jaku povezanost ovih vrsta u obe sredine i za obe frakcije čestica tokom leta, a koeficijenti korelacije kretali su se od 0.52 do 0.59, $p < 0.01$. Tokom zime uočena je snažnija povezanost a koeficijenti korelacije kretali su se od 0.71 do 0.86, $p < 0.01$. Na osnovu ovoga, može se zaključiti da su tokom leta višim vrednostima WSOC-a doprineli sekundarni izvori, dok su tokom zime najverovatnije doprinele emisije iz primarnih izvora (sagorevanje biomase). Pored toga, visoke vrednosti WSOC-a mogu biti rezultat kombinacije lokalno proizvedenog WSOC-a i njegovog transporta vetrom iz različitih izvora (Kim et al., 2016). Imajući u vidu da je prosečna brzina vetra tokom zime bila mala, mogućnost transporta vetrom je isključena u obe urbane sredine. Osim toga, primećena je snažna povezanost između WSOC-a i SOC-a. Koeficijenti korelacije za obe frakcije čestica, tokom obe sezone i u urbanoj i u urbano-industrijskoj sredini bili su prilično visoki ($r > 0.88$, $p < 0.01$). Ovakav rezultat s jedne strane ukazuje da su više vrednosti WSOC-a tokom leta dominantno bile povezane sa sekundarno formiranim jedinjenjima. S druge strane, tokom zime kada je prisutan uticaj sagorevanja, mehanizmi formiranja jedinjenja koja ulaze u sastav WSOC-a nisu u potpunosti razjašnjeni. Na primer, u istraživanju sprovedenom u Tokiju tokom zime, utvrđena je snažna povezanost između levoglukozana (marker vrste za sagorevanje biomase) i WSOC-a (Kumagai 2010). Međutim, povišene koncentracije WSOC-a tokom zime, kada je izraženo sagorevanje biomase, nisu isključivo povezani sa primarnim izvorima (Du et al., 2014). Tako na primer, ispitivanjem jedinjenja koja nastaju sagorevanjem biomase u komori, utvrđeno je da značajna frakcija VOC-ova sa povećanjem razblaženja isparava, što dovodi do stvaranja prekursora iz kojih se formira SOA (Robinson et al., 2007). U skladu sa tim, rezultati u ovoj tezi ukazuju da je na formiranje veće količine WSOC-a doprinelo sagorevanja biomase, kao i značajna količina sekundarno formiranih jedinjenja.

Dodatni parametar koji omogućava procenu doprinosa sekundarnih organskih aerosola jeste WSOC/OC odnos. Visoki WSOC/OC odnosi tokom leta predstavljaju pokazatelj formiranja SOA, što se najverovatnije događa u prisustvu povećane proizvodnje ozona, veće količine sunčevog zračenja i oslobađanja veće količine VOC-ova (Sun et al., 2015; Wang et al., 2015). Kao što se može primetiti iz Tabele 6, u $\text{PM}_{2.5}$ odnos WSOC/OC tokom leta u UB iznosio je 0.59, a u UI 0.51, dok su zimi ovi odnosi bili niži, u UB 0.48, a u UI 0.47. U PM_{10} frakciji, ovaj odnos u UB iznosio je 0.55, a u UI 0.54, dok je tokom zime u UB odnos iznosio 0.51, a u UI 0.50. Tendencija smanjenja WSOC/OC odnosa zimi primećena je u mnogim prethodnim istraživanjima, što sugerise da hemijske vrste prisutne u vazduhu leti podležu intenzivnijim fotohemijskim promenama nego zimi (Miyazaki et al., 2006; Xiang et al., 2017). Osim toga, WSOC/OC odnos može se koristiti za procenu fotohemijskog starenja organske materije (tj. oksidacije organskih jedinjenja, što utiče na

njihova fizička svojstva) posebno za aerosole koji su formirani na drugim lokacijama a zatim transportovani (Ram et al., 2012). Dobijeni WSOC/OC odnosi bili su slični ili nešto viši u poređenju sa drugim evropskim gradovima. Na primer, slični odnosi dobijeni su u istraživanjima sprovedenim u Švedskoj i Mađarskoj (Kiss et al., 2002; Szidat et al., 2009), a nešto viši u istraživanjima sprovedenim u Amsterdamu, Barseloni, i Gentu (Viana et al., 2007).

4.1.5. Analiza jonskih vrsta u PM_{2.5} i PM₁₀

Koncentracije utvrđenih jonskih vrsta za obe frakcije čestica u obe ispitivane sredine, tokom obe sezone uzorkovanja, prikazane su u Tabeli 8. Tokom letnje kampanje merenja, u urbanoj sredini prosečna koncentracija izmerenih jonskih vrsta u PM_{2.5} iznosila je $3.34 \pm 0.81 \mu\text{g}/\text{m}^3$, dok je u urbano-industrijskoj sredini koncentracija iznosila $4.53 \pm 0.93 \mu\text{g}/\text{m}^3$. U PM₁₀ prosečna koncentracija svih jonskih vrsta bila je približno 20% viša u obe ispitivane sredine, pa je tako u urbanoj iznosila $4.05 \pm 0.86 \mu\text{g}/\text{m}^3$, a u urbano-industrijskoj sredini $5.92 \pm 1.31 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Tokom zime, u urbanoj sredini prosečne koncentracije jonskih vrsta u obe frakcije bile su dvostruko veće nego leti, i iznosile su $7.25 \pm 3.92 \mu\text{g}/\text{m}^3$ u PM_{2.5} i $9.71 \pm 4.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ u PM₁₀. U urbano-industrijskoj sredini prosečne koncentracije bile su slične kao i tokom letnjeg perioda i iznosile su $5.47 \pm 2.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ u PM_{2.5} i $6.57 \pm 1.92 \mu\text{g}/\text{m}^3$ u PM_{2.5}.

Tabela 8. Srednje vrednosti i standardne devijacije jonskih vrsta sadržanih u PM_{2.5} i PM₁₀ u UB i UI tokom obe sezone

$\mu\text{g}/\text{m}^3$	UB leto	UI leto	UB zima	UI zima
	PM _{2.5} (Avg \pm Std)			
Na ⁺	0.72 ± 0.11	0.69 ± 0.07	0.32 ± 0.09	0.22 ± 0.03
NH ₄ ⁺	0.50 ± 0.28	0.79 ± 0.26	2.36 ± 1.48	1.40 ± 0.62
K ⁺	0.07 ± 0.05	0.15 ± 0.08	0.41 ± 0.36	0.25 ± 0.20
Mg ²⁺	0.15 ± 0.05	0.18 ± 0.04	0.11 ± 0.08	0.15 ± 0.12
Ca ²⁺	0.46 ± 0.08	0.70 ± 0.11	0.46 ± 0.04	0.48 ± 0.07
Cl ⁻	0.04 ± 0.02	0.12 ± 0.04	0.50 ± 1.01	0.09 ± 0.05
NO ₃ ⁻	0.36 ± 0.11	0.25 ± 0.12	1.79 ± 1.11	1.15 ± 0.52
SO ₄ ²⁻	0.88 ± 0.34	1.64 ± 0.64	1.30 ± 0.60	1.72 ± 0.92
C ₂ O ₄ ²⁻	0.16 ± 0.06	/	/	/
$\mu\text{g}/\text{m}^3$	PM ₁₀ (Avg \pm Std)			
Na ⁺	0.75 ± 0.08	0.70 ± 0.08	0.35 ± 0.09	0.23 ± 0.04
NH ₄ ⁺	0.61 ± 0.20	0.98 ± 0.34	2.80 ± 1.40	1.60 ± 0.75
K ⁺	0.12 ± 0.06	0.17 ± 0.09	0.45 ± 0.24	0.31 ± 0.24
Mg ²⁺	0.16 ± 0.05	0.19 ± 0.04	0.13 ± 0.07	0.17 ± 0.12
Ca ²⁺	0.52 ± 0.11	0.92 ± 0.22	0.52 ± 0.15	0.70 ± 0.13
Cl ⁻	0.05 ± 0.02	0.13 ± 0.04	0.62 ± 0.37	0.19 ± 0.09
NO ₃ ⁻	0.52 ± 0.11	0.50 ± 0.12	3.14 ± 1.85	1.34 ± 0.57
SO ₄ ²⁻	1.09 ± 0.43	2.34 ± 0.80	1.71 ± 0.85	2.03 ± 0.72
C ₂ O ₄ ²⁻	0.23 ± 0.05	/	/	/

Kao što se može videti u Tabeli 8, SO₄²⁻ i NO₃⁻ joni bili su najzastupljeniji anjoni u obe urbane sredine, kao i tokom obe sezone. Pomenuti joni u obe frakcije čestica, činili su približno 40% ukupne mase svih izmerenih jona tokom letnjeg, odnosno 50% tokom zimskog perioda. Više koncentracije NO₃⁻ jona tokom zime u obe sredine mogu se povezati sa emisijama iz lokalnih izvora, na primer saobraćaja (Paraskevopoulou et al., 2015). Dodatno, proizvodnja NO₃⁻ jona mogla je da zavisi i od meteoroloških parametara. Naime, Lin i sar. (2010) utvrdili su da niže temperature tokom zime, kao i viša relativna vlažnost, mogu da doprinesu formiranju veće količine NO₃⁻. Uticaj

meteoroloških uslova koji su mogli da doprinesu formiranju NO_3^- uočen je samo u urbanoj sredini, odnosno relativno slaba ali statistički značajna korelacija utvrđena je između NO_3^- i RH ($r = 0.487$ ($\text{PM}_{2.5}$) i $r = 0.456$ (PM_{10}), $p < 0.05$). Veće koncentracije SO_4^{2-} tokom hladnijeg perioda verovatno su bile uzrokovane različitim antropogenim aktivnostima, kao i lošom disperzijom čestica (He et al., 2001). Pored toga, važno je napomenuti da su koncentracije sulfata leti u proseku bile duplo a zimi oko 30% više u urbano-industrijskoj u odnosu na urbanu sredinu. Naime, u istraživanju koje je realizovano u istoj urbano-industrijskoj sredini, Tasić i sar. (2017) ukazuju na značajan i konstantan porast koncentracije SO_2 u, u periodu od 2004 do 2015. godine. S obzirom da sulfati mogu predstavljati indirektan pokazatelj proizvodnje SO_2 , ovakav rezultat upućuje i na povišene vrednosti sumpor-dioksida u urbano-industrijskoj sredini. Najveće količine SO_2 u Boru oslobađaju se tokom procesa prženja rude u topionici. SO_2 se odvodi u fabriku za proizvodnju sumporne kiseline gde prolazi kroz dalji proces obrade. Međutim, zbog ograničenih kapaciteta fabrike, neiskorišćeni deo SO_2 oslobađa se u atmosferu. Imajući u vidu prethodno navedeno, može se zaključiti da deo SO_2 koji je nastao u obe sredine potiče iz istih izvora, dok povišene vrednosti ovog gasa u urbano-industrijskoj sredini jasno ukazuje na doprinos koji postoji od industrijskih aktivnosti.

Sa druge strane, NH_4^+ i Na^+ joni bili su najzastupljeniji katjoni tokom leta, i u obe frakcije čestica činili su prosečno 35% ukupnih jona izmerenih u urbanoj, odnosno oko 31% u urbano-industrijskoj sredini. Pored toga, koncentracije Na^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} jona u obe ispitivane sredine bile su više tokom letnjeg perioda. S obzirom da nije utvrđena korelacija između Na^+ i Cl^- , koja ukazuje na potencijalno poreklo Na^+ iz morske soli (Cesari et al., 2016), moglo se pretpostaviti da Na^+ nije dolazilo putem regionalnog transporta. Osim toga, dodatani pokazatelj da određeni joni potiču iz morske soli, predstavlja odnos $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Na}^+]$ koji na ovo poreklo ukazuje kada je manji od 0.12 (Terzi et al., 2010). U obe ispitivane sredine ovi odnosi bili su dosta viši i urbanoj sredini iznosili su 0.20 za $\text{PM}_{2.5}$ i 0.21 za PM_{10} , dok su u urbano industrijskoj iznosili 0.27 za $\text{PM}_{2.5}$ i 0.27 za PM_{10} . Na osnovu navedenog, može se pretpostaviti da su pomenuti joni vodili poreklo iz zemljine kore, odnosno resuspendovane prašine, prašine iz zemlje i industrijske prašine (samo u UI). Međutim, u obe urbane sredine zimi, NH_4^+ i K^+ joni bili su dominantni katjoni, nakon čega su sledili Na^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} . Procenat NH_4^+ i K^+ jona u ukupnoj masi obe frakcije čestica u urbanoj sredini u proseku je iznosio 35%, a u urbano-industrijskoj sredini 30%. Kao što se može primetiti iz Tabele 8, u obe urbane sredine koncentracije NH_4^+ jona bila su više zimi, kao i u slučaju SO_4^{2-} i NO_3^- . Kako bi se utvrdilo poreklo između sume glavnih neorganskih jona (SO_4^{2-} , NO_3^- i NH_4^+), ispitane su korelacije sa WSOC-om. Tokom zime, u obe ispitivane sredine utvrđena je umerena i veoma jake povezanost između sume ovih jona i WSOC-a. U urbanoj sredini, Pirson-ovi koeficijenti korelacije ($p < 0.01$) iznosili su 0.81 za $\text{PM}_{2.5}$ i 0.84 za PM_{10} , dok su u urbano-industrijskoj sredini iznosili 0.77 za $\text{PM}_{2.5}$ i 0.66 za PM_{10} . Visoke korelacije sugerišu da glavni neorganski joni i WSOC potiču iz sličnih izvora ili da dele sličan put formiranja. Suprotno tome, tokom leta, niži koeficijenti korelacije ($p < 0.05$) koji su se kretali od 0.52 do 0.61, u obe sredine i za obe frakcije čestica, ukazuju da ove jonske vrste potiču iz različitih izvora.

Prisustvo oksalatnog jona u obe frakcije čestica utvrđeno je samo u urbanoj sredini tokom letnjeg perioda merenja. U istraživanju koje su sproveli Huang i sar. (2007) zaključeno je da izduvni gasovi i čestice koje se oslobađaju iz motornih vozila nisu najznačajniji izvor oksalne kiseline, kao što se dugo smatralo. Naime, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ joni mogu da vode poreklo iz primarnih (kao što je sagorevanje biomase) i sekundarnih izvora (atmosferska konverzija antropogenih i biogenih gasovitih prekursora) (Legrand et al., 2007; Yamasoe et al., 2000). Kako bi se utvrdilo poreklo oksalatnih jona ispitana je korelacija između EC, K^+ , WSOC, SO_4^{2-} i $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Umereno jaka korelacija utvrđena je između $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ i WSOC-a ($r = 0.57$ za $\text{PM}_{2.5}$ i $r = 0.62$ za PM_{10} , $p < 0.01$), dok je nešto snažnija korelacija utvrđena između $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ i SO_4^{2-} ($r = 0.64$ za $\text{PM}_{2.5}$ i $r = 0.68$ za PM_{10} , $p < 0.01$). Utvrđene korelacije $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ sa WSOC-a i SO_4^{2-} bile su u saglasnosti sa rezultatima dobijenim u prethodnim istraživanjima (Custodio et al., 2016; Laongsri & Harrison, 2013) i ukazivale su oksalatni joni najverovatnije potiču iz sekundarnih izvora.

4.1.6. Analiza hemijskih elemenata u PM_{2.5} i PM₁₀

Srednje vrednosti masenih koncentracija za 22 kvantifikovana elementa u PM_{2.5} i PM₁₀, u obe urbane sredine, kao i tokom obe sezone, prikazane su u Tabelama 9 i 10. Procentni udeo analiziranih elemenata u ukupnoj masi PM_{2.5} tokom leta u urbanoj sredini iznosio je $20.5 \pm 2.6\%$, a u urbano-industrijskoj sredini $20.7 \pm 2.9\%$. Tokom zime, procentni udeo bio je dosta niži, i u urbanoj sredini iznosio je $5.3 \pm 2.0\%$, a u urbano-industrijskoj sredini $12.8 \pm 3.9\%$. Tokom leta, udeo elemenata u PM₁₀ u urbanoj sredini iznosio je $17.1 \pm 3.0\%$, dok je u urbano-industrijskoj sredini iznosio $18.1 \pm 2.5\%$. Tokom zime, u istoj frakciji čestica udeo elemenata u urbanoj sredini iznosio je $6.6 \pm 3.0\%$, dok je u urbano-industrijskoj sredini udeo iznosio je $13.3 \pm 5.0\%$. Može se primetiti da su udeli ukupnih elemenata u obe frakcije čestica, kao i u obe urbane sredine tokom leta bili vrlo slični, i značajno viši u odnosu na zimski period. Takođe, maseni udeli elemenata za obe frakcije čestica tokom zime bili su dvostruko veći u urbano-industrijskoj u odnosu na urbanu sredinu. Osim toga, tokom leta u obe ispitivane sredine, udeo elemenata bio je viši u PM_{2.5}, dok je zimi udeo bio nešto viši u PM₁₀. Generalno, niže koncentracije elemenata tokom zime, posledica su hladnog i vlažnog vremena usled kojeg su se čestice lakše ispirale iz vazduha i brže taložile, dok tokom leta suvo vreme olakšavalo transportovanje čestica koje je bilo potpomognuto vetrom.

Tabela 9. Prosečne koncentracije elemenata u tragovima u UB i UI, tokom obe sezone u PM_{2.5}

Element	UB leto	UI leto	Avg \pm Std ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
			UB zima	UI zima
Si	0.50681 ± 0.24609	0.29632 ± 0.17668	0.16364 ± 0.10063	0.21019 ± 0.03241
Na	1.25177 ± 0.17065	1.20824 ± 0.11720	0.56539 ± 0.16321	0.42021 ± 0.05722
Mg	0.41752 ± 0.15852	0.54307 ± 0.12545	0.36762 ± 0.27373	0.42250 ± 0.35740
Al	0.23037 ± 0.11186	0.13469 ± 0.08031	0.07438 ± 0.04574	0.09554 ± 0.01473
K	0.08487 ± 0.05638	0.20794 ± 0.11205	0.89051 ± 0.77668	0.40100 ± 0.33316
Ca	1.40245 ± 0.25549	1.82452 ± 0.37014	1.19491 ± 0.13139	1.62779 ± 0.04874
Ti	0.03022 ± 0.01219	0.03060 ± 0.01197	0.01878 ± 0.00651	0.01135 ± 0.00789
V	0.00234 ± 0.00089	0.00194 ± 0.00055	0.00603 ± 0.00423	0.00171 ± 0.00064
Cr	0.07121 ± 0.03257	0.01081 ± 0.01040	0.05704 ± 0.01702	0.00966 ± 0.00163
Mn	0.00543 ± 0.00199	0.00460 ± 0.00217	0.00206 ± 0.00069	0.00222 ± 0.00057
Fe	0.13077 ± 0.08687	0.19643 ± 0.13148	0.17025 ± 0.19436	0.32525 ± 0.38285
Co	0.00433 ± 0.00225	0.00303 ± 0.00093	/	/
Ni	0.04675 ± 0.05047	0.01903 ± 0.01208	0.02643 ± 0.00675	0.02398 ± 0.01432
Cu	0.03012 ± 0.01616	0.03215 ± 0.03147	/	0.15886 ± 0.09541
Zn	0.03250 ± 0.01542	0.04820 ± 0.05468	0.06217 ± 0.02593	0.11369 ± 0.06560
As	0.00172 ± 0.00069	0.01145 ± 0.01326	0.00455 ± 0.00271	0.04391 ± 0.04938
Mo	0.01569 ± 0.00418	0.01150 ± 0.00207	0.05301 ± 0.01815	0.04931 ± 0.01991
Cd	0.00034 ± 0.00018	0.00307 ± 0.00400	0.00070 ± 0.00070	0.00517 ± 0.00523
Sb	0.00201 ± 0.00089	0.00378 ± 0.00297	0.00117 ± 0.00126	0.00174 ± 0.00144
Ba	0.05572 ± 0.02096	0.05381 ± 0.00846	0.05376 ± 0.04521	0.04973 ± 0.01224
Pb	0.04001 ± 0.03273	0.06976 ± 0.08667	0.07178 ± 0.05266	0.07842 ± 0.08175
Ce	0.00062 ± 0.00012	0.00058 ± 0.00013	0.00046 ± 0.00023	0.00034 ± 0.00010

Tabela 10. Prosečne koncentracije elemenata u tragovima u UB i UI, tokom obe sezone u PM₁₀

Element	UB leto	UI leto	UB zima	UI zima
	Avg ± Std (µg/m ³)			
Si	1.00526 ± 0.32882	0.54905 ± 0.18317	0.43151 ± 0.17680	0.33984 ± 0.22530
Na	1.40550 ± 0.17804	1.26591 ± 0.14187	0.59040 ± 0.15284	0.43498 ± 0.08523
Mg	0.47700 ± 0.15827	0.60525 ± 0.14961	0.39410 ± 0.21499	0.45995 ± 0.31960
Al	0.45694 ± 0.14946	0.24957 ± 0.08326	0.19614 ± 0.08036	0.15447 ± 0.10241
K	0.17400 ± 0.08375	0.25300 ± 0.09900	1.08236 ± 0.83860	0.44865 ± 0.36726
Ca	1.72091 ± 0.41965	2.30864 ± 0.48254	1.51424 ± 0.51845	1.80666 ± 0.36974
Ti	0.04487 ± 0.01743	0.03668 ± 0.01479	0.03535 ± 0.01697	0.04425 ± 0.03249
V	0.00370 ± 0.00224	0.00256 ± 0.00103	0.00807 ± 0.00711	0.00210 ± 0.00106
Cr	0.11541 ± 0.09022	0.01943 ± 0.00994	0.06413 ± 0.01772	0.01247 ± 0.00444
Mn	0.00655 ± 0.00220	0.01017 ± 0.00489	0.00329 ± 0.00150	0.00471 ± 0.00191
Fe	0.33597 ± 0.17237	0.36999 ± 0.17291	0.42243 ± 0.41484	0.63742 ± 0.56079
Co	0.00323 ± 0.00151	0.00302 ± 0.00145	0.00035 ± 0.00019	/
Ni	0.07603 ± 0.07052	0.05038 ± 0.04055	0.04525 ± 0.01584	0.02182 ± 0.01370
Cu	0.04347 ± 0.01826	0.07798 ± 0.08773	0.08995 ± 0.05193	0.17672 ± 0.12977
Zn	0.04905 ± 0.03278	0.10229 ± 0.09077	0.08289 ± 0.03247	0.12988 ± 0.09740
As	0.00225 ± 0.00076	0.01325 ± 0.01539	0.00739 ± 0.00420	0.07369 ± 0.14120
Mo	0.04436 ± 0.01074	0.03505 ± 0.00828	0.07487 ± 0.03053	0.07180 ± 0.03182
Cd	0.00036 ± 0.00011	0.00368 ± 0.00478	0.00081 ± 0.00070	0.00576 ± 0.01233
Sb	0.00323 ± 0.00159	0.00548 ± 0.00392	0.00173 ± 0.00186	0.00315 ± 0.00443
Ba	0.06924 ± 0.02504	0.06653 ± 0.01242	0.06490 ± 0.10785	0.05870 ± 0.02789
Pb	0.14976 ± 0.11688	0.19642 ± 0.23756	0.19908 ± 0.14928	0.26291 ± 0.72535
Ce	0.00108 ± 0.00032	0.00084 ± 0.00019	0.00083 ± 0.00047	0.00041 ± 0.00022

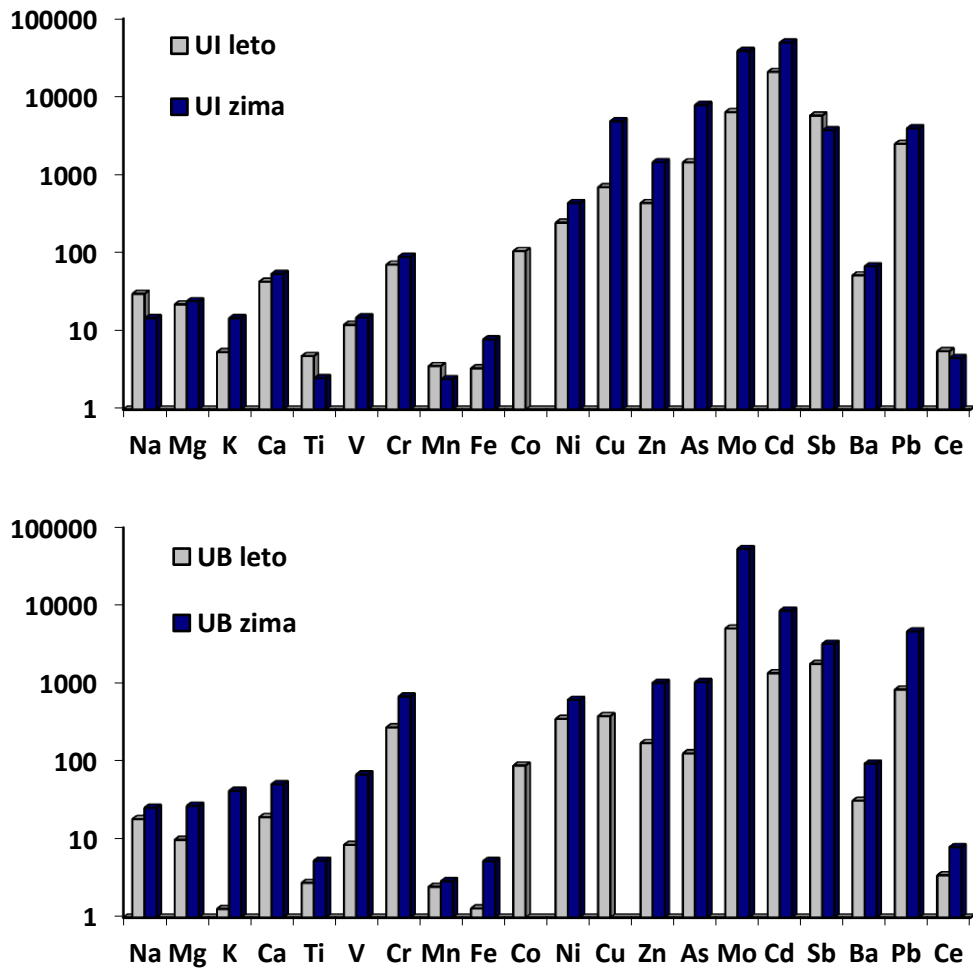
Koncentracije Mg, Ca i Ba, tipičnih elemenata čije se poreklo vezuje za zemljinu koru i prašinu sa puteva, bile su relativno konstantne u obe frakcije čestica, kao i u obe ispitivane sredine, nezavisno od godišnjeg doba. Koncentracije K, Fe, Ni, As, Mo i Cd bile su značajno više tokom zimskog perioda uzorkovanja u obe sredine, kao i u obe frakcije čestica. S druge strane, tokom letnjeg perioda u obe frakcije čestica primećene su više koncentracije Al, Cr, Mn, Sb i Ce u obe ispitivane sredine. Tokom leta statistički značajne razlike utvrđene su za Mg, Al, K, Ca, Cr, As, Mo i Cd između srednjih vrednosti koncentracija u obe ispitivane sredine, kao i u obe frakcije čestica. Dodatno, tokom istog perioda, statistički značajna razlika utvrđena je i za Ni i Sb u PM_{2,5}, odnosno za V, Mn, Zn i Ce u PM₁₀. Tokom zimskog perioda, u obe frakcije, statistički značajna razlika utvrđena je za Na, K, Ca, V, Cr, As, Cd i Ce. Pored pomenutih elemenata, razlika u srednjim vrednostima koncentracija utvrđena je za Ti i Zn u PM_{2,5}, odnosno za Mn, Ni i Cu u PM₁₀.

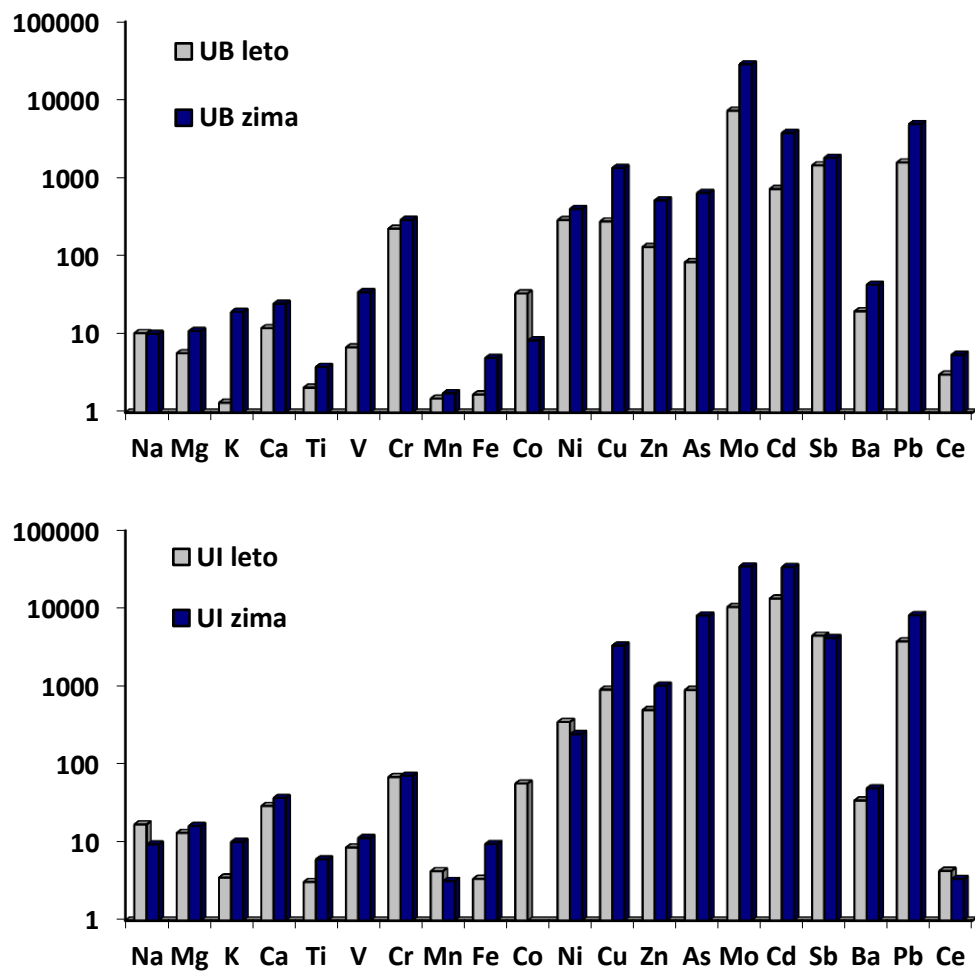
Prema Međunarodnoj agenciji za istraživanje kancera (IARC), As i Cd klasifikuju se kao elementi koji su kancerogeni za ljude (grupe 1 i 1B), dok se Pb klasifikuje kao element koji je verovatno kancerogen za ljude (grupa 2B) (World Health Organisation, 2016). Arsen se u atmosferu oslobađa iz prirodnih i različitih antropogenih izvora (na primer proizvodnja bakra) (Dimitrijević et al., 2009), dok se prisustvo Cd i Pb u vazduhu uglavnom povezuje sa teškom i metalurškom industrijom, sagorevanjem uglja ili saobraćajem (EC, 2000). Prema regulativi propisanoj od strane EU, koja definiše granične koncentracije različitih zagađujućih materija u česticama, koncentracije za pomenuta tri elementa propisane su samo za PM₁₀. U skladu sa tim, granična godišnja vrednost za As iznosi 6 ng/m³, za Cd 5 ng/m³, dok je vrednost za Pb dosta viša i iznosi 500 ng/m³. U urbanoj sredini, koncentracije As, Cd i Pb u PM₁₀ tokom letnjeg perioda uzorkovanja, bile su značajno ispod graničnih vrednosti za ove elemente. Tokom zimskog perioda, granična koncentracija prekoračena je samo u slučaju As i to u 40% ispitivanih uzoraka, dok su koncentracije Cd i Pb kao i tokom leta bile u okviru dozvoljenih vrednosti. Međutim, u urbano-industrijskoj sredini, tokom oba perioda uzorkovanja, koncentracije As bile su na oko polovini uzoraka iznad granične vrednosti od 6 ng/m³.

Koncentracije Cd, tokom oba perioda uzorkovanja, bile su na oko treći ispitivanih uzoraka iznad granične vrednosti, dok su koncentracije Pb u svega par uzoraka bile iznad dozvoljenih vrednosti za ovaj element. Problem zagađenosti vazduha arsenom u Boru, razmatran je u prethodnim istraživanjima. Kovačević i sar. (2010) sprovedi su 2009. godine preliminarnu studiju u cilju ispitivanja koncentracije elemenata prisutnih u PM_{10} . Utvrđena je snažna povezanost između viših nivoa SO_2 i viših koncentracija elemenata kao što su As, Cd, Pb i Cu. Šerbula i sar. (2013) prijavili su prosečne godišnje koncentracije As u periodu od 1994 do 2008, koje su bile znatno iznad preporučene vrednosti za ovaj element. Pored toga, isti autori utvrdili su da su najveće koncentracije As zabeležene u samom centru grada, na šta prvenstveno utiče blizina topionice koja se nalazi na udaljenosti od svega 500 m od centra grada (Šerbula et al., 2013). Tasić i sar. (2017) uporedili su prostornu i vremensku distribuciju teških metala i As, na različitim lokacijama u urbano-industrijskoj sredini u periodu od 2004. do 2015. godine. Sadržaj As u totalno suspendovanim česticama kao i u PM_{10} prekoračen je na svim lokacijama, tokom pomenutog perioda, dok se sadržaj Cd i Pb periodično menjao.

4.1.7. Analiza faktora obogaćenja za $PM_{2.5}$ i PM_{10}

Faktori obogaćenja za obe frakcije čestica, u obe ispitivane sredini, tokom obe sezone prikazani su na Grafikonima 7 i 8. Tokom letnjeg perioda, za obe frakcije čestica u urbanoj sredini vrednosti FO bile su u rasponu od 1.29 do 7195, a u zimskom periodu od 1.76 do 52818. U urbano-industrijskoj sredini FO tokom leta bili su znatno viši u odnosu na urbanu sredinu, i kretali su se u rasponu od 3.12 do 20666, dok su tokom zime vrednosti bile od 2.44 do 49028. FO prema podacima u aktuelnoj literaturi najčešće se grupišu u tri kategorije (Berg et al., 1994; Wang et al., 2005). Vrednosti $FO < 10$ ukazuju na slabo obogaćen element, zatim vrednosti $10 < FO < 100$ karakteristične su za srednje obogaćenje, dok vrednosti $FO > 100$ sugerišu na jako obogaćenje elementa. Tokom letnjeg perioda, elementi Mg, K, Ti, V, Mn, Fe i Ce u urbanoj sredini imali su $FO < 10$, a u urbano-industrijskoj sredini iste vrednosti utvrđene su za K, Ti, Mn, Fe i Ce, što ih svrstava u kategoriju slabo obogaćenih. Tokom zimskog perioda, u obe ispitivane sredine, za obe frakcije čestica, $FO < 10$ utvrđeni su za Ti, Mn, Fe i Ce. Pomenuti elementi, predstavljaju uglavnom marker vrste koje vode poreklo iz zemljine kore ili prašine sa puteva, i imaju prirodno poreklo. Grupu srednje obogaćenih elemenata u urbanoj sredini, u obe frakcije čestica, tokom obe sezone činili su Na, Ca, Co i Ba. Tokom zimskog perioda, pored pomenutih elemenata, u grupi srednje obogaćenih elemenata našli su se i Mg, K i V. U urbano-industrijskoj sredini, tokom obe sezone i za obe frakcije čestica, grupu srednje obogaćenih elemenata činili su Na, Mg, Ca, V, Cr i Ba. Tokom zime, ovu grupu činili su isti elementi uz dodatak K. Visoke vrednosti faktora obogaćenja ($FO > 100$) tokom obe sezone u urbanoj sredini, kao i za obe frakcije čestica, utvrđene su za Ni, Cu, Zn, Cd, Mo, Sb i Pb. Pored pomenutih elemenata, $FO > 100$ utvrđen je i za As, tokom obe sezone u $PM_{2.5}$ i tokom zime u PM_{10} . U urbano-industrijskoj sredini, u obe ispitivane frakcije čestica, visoke vrednosti FO utvrđene su za Cu, Ni, Zn, As, Mo, Cd, Sb i Pb, tokom oba perioda uzorkovanja. Generalno posmatrano, sve vrednosti FO veće od 10 ukazuju na antropogeno poreklo elemenata u ambijentalnim česticama. Ovako visoke vrednosti, naročito u zimskom periodu u urbanoj sredini, ukazuju na izrazito antropogeno poreklo većine elemenata, koji potiču od sagorevanja biomase i saobraćaja. U urbano-industrijskoj sredini, utvrđeni faktori obogaćenja ukazuju da pored sagorevanja biomase i saobraćaja, čiji je doprinos manji u odnosu na urbanu sredinu, postoji dominantan uticaj aktivnosti koje se sprovode u rudarsko-topioničarskom kompleksu. Na to posebno ukazuju visoki FO za As, Cd i Cu koji predstavljaju karakteristične marker vrste povezane sa topionicom bakra.

Grafikon 7. Faktori obogaćenja za PM_{2.5}

Grafikon 8. Faktori obogaćenja za PM₁₀

4.1.8. Analiza oksidativnog potencijala PM_{2.5} i PM₁₀ primenom DTT eseja

Deskriptivni pokazatelji oksidativnog potencijala PM_{2.5} i PM₁₀, dobijeni primenom DTT eseja (OP^{DTT}) u obe ispitivane sredine, prikazani su u Tabeli 11. OP^{DTT} vrednosti izražene su po zapremini vazduha koja je prošla kroz filter tokom 24 h, a finalni rezultat predstavljen je u nmol*min⁻¹*m⁻³. Oksidativni potencijal izražen po zapremini, izabran je kao reprezentativniji pokazatelj stvarne izloženosti stanovništva česticama, u odnosu na OP izražen po masi čestica.

Tabela 11. OP^{DTT} vrednosti u UB i UI tokom obe sezone uzorkovanja

	UB leto	UI leto	UB zima	UI zima	
	PM_{2.5}				
OP^{DTT}(nmol*min⁻¹*m⁻³)	Avg	0.169	0.199	0.200	0.237
	Min	0.032	0.019	0.010	0.032
	Max	0.395	0.511	0.762	0.601
	Std	0.091	0.132	0.194	0.176
	PM₁₀				
OP^{DTT}(nmol*min⁻¹*m⁻³)	Avg	0.194	0.249	0.263	0.280
	Min	0.017	0.052	0.019	0.107
	Max	0.437	0.534	0.802	0.716
	Std	0.112	0.127	0.197	0.170

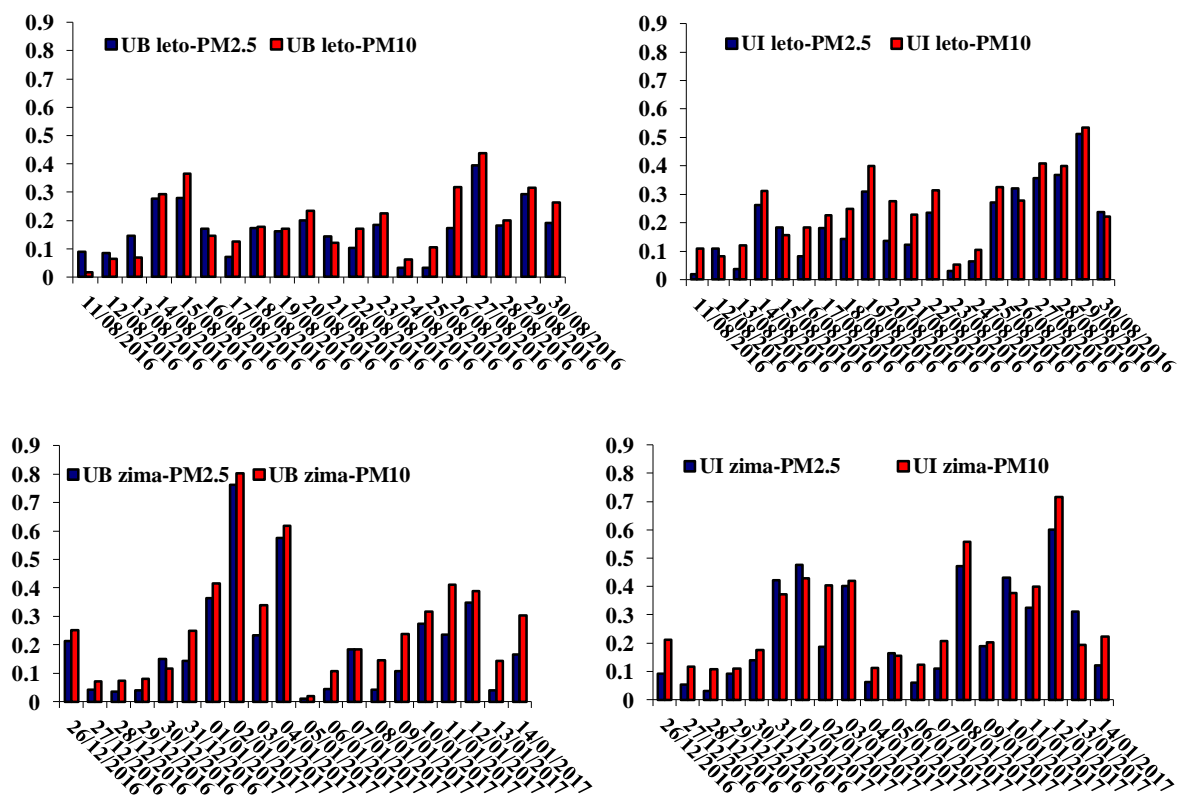
Za oba mesta uzorkovanja prosečne OP^{DTT} vrednosti, tokom posmatranih perioda, bile su relativno slične u PM_{2.5} i PM₁₀. S obzirom da PM_{2.5} čini manji deo PM₁₀ frakcije, ovakav rezultat ukazuje na dominantan uticaj sitnijih čestica na aktivnost DTT-a. U urbano-industrijskoj sredini zabeležene su više prosečne OP^{DTT} vrednosti, tokom obe sezone, kao i za obe frakcije čestica, u odnosu na urbanu sredinu. Ovakav rezultat nedvosmisleno upućuje da su više OP vrednosti u urbano-industrijskoj sredini posledica industrijskih aktivnosti. Zatim, u obe ispitivane sredine utvrđene su više prosečne vrednosti OP^{DTT} tokom zime. Ovo je očekivano imajući u vidu da je zagađenje vazduha uvek veće tokom zime. Više vrednosti tokom zimskog perioda u odnosu na letnji, potvrđene su i u velikom broju prethodnih istraživanja (Hakimzadeh et al., 2020; Pietrogrande et al., 2018; Velali et al., 2016). Takođe, u većini prethodnih istraživanja koja su realizovana u urbanoj sredini, oksidativni potencijal poticao je od čestica koje su se nalazile u PM_{2.5} (Chirizzi et al., 2017; Cho et al., 2005; Li et al., 2003; Simonetti et al., 2018). Prosečne OP^{DTT} vrednosti dobijene u ovom istraživanju bile su slične rezultatima za evropske i svetske gradove (Tabeli 12). S druge strane, utvrđene vrednosti u obe ispitivane sredine bile su značajno niže u odnosu na visoko zagađene oblasti u Teheranu, Atini, severnom delu Indije i kineskim gradovima na obali Bohajskog mora (Al Hanai et al., 2019; Liu et al., 2018; Patel & Rastogi, 2018; Velali et al., 2016).

Tabela 12. OP^{DTT} vrednosti (nmol*min⁻¹*m⁻³) utvrđene u različitim istaživanjima

Grad, Drzava	PM	Lokacija	Period uzorkovanja	Broj uzoraka	Sezona	DTT	referenca
Milano, Italija	2.5	Urbana	5-6/2019 12/2018-2/2019	/	Leto Zima	0.85 ± 0.10 3.38 ± 0.46	(Hakimzadeh et al., 2020)
Milano, Italija	TSP	Urbana *	1-2/2013 7/2013	5 6	Leto zima	0.10 ± 0.05 0.04 ± 0.03	(Perrone et al., 2016)
		Urbana **	10/2013	10	let	0.15 ± 0.07	
Leče, Italija	10	Suburbana	12/2014-10/2015	53	Leto Zima	0.22 ± 0.09 0.26 ± 0.03	(Pietrogrande et al., 2018)
Leče, Italija	2.5 10	Urbana (background)	2013-2015	30 30		0.40 ± 0.26 0.46 ± 0.27	(Chirizzi et al., 2017)
Bolonja, Italija	2.5	Urbana	2011-2014	10	Leto Zima	1.1 0.4	(Visentin et al., 2016)
Atina, Grčka	2.5 2.5-10	Urbana (background)	7/2016-6/2017 7-12/2016	361 84		0.33±0.20 0.10 ± 0.09	(Paraskevopoulou et al., 2019)
Amsterdam, Holandija		Urbana (background)				0.210	
Amsterdam, Holandija		Urbana *				0.209	
Frankfurt, Nemačka		Urbana (background)				0.283	
London, Engleska	3, 3 - 7 i < 7	Urbana (background)	4-7/2012	/	Proleće/ let	0.209	(Shafer et al., 2016)
Stokholm, Švedska		Urbana (background)				0.191	
Stokholm, Švedska		Urbana *				0.234	
Solun, Grčka		Urbana (background)				0.143	
Patijala, Indija	2.5	Polu urbana	1-2/2014	48	Zima	3.80±1.40	(Patel & Rastogi, 2018)
Teheran, Iran	2.5	Urbana	2/2014-1/2015	50	/	2.10 do 9.30	(Al Hanai et al., 2019)
Jinzhou, Kina				100		4.4 ± 2.6	
Tianjin, Kina	2.5	Urbana	7/2015-4/2016	100	Ceo period	6.8 ± 3.4	(Liu et al., 2018)
Yantai, Kina				100		4.2 ± 2.7	
						1.43 ± 0.47	
						2.91 ± 0.61	
						2.30 ± 0.36	
		Urbana*			Zima	1.98 ± 0.57	
						2.70 ± 0.78	
						1.96 ± 0.45	
						2.95 ± 0.50	
						1.81 ± 0.64	
						1.77 ± 0.59	
Solun, Grčka		Urbana	1-3/2013 i 5- 7/2013	30	Zima	1.30 ± 0.54	(Velali et al., 2016)
						0.90 ± 0.32	
						1.27 ± 0.52	
						1.83 ± 0.78	
						1.58 ± 0.22	
		Urbana*			Leto	0.96 ± 0.22	
						0.58 ± 0.16	
						0.97 ± 0.31	
						1.33 ± 0.37	
		Urbana			Leto	1.55 ± 0.34	
						1.11 ± 0.32	

* - Lokacija opterećena saobraćajem, ** - Lokacija sa slabim protokom saobraćaja

Prosečne dnevne OP^{DTT} vrednosti u obe frakcije čestica, za oba posmatrana perioda, prikazani su na Grafikonu 9. Za obe frakcije čestica, kao i tokom obe sezone uzorkovanja, uočava se značajna varijabilnost dnevnih OP^{DTT} vrednosti. Varijabilnost tokom posmatranog perioda može se pripisati promenama u dnevnim koncentracijama čestica i hemijskom sastavu. Promene koncentracija/sastava koje su mogle da utiču na OP^{DTT} vrednosti, uslovljene su lokalnim izvorima specifičnim za svako mesto uzorkovanja. Transport čestica sa velikih razdaljina, koji generalno može da utiče na promenu koncentracija $PM_{2.5}$ i PM_{10} , verovatno nije uticao na količinu proizvedenih ROS-ova. Razlog za ovakvu tvrdnju leži u činjenici da su ROS-ovi generalno vrste koje su u vazduhu stabilne kraći vremenski period u odnosu na većinu hemijskih vrsta. U tom smislu, ROS-ovi se dele na kratkoživeće vrste, koje su u vazduhu stabilne svega nekoliko minuta, i dugoživeće vrste koje mogu ostati u vazduhu i po nekoliko sati, pa čak i dana (Fuller et al., 2014). U skladu sa tim, promene OP-a tokom ispitivanog perioda, u obe sredine, bile su uslovljene različitim lokalnim izvorima.



Grafikon 9. Prosečne dnevne OP^{DTT} vrednosti u obe frakcije čestica u UB i UI

Kako bi se ispitala povezanost OP^{DTT} vrednosti i hemijskih komponenti sadržanih u česticama primenjena je Spirmanova korelacija. Utvrđeni koeficijenti korelacije (r_s) za obe frakcije čestica prikazani su u Tabeli 13.

Tabela 13. Spirman-ovi koeficijenti korelacije između OP^{DTT} i hemijskih komponenti sadržanih u $PM_{2.5}$ i PM_{10}

	OP^{DTT}							
	$PM_{2.5}$				PM_{10}			
	UB Leto	UI Leto	UB Zima	UI Zima	UB Leto	UI Leto	UB Zima	UI Zima
PM	0.656**	0.460*	0.865**	0.856**	0.756**	0.723**	0.856**	0.832**
OC	0.586**	0.738**	0.859**	0.773**	0.611**	0.704**	0.887**	0.725**
EC	0.545*	0.415*	0.571**	0.713**	0.400	0.604**	0.619**	0.454*
WSOC	0.574**	0.454*	0.862**	0.801**	0.241	0.689**	0.875**	0.627**
POC	0.545*	0.419	0.571**	0.714**	0.400	0.604**	0.619**	0.454*
SOC	0.432*	0.702**	0.847**	0.650**	0.546*	0.701**	0.880**	0.778**
T	0.466*	0.417	0.008	-0.012	0.281	0.661**	0.014	-0.272
P	-0.009	0.053	-0.378	-0.138	-0.311	-0.247	-0.473*	-0.251
RH	-0.505*	-0.518*	0.379	-0.107	-0.156	-0.320	0.564**	-0.067
WD	-0.495*	-0.485*	-0.783**	-0.290	-0.496*	-0.506*	-0.812**	-0.254
WS	-0.553*	-0.086	-0.562**	-0.247	-0.785**	-0.233	-0.567**	-0.308
Cl	-0.153	0.606**	0.006	0.338	0.288	0.329	0.409	0.015
NO₃⁻	0.383	-0.030	0.553*	0.713**	0.099	0.286	0.702**	0.380
SO₄²⁻	0.577**	0.466*	0.729**	0.520*	0.689**	0.392	0.621**	0.510*
C₂O₄²⁻	0.522*	/	/	/	0.499*	/	/	/
Na⁺	0.350	-0.014	-0.042	0.101	0.125	0.200	-0.197	0.113
NH₄⁺	0.216	0.200	0.675**	0.735**	0.629**	0.290	0.647**	0.507*
K⁺	0.199	0.392	0.843**	0.841**	0.510*	0.539*	0.440	0.803**
Mg²⁺	0.121	-0.096	0.483*	0.436	0.385	0.405	0.683**	0.453*
Ca²⁺	0.056	0.514*	0.872**	0.821**	0.565**	0.690**	0.820**	0.659**

* $p < 0.05$, ** $p < 0.01$

Uvidom u Tabelu 13, uočava se postojanje korelacija između velikog broja hemijskih komponenti i OP^{DTT} , za obe ispitivane sredine, tokom oba perioda uzorkovanja. Snažnije korelacije za zimski period u odnosu na letnji, dobijene su za oba mesta uzorkovanja. Konkretnije, za $PM_{2.5}$ tokom letnjeg perioda, koeficijenti korelacije kretali su se od 0.415 do 0.738, dok su tokom zime koeficijenti bili u rasponu od 0.438 do 0.872. Ovakav rezultat ukazuje da je aktivnost DTT-a pod većim uticajem hemijskih vrsta koje su prisutne u vazduhu tokom hladnijeg vremena, kada je generalno zagađenje veće. Korelacije između OP^{DTT} i mase čestica ukazuju da su ROS-ovi relativno ravnomerno raspoređeni na česticama, i da količina čestica (prezentovana kroz masu) u adekvatnoj meri predstavlja i količinu ROS-ova. Povezanost OP^{DTT} i masenih koncentracija $PM_{2.5}$ zabeležena je i u sličnim studijama (Janssen et al., 2014; Perrone et al., 2019). Korelacije između meteoroloških parametara i OP^{DTT} utvrđene su tokom obe sezone u urbanoj sredini. Negativne statistički značajne korelacije utvrđene su za RH, WS i WD. Generalno posmatrano, povećanje intenziteta vetra može da ima dvojak uticaj na hemijske vrste prisutne u vazduhu. S jedne strane, može doći do disperzije i razblaženja hemijskih vrsta prisutnih u vazduhu, a sa druge strane, do raspodele lakoisparljivih jedinjenja između gasne i čestične faze. Takođe, treba imati u vidu da je DTT osetljiv na pojedine metale i lakoisparljive hemijske vrste kao što su na primer kinoni i PAH-ovi. Konkretnije, sa povećanjem intenziteta vetra dolazi do smanjenja koncentracije metala koji mogu da učestvuju u formiranju ROS-ova, pa se samim tim aktivnost DTT-a smanjuje. U slučaju lakoisparljivih jedinjenja, povećan intenzitet vetra utiče na raspodelu ovih jedinjenja između gasne i čestične faze, što takođe dovodi do smanjenja koncentracije ROS-ova. Kako je brzina vetra tokom oba ispitivana perioda u urbanoj sredini bila mala, što je za posledicu imalo slabiju disperziju hemijskih vrsta,

koncentracije ROS-ova bile su više. Tokom zime, kada se veće zagađenje javlja zbog sagorevanja, koncentracije VOC-ova su bile na višem nivou, što je doprinelo formiranju veće količine ROS-ova .

U obe ispitivane sredine, za obe sezone, utvrđene su korelacije OP^{DTT} sa OC-om, WSOC-om, SOC-om, EC-om i sulfatima, za obe frakcije čestica. Tokom zime, utvrđene su iste povezanosti OP^{DTT} sa hemijskim vrstama kao i tokom leta, a dodatno su dobijene i korelacije sa neorganskim vrstama kao što su NO_3^- , K^+ , NH_4^+ i Ca^{2+} . Snažnije korelacije između OP^{DTT} i OC-a odnosu na korelacije između OP^{DTT} i WSOC-a tokom leta, u obe sredine, ukazuju da su tokom toplijeg perioda na OP u većoj meri uticala nerastvorna organska jedinjenja. Korelacije sa OC-om tokom leta, najverovatnije su utvrđene usled prisustva hemijskih vrsta poreklom iz saobraćaja. Suprotno tome, tokom zime, utvrđene su snažnije korelacije između OP^{DTT} i WSOC-a, što ukazuje da su na OP u većoj meri uticala rastvorna organska jedinjenja. Tokom zime, korelacije sa WSOC-om, ukazuju na prisustvo rastvornih jedinjenja koja se oslobađaju usled različitih procesa sagorevanja. Međutim, u urbano-industrijskoj sredini na OP^{DTT} , u najvećoj meri uticale su hemijske vrste koje se oslobađaju usled rada industrije, dok je doprinos hemijskih vrsta poreklom iz saobraćaja i sagorevanja bio znatno manji u odnosu na urbanu sredinu. U urbanoj sredini tokom leta, utvrđena je umerena korelacija i sa $C_2O_4^{2-}$. Oksalati, sulfati i nitrati predstavljaju sekundarne vrste, koje dominantno nastaju fotohemijskim reakcijama, zbog čega se pretpostavlja da snažne korelacije između ROS-ova i ovih vrsta mogu ukazati da SOA značajno doprinose koncentracijama ROS-ova (Perrone et al., 2016). U istraživanju koje su sproveli Zhang i sar. (2004) utvrđeno je da SOA sadrže veliki broj oksidovanih organskih jedinjenja, i to pretežno karbonilna jedinjenja i organske kiseline. U urbanoj sredini, oksalati ukazuju na SOA, ali korelacije sa ovim jonima ne znače nužno da oksalati imaju oksidativni potencijal. Dodatno, u urbanoj sredini tokom zime, utvrđene korelacije OP^{DTT} sa različitim neorganskim vrstama sugerišu na mešoviti uticaj više izvora (Perrone et al., 2019).

Na osnovu navedenog može se zaključiti da su na aktivnost DTT-a uticale vrste oslobođene iz različitih antropogenih izvora, sa verovatno značajnim doprinosom sagorevanja biomase tokom hladnijeg perioda i u manjoj meri saobraćaja, što je posebno izraženo u urbanoj sredini. U urbano-industrijskoj sredini, pored istih izvora koji su doprinosili formiranju ROS-ova, na više vrednosti OP^{DTT} uticale su različite industrijske aktivnosti. Takođe, u obe ispitivane sredine na stvaranje ROS-ova uticala su i oksidovana organska jedinjenja koja ulaze u sastav SOA.

S obzirom na određene nelogičnosti u korelacijama između OP^{DTT} i kvantifikovanih elemenata, pomenute korelacije u ovoj tezi nisu dalje razmatrane. Postoje dva moguća objašnjenja za ovakve nalaze. Prvi razlog može predstavljati relativno mali broj uzoraka, dok drugi razlog može biti dodatak EDTA koji je korišćen u proceduri primene DTT eseja, a koji je mogao da utiče na aktivnost DTT-a.

4.1.9. Analiza oksidativnog potencijala $PM_{2.5}$ i PM_{10} primenom DCFH eseja

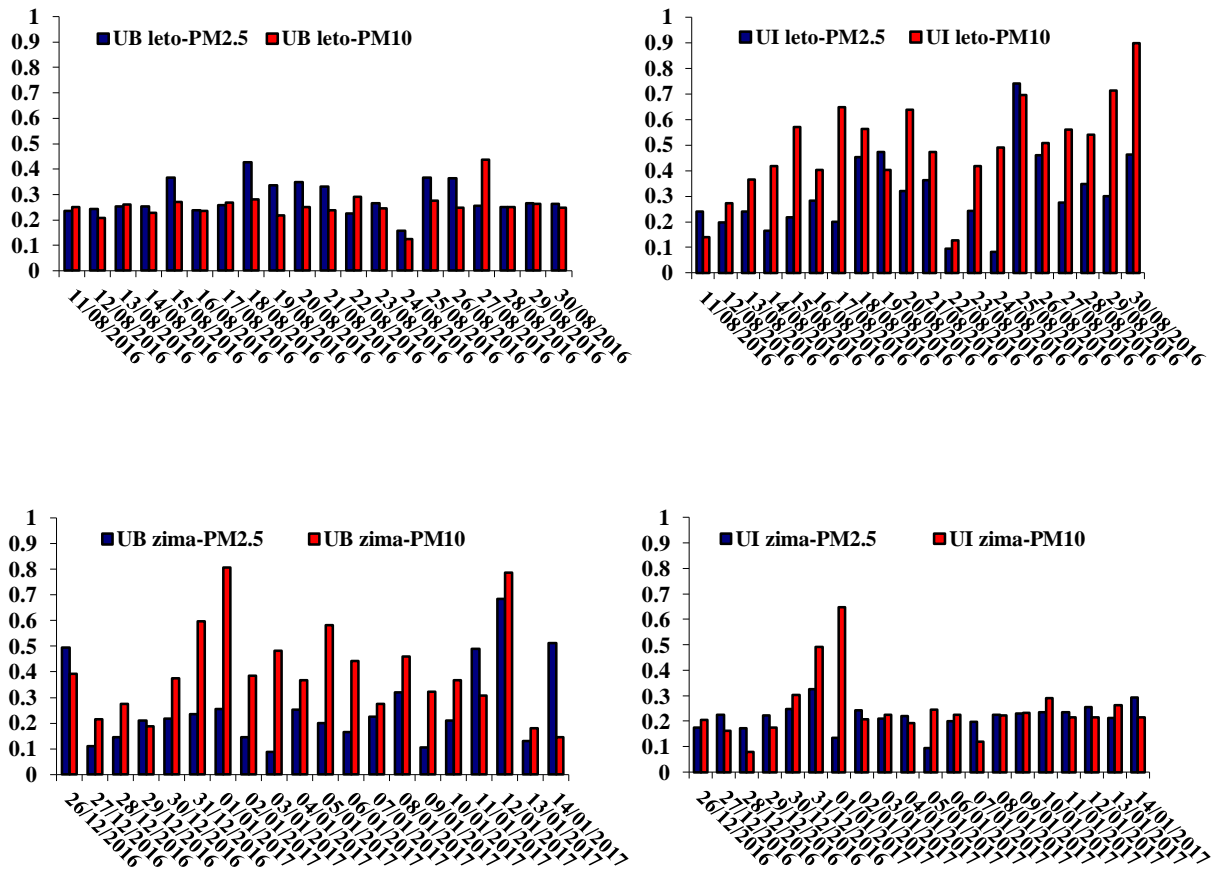
Deskriptivni pokazatelji oksidativnog potencijala čestica, utvrđeni primenom DCFH eseja (OP^{DCFH}), za obe frakcije čestica, u obe ispitivane sredine, prikazani su u Tabeli 14. OP obe frakcije čestica izražen je po zapremini vazduha, odnosno finalni rezultat predstavljen je u nmol ekvivalenta H_2O_2/m^3 . Dnevne OP^{DCFH} vrednosti za $PM_{2.5}$ i PM_{10} , u obe sredine, tokom leta i zime, prikazane su na Grafikonu 10.

Tabela 14. OP^{DCFH} vrednosti u UB i UI tokom obe sezone uzorkovanja

		UB leto	UI leto	UB zima	UI zima
		PM_{2.5}			
$OP^{DCFH}(\text{nmol} \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{m}^{-3})$	Average	0.285	0.308	0.260	0.218
	Min	0.158	0.083	0.089	0.094
	Max	0.426	0.741	0.685	0.325
	Std	0.014	0.035	0.036	0.011
	PM₁₀				
	Average	0.255	0.493	0.398	0.246
	Min	0.124	0.128	0.145	0.080
	Max	0.437	0.899	0.808	0.648
Std	0.012	0.042	0.041	0.028	

Tokom leta, srednje vrednosti OP^{DCFH} za $PM_{2.5}$ i PM_{10} , bile su više u urbano-industrijskoj sredini, dok je tokom zime primećen obrnut trend. U obe sredine, uočene su više OP^{DCFH} vrednosti leti u odnosu na zimu, što ukazuje da respirabilne čestice sadrže više ROS-ova tokom toplijeg perioda. Više koncentracije ROS-ova obično se javljaju usled viših temperatura tokom leta i povišenog solarnog zračenja. Na osnovu prosečnih OP^{DCFH} za $PM_{2.5}$ i PM_{10} , uočeno je da su na aktivnost DCFH-a, u obe ispitivane sredine, u najvećoj meri uticale sitnije čestice ($< 2.5 \mu\text{m}$). U urbanoj sredini, statistički značajna razlika između godišnjih doba utvrđena je samo za PM_{10} ($PM_{2.5}$, $p = 0.517$; PM_{10} , $p = 0.002$), dok su u urbano-industrijskoj sredini razlike utvrđene za obe frakcije čestica ($PM_{2.5}$, $p = 0.017$; PM_{10} , $p = 0.017$). Dobijene OP^{DCFH} vrednosti u ovom istraživanju bile su vrlo slične vrednostima dobijenim u studijama koje su realizovane u Tajpeju, Ostinu i Milanu (Hung & Wang, 2001; Khurshid et al., 2014; Perrone et al., 2016).

U urbanoj sredini, dnevne OP^{DCFH} , za obe frakcije čestica tokom leta, bile su relativno bliske (0.285-0.426 za $PM_{2.5}$; 0.124-0.437 za PM_{10}) i bez većih oscilacija tokom posmatranog perioda. U urbano-industrijskoj u odnosu na urbanu sredinu, osim viših vrednosti, uočene su i veće oscilacije tokom leta (0.083-0.741 za $PM_{2.5}$; 0.128-0.899 za PM_{10}), ali i nešto veći uticaj grubih čestica na dobijene OP vrednosti. Tokom zimskog perioda primećen je suprotan trend. U urbanoj sredini, tokom hladnijeg perioda uočene su više OP^{DCFH} vrednosti, koje su značajno varirale u odnosu na letnji period (0.089-0.685 za $PM_{2.5}$; 0.145-0.808 za PM_{10}). Generalno posmatrano, ROS-ovi imaju različit životni vek u atmosferi, a u zavisnosti od izvora iz kojih se oslobađaju prisutni su u gasnoj ili čestičnoj fazi vazduha. Pored toga, značajan faktor koji utiče na sadržaj ROS-ova u česticama predstavlja njihovo starenje (različite fotohemijske reakcije kojima podležu u vazduhu) (Venkatachari et al., 2005). Kako je DCFH esej uglavnom osetljiv na kiseonična jedinjenja, više vrednosti OP-a tokom leta verovatno su uslovljene većom količinom oksidovanih organskih jedinjenja. Razlog nižih OP vrednosti tokom zimskog u odnosu na letnji period, može biti izostanak epizode smoga tokom posmatranog perioda, koja bi omogućila formiranje veće količine prekursora ROS-ova.



Grafikon 10. Prosečne dnevne OP^{DCFH} vrednosti u obe frakcije čestica u UB i UI

Kako bi se ispitala povezanost između OP^{DCFH} i hemijskog sastava čestica, primenjena je Spirmanova korelacija. Korelacioni koeficijenti za obe frakcije čestica, tokom obe sezone uzorkovanja, u urbanoj i urbano-industrijskoj sredini prikazani su u Tabeli 15.

Tabela 15. Spirman-ovi koeficijenti korelacije između OP^{DCFH} i hemijskih komponenti sadržanih u $PM_{2.5}$ i PM_{10}

	OP^{DCFH}							
	$PM_{2.5}$				PM_{10}			
	UB Leto	UI Leto	UB Zima	UI Zima	UB Leto	UI Leto	UB Zima	UI Zima
PM	0.563**	0.559*	0.431	0.565**	0.474*	0.569**	0.545*	0.479*
OC	0.597**	0.600**	0.447*	0.558*	0.506*	0.658**	0.489*	0.463*
EC	0.272	0.389	0.429	0.570**	.325	0.721**	0.390	0.367
WSOC	0.527*	0.567**	0.469*	0.602**	0.569**	0.507*	0.445*	0.411
T	0.386	0.623**	-0.070	0.112	-0.041	0.581**	-0.270	-0.241
P	-0.313	-0.293	-0.144	0.009	-0.137	-0.216	-0.004	-0.081
RH	-0.033	-0.164	0.070	-0.101	-0.071	-0.195	-0.056	-0.123
WS	-0.371	-0.347	-0.385	-0.423	-0.249	-0.335	-0.437	-0.294
W dir	-0.573**	-0.242	-0.052	-0.054	-0.265	0.002	-0.155	-0.123
Cl⁻	-0.052	0.544*	-0.358	-0.050	0.184	0.416	0.307	-0.040
NO₃⁻	0.544*	0.506*	0.011	0.421	0.488*	-0.062	0.602**	0.575**
SO₄²⁻	0.598**	0.456*	0.464*	0.546*	0.131	0.503*	0.324	0.445*
C₂O₄²⁻	0.368	/	/	/	0.363	/	/	/
Na⁺	0.279	0.224	-0.267	0.238	-0.343	0.257	-0.171	0.256
NH₄⁺	0.518*	0.185	0.181	0.573**	0.420	0.657**	0.496*	0.396
K⁺	0.311	0.277	0.452*	0.480*	0.565**	0.508*	0.221	0.502*
Mg²⁺	0.279	0.092	0.155	0.144	-0.119	0.289	0.274	0.180
Ca²⁺	0.421	0.417	0.312	0.423	0.151	0.709**	0.324	0.375
Si	-0.217	0.343	0.165	0.168	0.128	0.396	0.096	0.308
Na	0.188	0.235	-0.172	0.153	-0.305	0.102	-0.057	0.234
Mg	0.257	0.331	0.394	0.170	0.027	-0.196	0.196	0.131
Al	-0.217	0.343	0.165	0.168	0.128	0.396	0.096	0.308
K	0.298	0.347	0.508*	0.478*	0.368	0.400	0.449*	0.527*
Ca	0.230	-0.126	0.217	0.320	0.035	0.319	0.193	0.371
Ti	-0.005	0.009	-0.043	0.089	0.348	0.268	0.186	0.287
V	0.363	0.513*	0.221	0.587*	0.289	0.440	0.258	0.039
Cr	0.691*	-0.086	0.550*	0.230	0.510*	-0.004	0.460*	0.032
Mn	0.325	0.519*	0.183	0.562**	0.075	0.325	0.599**	0.247
Fe	0.060	0.459*	0.096	0.465*	-0.111	-0.209	0.393	0.279
Co	0.536*	-0.244	/	/	0.461*	-0.345	-0.061	/
Ni	0.682*	0.608*	0.430	-0.112	0.626**	0.261	0.005	0.540*
Cu	0.087	0.656**	/	0.493*	0.120	0.448*	0.334	0.417
Zn	0.465*	0.470*	0.484*	0.465*	0.455*	0.466*	0.532*	0.483*
As	-0.017	0.447*	0.646*	0.582*	0.084	0.561*	0.239	-0.275
Mo	0.051	0.385	-0.277	0.026	-0.045	0.391	-0.029	-0.209
Cd	0.589**	0.444	0.428	-0.197	0.167	0.605**	0.463*	-0.362
Sb	0.119	0.284	-0.071	0.462	0.102	0.260	.387	-0.250
Ba	-0.048	0.110	0.178	0.066	0.239	0.412	.111	0.426
Pb	0.113	0.496*	0.381	0.501*	-0.282	0.530*	0.637**	0.062
Ce	0.159	0.299	0.211	0.029	0.095	0.405	0.391	0.271

* $p < 0.05$, ** $p < 0.01$

U dosadašnjim istraživanjima, povezanost između OP^{DCFH} i meteoroloških parametara primećena je u samo nekoliko studija (Khurshid et al., 2014; Liu et al., 2003; Perrone et al., 2016). U ovom istraživanju, pozitivna korelacija između OP^{DCFH} i temperature utvrđena je samo tokom leta u urbano-industrijskoj sredini. U obe ispitivane sredine utvrđene su pozitivne korelacije OP^{DCFH}

sa masama PM_{2.5}, PM₁₀, OC-om i WSOC-om, tokom obe sezone. Uvidom u korelacije uočava se da su na formiranje ROS-ova tokom leta, u obe ispitivane sredine, u većoj meri uticala jedinjenja koja se nalaze u nerastvornoj organskoj frakciji. Međutim, tokom zime veći uticaj na formiranje ROS-ova imala su jedinjenja prisutna u rastvornoj organskoj frakciji. Dobijeni rezultati u ovom istraživanju, u obe ispitivane sredine, bili su u saglasnosti sa prethodnim istraživanjima realizovanim u Milanu i Solunu (Perrone et al., 2016; Saffari et al., 2013). Bez očiglednog obrasca u povezanosti, u obe sredine i tokom oba godišnja doba, utvrđene su korelacije između OP^{DCFH} i pojedinih jona kao što su Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺ i K⁺. Povezanost sa SO₄²⁻ i NO₃⁻ indirektno ukazuje na sekundarne vrste koje su verovatno istovremeno formirane a koje su doprinele stvaranju ROS-ova, što je već objašnjeno za OP^{DTT}. Zatim, za većinu prelaznih metala, a koji su kvantifikovani i u ovom istraživanju, utvrđen je doprinos u stvaranju ROS-ova (Verma et al., 2010). Osim toga, poznato je i da određeni elementi i ROS-ovi mogu imati isto poreklo nastajanja. Kao što se može videti u Tabeli 15, umereno jake korelacije između OP^{DCFH} i elementa kao što su V, Mn, Fe, Cu, As i Pb, utvrđene su samo u urbano-industrijskoj sredini tokom obe sezone, a pre svega za PM_{2.5}. Elementi kao što su Cu, As i Pb nastaju u procesima sagorevanja ili mogu biti prisutni u česticama koje se oslobađaju iz motornih vozila. Na visoke koncentracije ovih elemenata u urbano-industrijskoj sredini pored pomenutih izvora utiču pre svega različite industrijske aktivnosti koje se sprovode u rudarsko-topioničarskom kompleksu, kao i meteorološki uslovi (Kovacevic et al., 2010). S druge strane, u urbanoj sredini pozitivne korelacije utvrđene su za manji broj elemenata, tokom različitih sezona. Naime, tokom zime utvrđene su korelacije između OP^{DCFH} i As, a tokom leta između OP^{DCFH} i Ni. Prisustvo As i Ni u urbanoj sredini, isključivo je posledica sagorevanja tokom zime, odnosno saobraćaja tokom leta. Dodatno, korelacije sa Zn utvrđene su u obe ispitivane sredine, tokom oba godišnja doba, što ukazuje na poreklo ovog elementa iz saobraćaja. Korelacije sa K utvrđene su u obe sredine tokom zime. Ovaj elementat smatra se jednim od glavnih marker vrsta za sagorevanje. Povezanost između OP^{DCFH} i Cr utvrđena je samo u urbanoj sredini tokom obe sezone. Snažne povezanosti između različitih hemijskih vrsta/elementa i OP^{DCFH} prijavljene su u sličnim studijama, što je prikazano u Tabeli 16.

Tabela 16. Povezanosti OP^{DCFH} sa različitim komponentama, dobijene u drugim studijama

Mesto uzorkovanja	Trajanje uzorkovanja	PM frakcija	Hemijske komponente povezane sa OP ^{DCFH}	Reference
Urbana, Taipei	3 h	0.18 – 10 µm	O ₃	(Hung & Wang, 2001)
Urbana (u blizini autoputa), Rubidoux	3 h	0.18 – 10 µm	O ₃	(Venkatachari et al., 2005)
Urbana, Njujork	3 h	0.01 – 18 µm	O ₃ i SOC	(Venkatachari et al., 2007)
Urbana, Singapur	3 h	2.5 µm	Ukupni metali (Mn, V, Zn) i rastvorni elementi (Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, V)	(See et al., 2007)
Urbana, Ostin	3 ± 0.5 h	2.5 µm	O ₃ , temperatura i globalno zračenje	(Khurshid et al., 2014)
Urbana, Milano	10 ili 24 h	TSP	Globalno zračenje, OC, TC, Al, Mn, Co, Cu, Zn, As, Cd, Gd, F ⁻ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ i Ca ²⁺	(Perrone et al., 2016)

Rezultati dobijeni primenom DCFH eseja sugerisu da je OP čestica utvrđen u ovoj studiji zavisio od velikog broja hemijskih vrsta koje su poticale iz istih ili različitih primarnih i sekundarnih izvora. U urbano-industrijskoj sredini nisu zabeležene značajne promene u srednjim dnevnim vrednostima OP-a tokom zime. Različita godišnja doba imaju značajan uticaj na organske komponente, najverovatnije zbog različite raspodele sekundarnog organskog aerosola koji je podložan temperaturnim promenama. U ovoj studiji, u urbanoj sredini vrednosti OC-a zimi uglavnom su povezane sa pojedinačnim emisijama koje potiču od grejanja, dok su u urbano-

industrijskoj sredini pored grejanja dominantan uticaj imale aktivnosti koje se sprovode u rudarsko-topioničarskom kompleksu. S druge strane, tokom leta u urbanoj sredini dominirao je saobraćaj i povećana fotohemijska aktivnost, što je verovatno doprinelo oksidaciji isparljivih organskih jedinjenja (VOC) u SOA, a time i povećanoj proizvodnji sekundarnog zagađenja. Međutim, u urbano-industrijskoj sredini jedinjenja koja vode formiranju sekundarnog zagađenja u najvećoj meri potiču od različitih industrijskih aktivnosti, dok je doprinos jedinjenja poreklom iz saobraćaja mnogo manji. U skladu sa tim, sekundarno zagađenje može imati veći značaj od primarnog. Zbog toga je neophodno analizirati starenje čestica koje mogu da se oslobode iz različitih izvora, što bi omogućilo dizajniranje i uvođenje metoda koje bi eliminisale zagađenje ili bar u izvesnoj meri smanjile. Upravo iz pomenutog razloga, OP, odnosno količina ROS-ova u vazduhu predstavlja značajan parametar za procenu štetnosti zagađenog vazduha na zdravlje ljudi. Parametri primarnog zagađenja, koji se danas koriste, često nisu adekvatni u razumevanju ove problematike.

4.1.10. Potencijalni uticaj regionalnog transporta

Kako bi se ispitao potencijalni uticaj regionalnog transporta na promene hemijskih komponenti, povratne putanje vazdušnih masa (backward trajectories) ispitane su primenom matematičkog modela za vreme karakterističnih dana, tokom obe sezone. Primenjeni model, pod nazivom The Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory model (HYSPLIT), razvijen je od strane National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) - Air Resources Laboratory (Draxler & Hess, 1998). Povratne putanje u trajanju od 72 h na visini od 100 m iznad Zemlje, izračunate su korišćenjem meteoroloških podataka iz Global Data Assimilation System (GDAS) baze, primenom modela vertikalne brzine.

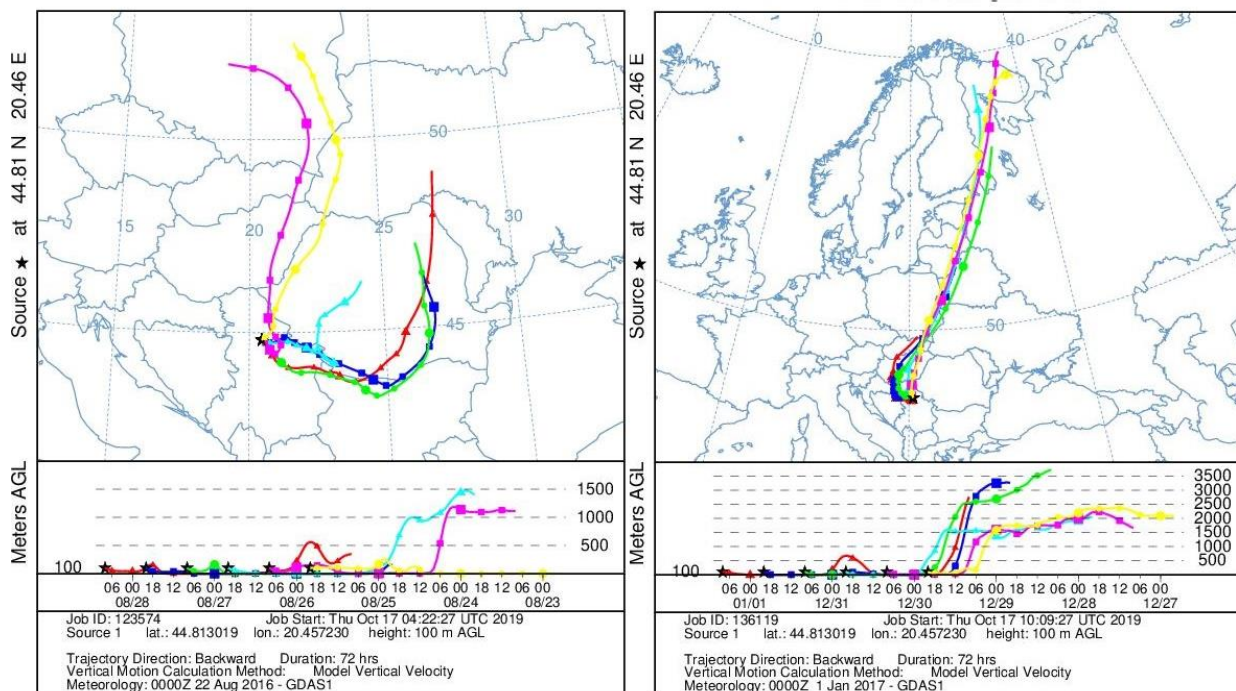
U atmosferskim istraživanjima, HYSPLIT je jedan od najčešće korišćenih modela koji omogućava izračunavanje jednostavnih putanja kretanja vazdušnih masa, ali i složenih simulacija transporta, disperzije, hemijske transformacije i taloženja čestica (arl.noaa.gov/hysplit/hysplit). HYSPLIT model omogućava analize povratnih putanja vazdušnih masa, na osnovu kojih se može utvrditi poreklo zagađivača, ali i uspostaviti odnos izvor-receptor. Najznačajniji primeri upotrebe HYSPLIT-a uključuju praćenje i predviđanje ispuštanja radioaktivnog materijala, različitih zagađivača koji se oslobađaju prilikom požara, vetrom nošene prašine, zagađivača iz različitih stacionarnih i mobilnih izvora, alergena i vulkanskog pepela (Stein et al., 2015).

Na slikama 14 i 15, za obe ispitivane sredine prikazane su povratne putanje vazdušnih masa, za karakteristične dane tokom leta i zime, kada su uočene maksimalne koncentracije čestica. Maksimalne koncentracije obe frakcije čestica u urbanoj sredini zabeležene su 27.08.2016. godine (leto) i 01.01.2017. godine (zima), a u urbano-industrijskoj sredini 19.08.2016. (leto) i 12.01.2017. godine (zima).

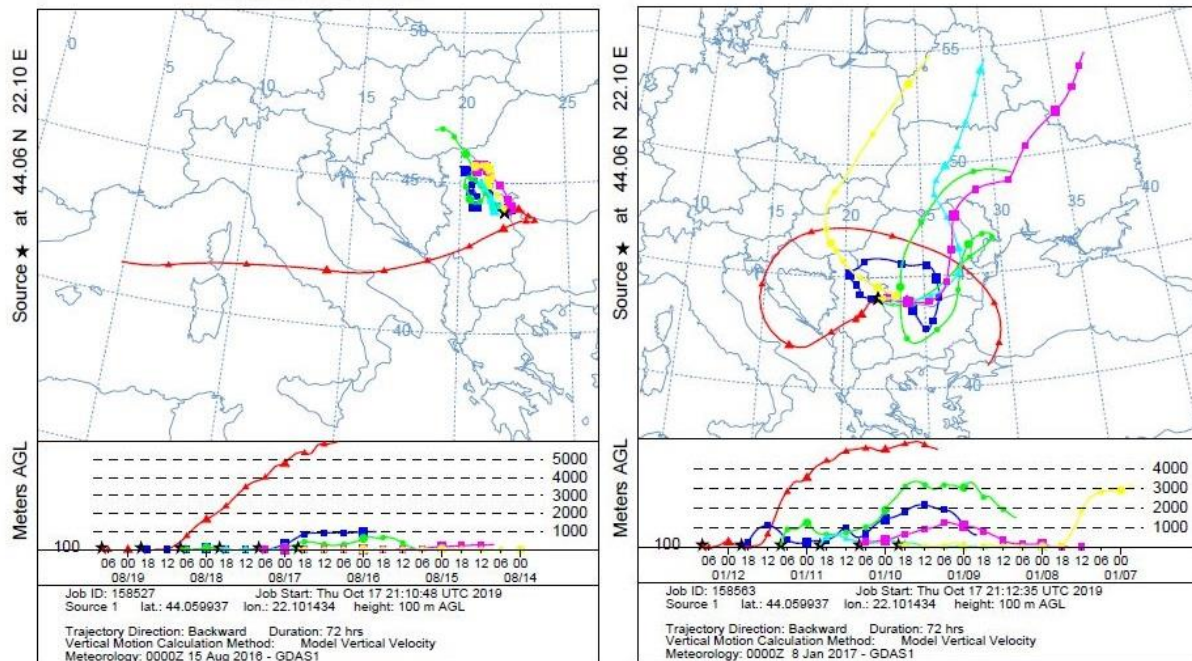
U urbanoj sredini, kada su zabeležene maksimalne koncentracije čestica tokom leta, vazdušne mase na 100 m iznad Zemlje, tokom dana koji su prethodili događaju, kao i posle 27. avgusta, dolazile su iz različitih pravaca (zemlje centralne i istočne Evrope). Može se pretpostaviti da je transport vazdušnih masa doprineo većoj koncentraciji obe frakcije čestica, ali i većoj koncentraciji hemijskih vrsta tog dana. Uticaj regionalnog transporta na povećanje koncentracije ROS-ova je zanemarljiv. Transport čestica iz udaljenih izvora može da doprinese povećanju ukupne mase čestica, što utiče na korelacije između ROS-a i izmerene mase. Međutim, povećanje mase ne utiče na količinu ROS-ova, s obzirom da hemijske komponente koje se transportuju egzistiraju duže u atmosferi, za razliku od ROS-ova koji se smatraju kratkoživućim vrstama. Tokom zime kada su zabeležene maksimalne koncentracije čestica, putanje kojima su se transportovale vazdušne mase

nisu menjale pravac. S toga se može pretpostaviti da je zabelezeni maksimum uglavnom posledica lokalnih izvora, posebno grejanja kao i novogodišnjih praznika. Na osnovu povratnih putanja masa u urbano-industrijskoj sredini, za letnji period uzorkovanja, primećeno je da su vazdušne mase tokom dana koji su prethodili događaju, kao i posle 19. avgusta, takođe dolazile iz različitih pravaca. U poređenju sa urbanom sredinom, većina ovih putanja dolazila je iz pravca južne Rumunije i istočne Bugarske. Dakle, može se pretpostaviti da su promene u hemijskom sastavu nastale kao posledica emisija iz različitih lokalnih izvora, čemu je dodatno doprineo regionalni transport iz susednih zemalja. Tokom zime, efekat promene pravca vazdušnih masa je bio nešto izraženiji, zbog čega se može pretpostaviti da je regionalni transport donekle uticao na promene hemijskog sastava.

Uzrok visokih koncentracija čestica tokom posmatranog perioda najverovatniji je kombinovani uticaj meteoroloških parametara i veće emisije iz lokalnih izvora, sa mogućim udelom hemijskih komponenti koje stižu regionalnim transportom. Osim saobraćaja i grejanja u urbanoj sredini, verovatno su bili prisutni i privremeni lokalni izvori, kao što je upotreba pirotehnikе koja je bila posebno izražena zimi, kada se proslavljala Nova godina i Božić.



Slika 14. Povratne putanje vazdušnih masa na UB za 27. avgust (levo) i 1. januar (desno)



Slika 15. Povratne putanje vazdušnih masa na UI lokaciji za 19. avgust (levo) i 12. januar (desno)

4.1.11. Izvori zagađenja

U cilju identifikovanja potencijalnih izvora zagađenja primenjena je Analiza glavnih komponenti za uzorke obe frakcije čestica prikupljenih u obe urbane sredine. Kao kriterijumske varijable za sva četiri seta podataka (UB PM_{2.5} i PM₁₀; UI PM_{2.5} i PM₁₀) izabrano je 17 marker vrsta. Iz analize PM_{2.5} uzoraka prikupljenih u urbanoj sredini isključen je Cu, s obzirom da su koncentracije ovog elementa tokom zimskog perioda bile ispod granice detekcije mernog instrumenta. Glavne komponente izdvojene za svaki set podataka prikazane su u Tabelama 17-20.

Primenom PCA za odabrane varijable, za uzorke sakupljene u urbanoj sredini, u obe frakcije čestica utvrđene su po tri glavne komponente (faktora). Ovom statističkom analizom opisan je gotovo isti procenat varijabilnosti podataka, i u PM_{2.5} iznosio je 80.04%, a u PM₁₀ 80.65%. Na osnovu rezultata PCA predstavljenih u tabelama 17 i 18, primećuje se različit raspored varijabli u izdvojenim faktorima za obe frakcije čestica. Ovakav rezultat ukazuje na mešoviti uticaj sitnijih i krupnijih čestica, što nije registrovano u urbano-industrijskoj sredini. Prvim izdvojenim faktorom u PM_{2.5} frakciji opisano je 40.22% varijabilnosti podataka. Visok procenat varijabilnosti ukazuje na udruženi uticaj više od jednog izvora, zbog čega je ovaj faktor identifikovan kao **sagorevanje biomase i sekundarni aerosoli**. Na ovakav zaključak upućuje snažno opterećenje (iznad 0.8) sa karakterističnom marker vrstom za sagorevanje biomase, kao što je K⁺ (Sarnat et al., 2008). Pored toga, utvrđene su i visoke povezanosti ovog faktora sa OC-om, Cd i Fe, koji takođe nastaju kroz procese sagorevanja (Diapouli et al., 2017). S druge strane, izdvajanje varijabli kao što su WSOC, NH₄⁺ i NO₃⁻ ukazuje na doprinos vrsta koje se pre svega formiraju kroz sekundarne procese. Drugim faktorom u PM_{2.5} opisano je 20.60% varijabilnosti podataka, i on je identifikovan kao **saobraćaj** zbog prisustva Zn i EC. Zn je identifikovan u česticama koje se oslobađaju iz automobilskih motora (Amato et al., 2011), a prisutan je i u česticama koje nastaju habanjem guma i kočnica (Schauer et al., 2006; Sternbeck et al., 2002), dok se EC najčešće koristi kao marker za sagorevanje dizel goriva (Sarnat et al., 2008). Visoko opterećenje ovog faktora As, u uslovima kada

nije izražen uticaj industrijskih aktivnosti, ukazuje na procese sagorevanje (Fang et al., 2015). Treći faktor u PM_{2.5} identifikovan je kao *prašina iz zemljišta*, i njime je opisano 19.21% varijabilnosti podataka. Na ovakav zaključak upućuje prisustvo Mn, Ca i Na, karakterističnih elemenata koji vode poreklo iz zemljine kore. Pomenuti elementi obično ulaze u sastav prašine koja je prisutna na putevima ili se mogu osloboditi u atmosferu usled različitih građevinskih aktivnosti.

Prvim faktorom u PM₁₀ frakciji opisano 38.81% varijabilnosti podataka, a veći broj varijabli koje čine ovaj faktor ukazuju na kombinovan uticaj više izvora. Izdvajanje elemenata kao što su Pb, Fe, Cd i prisustvo EC u ovom faktoru ukazuje na saobraćaj, dok prisustvo Fe, Cd, As i OC ukazuje na procese sagorevanja uglja/ulja. Iz pomenutih razloga, ovaj faktor identifikovan je kao *saobraćaj i sagorevanje biomase*. Drugim faktorom opisano je 29.18% varijabilnosti i on je takođe identifikovan kao kombinacija dva izvora, *sekundarno formirani aerosoli i sagorevanje biomase*. Na prisustvo sekundarnih aerosola ukazuje visoko opterećenje neorganskim vrstama kao što su NH₄⁺, NO₃⁻ i SO₄²⁻, prisustvo K⁺ i As u ovom faktoru ukazuje na procese sagorevanja. Treći faktor identifikovan je kao *prašina iz zemljišta*. Ovim faktorom opisano je 12.66% varijabilnosti podataka, a u njemu su se izdvojili elementi litogenog porekla, Cr i Mg.

Tabela 17. Glavne komponente izdvojene primenom PCA za uzorke PM_{2.5} sakupljene u UB

Varijable	PC1	PC2	PC3
OC	.888		
K⁺	.887		
Cd	.886		
WSOC	.880		
Pb	.849		
Fe	.799		
NH₄⁺	.755		
Mg	.673		
EC	.596	.509	
NO₃⁻	.521		
Zn		.863	
As		.804	
SO₄²⁻		.726	
Mn			.947
Ca			.879
Na			.791
% Varijanse	40.22	20.61	19.21
Kumulativni %	40.22	60.83	80.04
Izvori	Sagorevanje biomase/ sekundarni aerosoli	Saobraćaj/ Sagorevanje biomase	Prašina iz zemljišta

Tabela 18. Glavne komponente izdvojene primenom PCA za uzorke PM₁₀ sakupljene u UB

Varijable	PC1	PC2	PC3
Pb	.925		
Fe	.921		
Cd	.903		
OC	.835	.501	
WSOC	.777	.535	
EC	.769		
Ca	.678		
As	.662	.608	
Mg	.623		.507
Na		-.830	
NH₄⁺		.827	
NO₃⁻		.794	
K⁺		.769	
SO₄²⁻		.627	
Zn		.613	
Mn		-.583	
Cr			.928
% Varijanse	38.81	29.18	12.66
Kumulativni %	38.81	67.99	80.65
Izvori	Sagorevanje biomase/ saobraćaj	Sekundarni aerosoli/ sagorevanje biomase	Prašina iz zemljišta

Primenom PCA na celokupne setove PM_{2.5} i PM₁₀ sakupljenih u urbano-industrijskoj sredini, za obe frakcije identifikovano je 5 glavnih komponenti, kojima je opisano 85.48%, odnosno 79.58% varijabilnosti podataka. Na osnovu rezultata PCA predstavljenih u Tabelama 19 i 20, primećuje se relativno sličan raspored varijabli u svih 5 izdvojenih faktora, u obe frakcije čestica, što ukazuje na dominantniji uticaj sitnijih čestica sadržanih u PM_{2.5}.

Prvim izdvojenim faktorom u obe frakcije čestica, koji nije sadržao hemijske vrste industrijskog porekla, opisan je najveći procenat varijabilnosti podataka. U PM_{2.5} opisano je 30.00% , a u PM₁₀ 27.93% procenata varijabilnosti. Ovaj faktor, u obe frakcije, identifikovan je kao *sekundarno formirani aerosoli i sagorevanje biomase*. Na formiranje sekundarnih aerosola upućuje visoko opterećenje vrstama kao što su NH₄⁺, SO₄²⁻ i WSOC, dok prisustvo K⁺, OC i EC upućuje na sagorevanje biomase (M. Jovanović et al., 2019). Drugim faktorom u PM_{2.5} i trećim u PM₁₀, opisani su slični procenti varijabilnosti podataka koji iznose 17.90%, odnosno 15.18%. Ovaj izdvojen faktor identifikovan je kao *rad topionice*. Na ovakav zaključak upućuje izdvajanje Cd, Pb, As i Fe, marker vrsta koje su karakteristične za oblasti u kojima postoji izražen uticaj industrijskih aktivnosti (González-Castaneda et al., 2015; Moreno et al., 2010). Trećim izdvojenim faktorom u PM_{2.5} i drugim u PM₁₀ frakciji, objašnjeno je u oba slučaja približno 17.00% varijabilnosti podataka. Oba faktora identifikovani su kao *prašina sa jalovišta*. Kao dominantne marker vrste u ovim faktorima našli su elementi kao što su Mn, Na i Mg. Jalovina predstavlja neiskorišćen ili zaostao materijal u procesu prerade rude. Prema izveštaju iz 2001. godine, u urbano-industrijskoj sredini postojalo je približno 27 x 10⁶ t jalovine (Stevanović, 2012). U zavisnosti od faze procesa prerade rude, u jalovini mogu biti prisutni brojni elementi. Primenom receptorskog modelovanja, faktor u kome su se izdvojili isti elementi potvrđen je i u prethodnom istraživanju sprovedenom na ovoj lokaciji (Kovacevic, 2016; Kovacevic et al., 2009). Četvrtim i petim faktorom, koji su se izdvojili u obe frakcije čestica, opisano je 11.90% i 9.09% varijabilnosti podataka u PM_{2.5}, odnosno 12.41% i 7.25% u PM₁₀. Oba faktora, u obe frakcije čestica, identifikovani su kao *industrijska prašina 1* i *industrijska prašina 2*. U ovim faktorima utvrđeno je visoko opterećenje elementima kao što su Fe, Mg, Zn i Cu koji nastaju tokom industrijskih procesa, kao što su skladištenje, proizvodnja ili transport različitih sirovina/međuproizvoda (Kovacevic, 2016).

Tabela 19. Glavne komponente izdvojene primenom PCA za uzorke PM_{2.5} sakupljene u UI

Varijable	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
K⁺	.901				
NH₄⁺	.868				
OC	.858				
WSOC	.855				
SO₄²⁻	.806				
EC	.754				
Cd		.900			
Pb		.833			
As		.639		.608	
Cu		.630	.510		
Zn		.583			-.519
Mn			-.862		
Na			-.845		
NO₃⁻	.501		.635		
Fe				.812	
Mg				.642	
Ca					.875
% Varijanse	30.00	17.90	16.59	11.90	9.09
Kumulativni %	30.00	47.90	64.49	76.39	85.48
Izvori	Sekundarni aerosoli/ sagorevanje biomase	Topionica	Prašina sa jalovišta	Industrijska prašina 1	Industrijska prašina 2

Tabela 20. Glavne komponente izdvojene primenom PCA za uzorke PM₁₀ sakupljene u UI

Varijable	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
OC	.891				
NH₄⁺	.886				
K⁺	.859				
WSOC	.833				
EC	.711				
SO₄²⁻	.583				
Na		.789			
NO₃⁻		-.734			
Mn		.712			
Ca		.689			
Cd			.872		
As			.854		
Fe			.726		
Pb	.532		.629		
Zn				.911	
Cu				.817	
Mg					.920
% Varijanse	27.93	16.80	15.18	12.41	7.25
Kumulativni %	27.93	44.73	59.92	72.33	79.58
Izvori	Sekundarni aerosoli/ sagorevanje biomase	Prašina sa jalovišta	Topionica	Industrijska prašina 1	Industrijska prašina 2

4.2. Dnevne promene oksidativnog potencijala u urbanoj sredini

4.2.1. Analiza ugljeničnih čestica u PM_{2.5} i PM₁₀

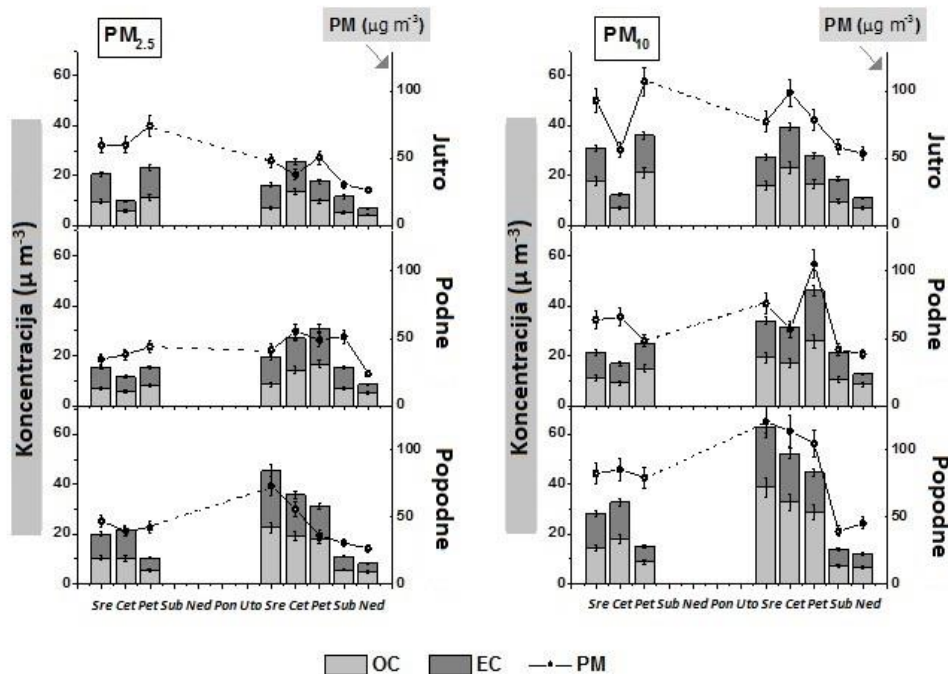
Deskriptivni pokazatelji masenih koncentracija PM_{2.5}, PM₁₀ i ugljeničnih čestica za period uzorkovanja u UT prikazani su u Tabeli 21. Dnevne varijacije OC-a, EC-a i masenih koncentracija obe frakcije čestica tokom jutarnjih, podnevnih i poslepodnevnih merenja prikazani su na Grafikonu 11.

Tabela 21. Deskriptivni pokazatelji masenih koncentracija PM_{2.5}, PM₁₀ i ugljeničnih čestica za period merenja u UT

	PM _{2.5}						
	Koncentracija (µg/m ³)				% u masi PM		
	PM	OC	EC	TC	OC	EC	TC
	Jutro						
Avg	48.47	8.39	8.12	16.52	18.12	17.29	35.41
Min	26.45	4.37	2.59	6.96	10.01	6.60	16.61
Max	74.18	13.51	12.29	25.80	35.56	32.33	67.89
Std	16.22	3.23	3.63	6.65	7.55	7.75	14.72
	Podne						
Avg	42.11	9.04	8.89	17.93	21.18	20.64	41.82
Min	23.64	5.19	3.28	8.46	13.58	13.86	29.81
Max	55.45	16.65	14.47	31.12	34.09	29.62	63.71
Std	10.19	4.19	3.70	7.70	6.51	5.96	11.53
	Poslepodne						
Avg	43.73	12.06	10.92	22.98	26.73	23.69	50.41
Min	26.45	4.91	3.41	8.33	13.33	11.70	25.03
Max	72.91	22.52	22.80	45.32	49.41	36.96	86.37
Std	14.88	6.88	6.59	13.36	11.47	9.33	20.38
	PM₁₀						
	Jutro						
Avg	77.89	14.83	10.70	25.53	18.33	13.26	31.59
Min	53.61	7.10	3.96	11.06	12.61	7.38	20.62
Max	107.08	23.21	16.38	39.59	23.44	16.54	39.98
Std	20.58	6.20	4.43	10.56	3.87	3.21	6.82
	Podne						
Avg	62.02	14.54	11.46	26.00	23.67	18.52	42.19
Min	38.40	8.46	4.23	12.69	13.83	11.02	25.60
Max	105.31	25.94	20.20	46.14	30.55	25.53	55.26
Std	21.62	6.02	4.84	10.72	5.84	5.40	10.52
	Poslepodne						
Avg	83.72	19.43	13.22	32.65	21.46	15.29	36.75
Min	39.15	6.89	5.22	12.11	11.21	7.59	18.80
Max	120.73	38.77	23.89	62.65	32.11	19.79	51.90
Std	29.75	12.43	6.81	19.06	7.29	3.90	10.58

Prosečne koncentracije tokom jutarnjeg, podnevnog i poslepodnevnog špica u okviru svake frakcije čestica bile su vrlo bliske. Najviša prosečna koncentracija PM_{2.5} zabeležena je tokom jutarnjeg perioda merenja, kada je iznosila 48.47 µg/m³, dok je najviša koncentracija PM₁₀ zabeležena tokom poslepodnevnog merenja, kada je iznosila 83.72 µg/m³. Prosečne koncentracije

OC-a i EC-a u obe frakcije čestica dostizale su maksimalne vrednosti tokom poslepodnevnog špica. U $PM_{2.5}$, prosečna koncentracija OC-a tokom poslepodneva iznosila je $12.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$, odnosno u PM_{10} $19.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Koncentracija EC-a bila je nešto niža, i u $PM_{2.5}$ iznosila je $10.92 \mu\text{g}/\text{m}^3$, a u PM_{10} $13.22 \mu\text{g}/\text{m}^3$.



Grafikon 11. Koncentracije OC, EC i $PM_{2.5}$ i PM_{10} tokom jutarnjeg, podnevnog i poslepodnevnog špica

U $PM_{2.5}$ frakciji, vrednosti OC-a i EC-a bile su za oko 30% niže tokom jutra u odnosu na poslepodne, iako se oba perioda uzorkovanja mogu smatrati špicevima u saobraćaju. Ovakav rezultat može se objasniti mešanjem graničnih slojeva vazduha na nižim visinama u poslepodnevnim satima, kao i akumulacijom različitih zagađivača tokom dana. Pored toga, tokom druge nedelje merenja, jutarnje vrednosti OC-a i EC-a bile su u proseku za 15% niže u odnosu na prvu nedelju, dok su podnevne i poslepodnevne vrednosti bile za oko 50% više. U PM_{10} frakciji, koncentracije OC-a i EC-a bile su slične tokom jutarnjih i podnevnih merenja, dok su poslepodnevne koncentracije bile nešto više. Tokom druge nedelje, u poređenju sa odgovarajućim periodima u prvoj nedelji, prosečne koncentracije OC-a i EC-a tokom jutarnjih u odnosu na podnevna merenja bile su za 6% niže, a u odnosu na poslepodnevna merenja za oko 40% više. Takođe, u drugoj nedelji merenja primećeno je da su koncentracije OC-a u PM_{10} frakciji bile od 25% do 50% više u odnosu na EC koncentracije.

Koncentracije WSOC-a u $PM_{2.5}$ kretale su u opsegu od $3.23 \mu\text{gC}/\text{m}^3$ do $4.72 \mu\text{gC}/\text{m}^3$, dok je prosečan WSOC/OC odnos iznosio 0.42 ± 0.14 . U PM_{10} frakciji, koncentracije WSOC-a kretale su se u rasponu od $2.69 \mu\text{gC}/\text{m}^3$ do $6.56 \mu\text{gC}/\text{m}^3$, a prosečan WSOC/OC odnos iznosio je 0.28 ± 0.09 . U ovoj studiji, procenat WSOC-a u OC-u, pogotovo za $PM_{2.5}$, bio je veći u odnosu na prosečnu vrednost (20%) dobijenu u istraživanju sprovedenom unutar tunela u Marseju (El Haddad et al., 2009). Ovakav rezultat verovatno je uzrokovan položajem mernog mesta, koje se nalazilo pored tunela a ne unutar njega, zbog čega su čestice lakše podlegle fotohemijskim reakcijama. Dodatno, kako je merno mesto bilo okruženo visokim zgradama, došlo je do akumulacije zagađivača na šta je uticalo i slabije mešanje vazdušnih masa. Podaci iz radova koji su se bavili zagađenjem u tunelima, uključujući i rezultate ove studije, prikazani su u Tabeli 22.

Tabela 22. Prosečne dnevne koncentracije OC-a i EC-a dobije u ovoj studiji i drugim tunelima

PM frakcija	OC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	EC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Mesto uzorkovanja	Trajanje uzorkovanja	Dužina tunela (m)	Analit. metoda	Protokol	Mesto uzorkovanja	Reference
≤ 2.5	59.2	112.2	Gradski tunel, Marsej	12 h	2445	TOT	NIOSH	Približno 200 m od izlaza	(El Haddad et al., 2009)
≤ 10	79.3	129.0		0.5 h					
≤ 2.5	23.9	18.9	Tunel na autoputu, Tajvan	Između 3 - 6.5 sati	12 900	TOR	IMPROVE	Unutar tunela	(Zhu et al., 2010)
≤ 2.5	30.9	18.6	Gradski tunel, Velington	04 – 08 h i od 14 – 18 h	623	TOR	NIOSH	Kod otvora za ventilaciju na istočnoj strani tunela	(Ancelet et al., 2011)
	21.7	21.3					IMPROVE		
≤ 2.5	13.8	8.7	Gradski tunel, JQ, Sao Paulo	08 – 20 h	1900	TOT	NIOSH	Približno na sredini oba tunela	(Brito et al., 2013)
	59.7	121.6	Gradski tunel, RA, Sao Paulo		1700				
≤ 2.5	20.8	6.2	Podvodni tunel, Guangzhou	24 h (u intervalima od po 4 sata)	1238.5	TOT	NIOSH	50 m od izlaza	(Zhang et al., 2015)
	47.8	23.7						50 m od izlaza	
≤ 2.5	57.0	176.0	Gradski tunel, Portugal	08 – 10 h i 17 – 19 h	1725	TOT	NIOSH	Približno na sredini tunela	(Alves et al., 2016)
≤ 10	72.0	185.0							
≤ 2.5	9.2 ± 1.2	9.2 ± 1.2	Gradski tunel, Beograd	08 - 11, 11 - 14 i od 14 – 17 h	223	TOT	NIOSH	10 m od tunela	/
≤ 10	16.0 ± 2.1	11.7 ± 1.3							

Prijavljene koncentracije OC-a i EC-a (Tabela 21) varirale su u zavisnosti od dužine tunela, količine saobraćaja, vrste motornih vozila i ventilacije u samom tunelu. U većini istraživanja prosečne koncentracije OC-a i EC-a bile su više od vrednosti dobijenih u ovoj studiji. Ovakav rezultat, ukoliko se uporede dužine tunela i položaji mernih mesta, nije iznenađujuć. Međutim, uzimajući u obzir da je Terazijski tunel prilično kratak, prosečne koncentracije OC-a i EC-a smatraju se visokim. U prilog tome ide činjenica da su u obe urbane sredine, ispitivane u prvom delu ove teze, prosečne koncentracije EC-a iznosile $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Takođe, u obe urbane sredine, u letnjem periodu prosečne koncentracije OC-a iznosile su oko $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, što je bilo duplo niže u odnosu na vrednosti zabeležene u UT. Mogući razlog viših vrednosti OC-a i EC-a leži u činjenici da je Terazijski tunel, gradski tunel sa velikim prometom saobraćaja, naročito tokom karakterističnih špiceva (Jovanović et al., 2017). Pored toga, u Srbiji je još uvek prisutan značajan broj dizel vozila sa motorima koji ne zadovoljavaju Evropski standard o emisiji štetnih gasova i čestica - IV (EURO 4).

4.2.2. Analiza oksidativnog potencijala $\text{PM}_{2.5}$ i PM_{10} i korelacija sa ugljeničnim česticama

Deskriptivni pokazatelji za OP^{DTT} i OP^{DCFH} , izraženi po masi čestica i po zapremini vazduha, u urbanoj sredini pod uticajem saobraćaja prikazani su u Tabeli 23.

Tabela 23. Deskriptivni pokazatelji za OP^{DTT} i OP^{DCFH} u UT

Oksidativni potencijal	$PM_{2.5}$			PM_{10}		
	Avg \pm Std	Min	Max	Avg \pm Std	Min	Max
OP^{DTT} pmol DTT ($\text{min} \cdot \mu\text{g}^{-1}$)	9.43 \pm 4.27	5.06	20.90	6.66 \pm 3.90	0.18	13.39
OP^{DCFH} nmol H_2O_2 eq $\cdot \mu\text{g}^{-1}$	0.09 \pm 0.09	0.03	0.40	0.05 \pm 0.05	0.02	0.21
OP^{DTT} pmol DTT ($\text{min} \cdot \text{m}^{-3}$)	365.67 \pm 149.74	153.03	638.17	457.82 \pm 290.81	20.99	1059.72
OP^{DCFH} nmol H_2O_2 eq $\cdot \text{m}^{-3}$	3.14 \pm 1.65	0.62	6.38	3.20 \pm 1.60	0.83	7.25

Primenom oba eseja, utvrđene su slične OP vrednosti za $PM_{2.5}$ i PM_{10} . Ovo ukazuje na uticaj čestica širokog raspona veličina na OP. Na primer, Simonetti i sar. (2018) utvrdili su sličnost distribucije OP^{DTT} i OP^{DCFH} vrednosti u zavisnosti od veličine čestica. Maksimalne OP vrednosti, za oba eseja, utvrđene su za čestice u opsegu od 0.32 μm do 1.8 μm . Veća masa čestica sadržana u PM_{10} ukazuje na dominantnu zastupljenost OP-a koji potiče iz čestica sadržanih u $PM_{2.5}$, sa manjinskim udelom OP-a koji potiče od grube frakcije. OP^{DTT} vrednosti dobijene u ovoj studiji generalno su niske, ali slične vrednostima dobijenim u nekoliko prethodnih istraživanja (Li et al., 2003; Perrone et al., 2016; Verma et al., 2009; Visentin et al., 2016). OP^{DCFH} vrednosti bile su u istom rasponu veličina kao i prethodnim istraživanjima (Khurshid et al., 2014; Perrone et al., 2016; See et al., 2007). Prosečne OP^{DTT} i OP^{DCFH} vrednosti dobijene u različitim istraživanjima, kao i vrednosti dobijene u ovoj studiji prikazane su u Tabelama 24 i 25.

Tabela 24. Prosečne OP^{DTT} vrednosti dobijene u ovom istraživanju i drugim studijama

PM	OP^{DTT}_m	OP^{DTT}_v	Trajanje uzorkovanj a	Mesto uzorkovanja i vreme	Reference
≤ 2.5	0.083	1.32	5 h	Urbana sredina (u blizini stambene zgrade i škole)	(Janssen et al., 2014)
	0.081	1.58		Raskrsnica u gradu	
	0.119	2.78		Na izlazu iz tunela	
≤ 10	0.059	1.53	/	Urbana sredina (u blizini stambene zgrade i škole)	(Li et al., 2003)
	0.072	2.46		Raskrsnica u gradu	
	0.089	3.54		Na izlazu iz tunela	
≤ 2.5	0.008	/	/	Urbana gradska sredina	11/2001-3/2002
≤ 10	0.003	/	/	Urbana gradska sredina	10-11/2007
≤ 2.5	0.013	0.48	/	Urbana gradska sredina	10-11/2007
≤ 2.5	0.028	0.35	/	Urbana sredina (centar Los Andjeles)	7/2012–2/2013
0.25 - 2.5	0.017	0.16	24 h	Urbana gradska sredina	3-5/2007
2.5 - 10	0.012	0.10			
≤ 2.5	0.036	0.63	6 - 7 h	Urbana gradska sredina	7/2003
	0.021	0.92		Urbana gradska sredina	7/2003
	0.068	2.50		Caldecott tunel B1	9/2004
	0.075	1.16		Caldecott tunel B2	9/2004
	0.025	0.37		CA-110 (auto-put)	1/2005
*≤ 10	0.087	2.51	/	Caldecott tunel B1	9/2004
	0.107	1.18		Caldecott tunel B2	9/2004
	0.042	0.51		CA-110 (auto-put)	1/2005
≤ 2.5	0.011 ± 0.006	0.41 ± 0.19	3 h (8 - 11)	Urbana sredina (Terazijski tunel)	18-29/5/2016
	0.010 ± 0.003	0.31 ± 0.14	3 h (11 - 14)		
	0.007 ± 0.001	0.36 ± 0.10	3 h (14. - 17)		
≤ 10	0.004 ± 0.002	0.33 ± 0.12	3 h (8 - 11)	/	/
	0.009 ± 0.003	0.44 ± 0.25	3 h (11 - 14)		
	0.008 ± 0.005	0.67 ± 0.24	3 h (14. - 17)		

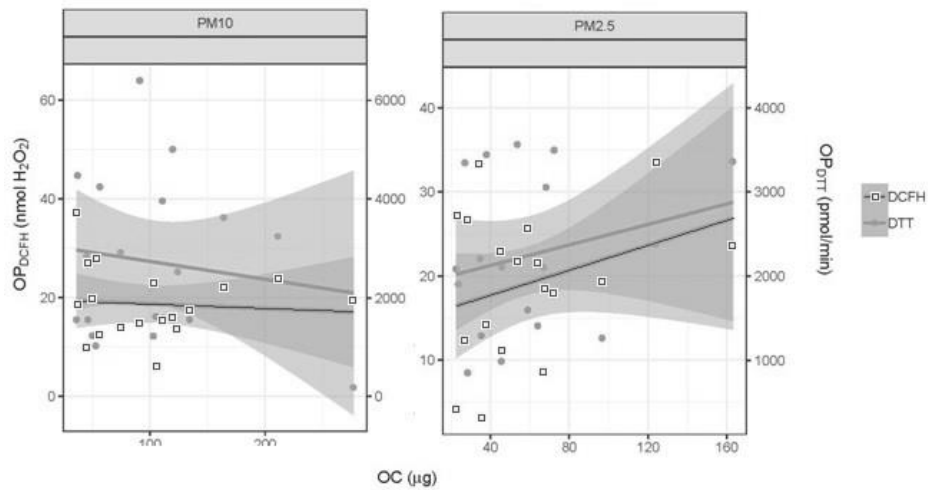
OP^{DTT}_v - nmol DTT/(min m³); OP^{DTT}_m - nmol DTT/(min µg); *Zbir PM_{2.5} i PM_{2.5-10} frakcija

Tabela 25. Prosečne OP^{DCFH} vrednosti dobijene u ovom istraživanju i drugim studijama

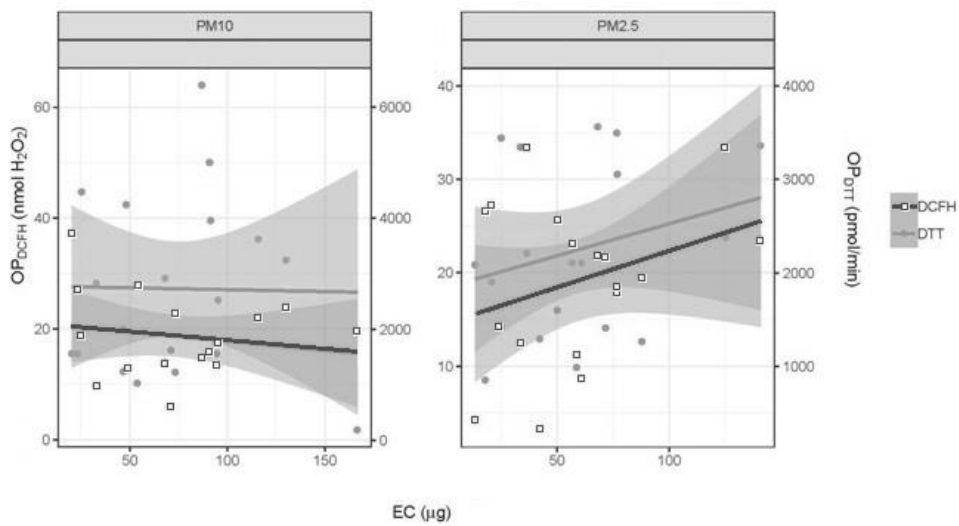
PM	OP^{DCFH}	Trajanje uzorkovanja	Mesto uzorkovanja i vreme	Napomena	Reference
≤ 2.5	1.25	3 h (između 10 – 15)	Urbana lokacija	11/2011 i 9/2012	(Khurshid et al., 2014)
≤ 3.2	0.54	3 h	Urbana lokacija	7-9/2000	Zbir tri frakcije od 0.18 do 3.2 μm (Hung & Wang, 2001)
3.2 - 10	0.06				
≤ 2.5	15.10	3 h (10 – 13)	Urban lokacija pod uticajem saobraćaja	12/2005	(See et al., 2007)
≤ 2.5	0.85	3 h (8-11)	Urbana lokacija	12/1/2004 – 5/2/2004	Zbir 10 frakcija od 0.010 do 2.5 μm Zbir 2 frakcije od 2.5 do 10 μm (Venkatachari et al., 2007)
	0.97	3 h (12-15)			
	0.87	3 h (16-19)			
≤ 10	0.15	3 h (8-11)			
	0.17	3 h (12-15)			
	0.14	3 h (16-19)			
≤ 2.5	2.18 ± 0.70	3 h (8-11)	Urbana (Terazijski tunel)	18-29/5/2016	/
	3.54 ± 1.64	3 h (11-14)			
	4.00 ± 2.17	3 h (14-17)			
≤ 10	3.42 ± 1.88	3 h (8-11)			
	2.98 ± 1.85	3 h (11-14)			
	3.17 ± 1.09	3 h (14-17)			

Više OP^{DCFH} vrednosti u poređenju sa OP^{DTT} ukazuju na različitu osetljivost ovih eseja na sastav čestica. Na razlike u vrednostima mogle su da utiču i određene hemijske komponente, prisutne u nerastvornoj frakciji, koja nije ispitana primenom DTT eseja. Aktivnost DTT-a u frakciji rastvorljivoj u vodi najviše zavisi od sadržaja metala i organskih vrsta koje potiču od sagorevanja (Verma et al., 2015). Merenja DCFH esejom koja se ne sprovode u realnom vremenu, uglavnom zavise od koncentracije ozona, temperature, sunčevog zračenja, sulfata, nitrata i nekih prelaznih metala (Khurshid et al., 2014; Perrone et al., 2016).

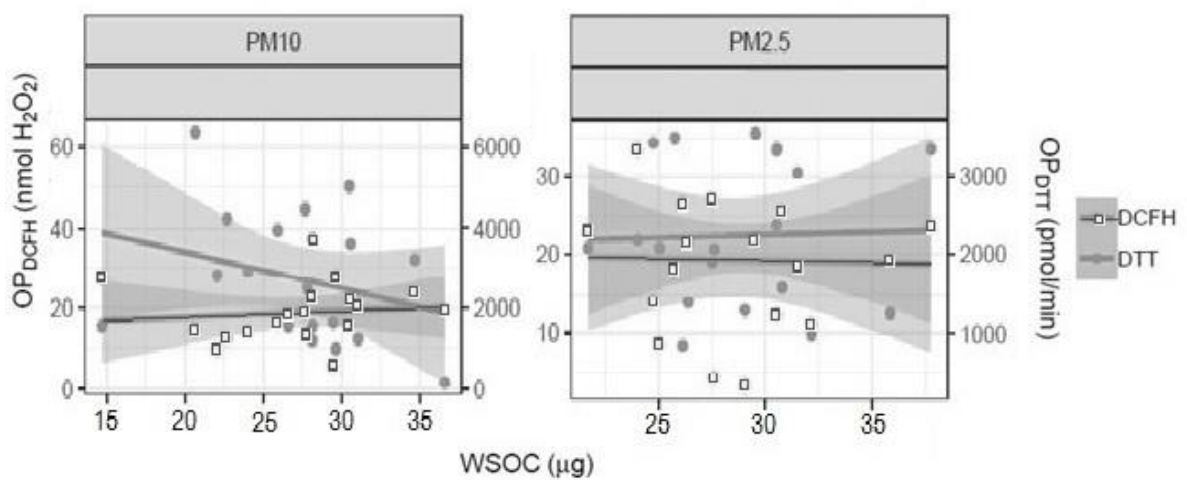
Korelacije između ugljeničnih čestica i izmerenih OP vrednosti, za oba primenjena eseja, prikazani su na Grafikonima 12-14. Vrednosti dobijene primenom DTT-a i DCFH-a prikazana su kao količine jedinjenja koje su izreagovale, a zatim su izvršene korelacije sa masama OC-a, EC-a i WSOC-a dobijenih za obe frakcije čestica.



Grafikon 12. Korelacije između OP-a (izmerenog pomoću DTT i DCFH eseja) i OC-a, za PM_{2.5} i PM₁₀



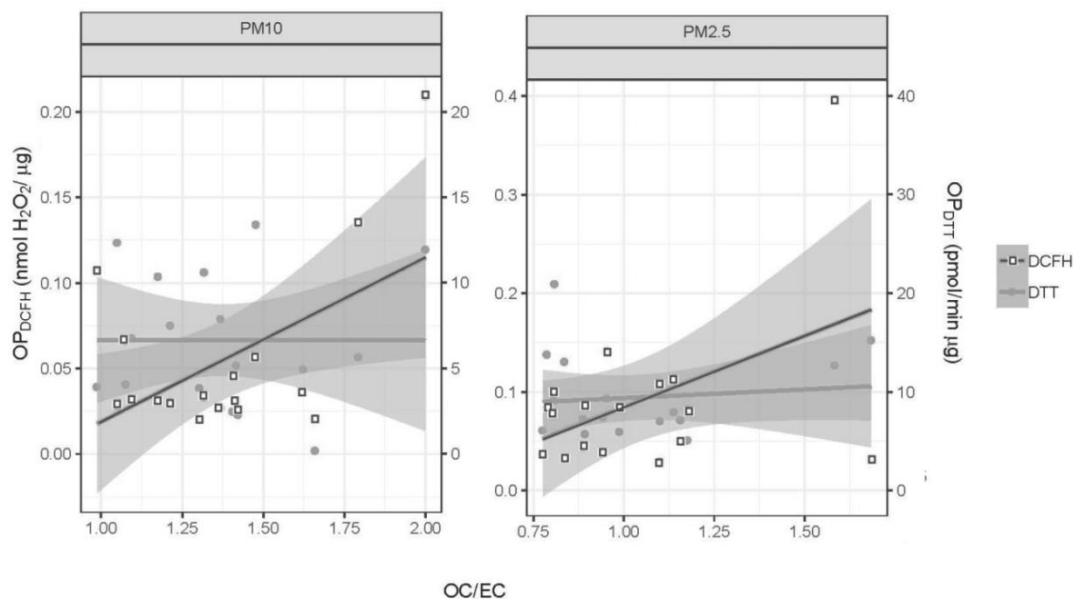
Grafikon 13. Korelacije između OP-a (izmerenog pomoću DTT i DCFH eseja) i EC-a, za PM_{2.5} i PM₁₀



Grafikon 14. Korelacije između OP-a (izmerenog pomoću DTT i DCFH eseja) i WSOC-a, za PM_{2.5} i PM₁₀

Oksidativni potencijali izmereni primenom DTT i DCFH esaja pokazali su neznatnu korelaciju sa OC-om. Uočljivo je da, kod oba primenjena esaja, u delu mase OC-a koja je sadržana u PM_{10} frakciji nije detektovan OP. Ovo zapažanje potvrđuje prethodne tvrdnje da OP-u čestica ne doprinose sve organske vrste, kao i da nisu sve podjednako reaktivne (Stevanovic et al., 2013). Kao što se može primetiti sa Grafikona 13, korelacije između EC-a i izmerenih vrednosti OP-a nisu utvrđene. Međutim, ukoliko se EC koristi kao marker vrsta za saobraćaj, povećanje OP-a povezano sa povećanjem koncentracije EC-a, pokazatelj su da čestice iz ovog izvora doprinose višim OP vrednostima. Na kraju, WSOC nije doprinosa vrstama koje su poticale iz primarnih izvora i izduvnih sistema automobila, što je za posledicu imalo odsustvo korelacija sa izmerenim OP vrednostima. Ovakav rezultat, dobijen je i u studiji sprovedenoj od strane Verma i sar. (Verma et al., 2014).

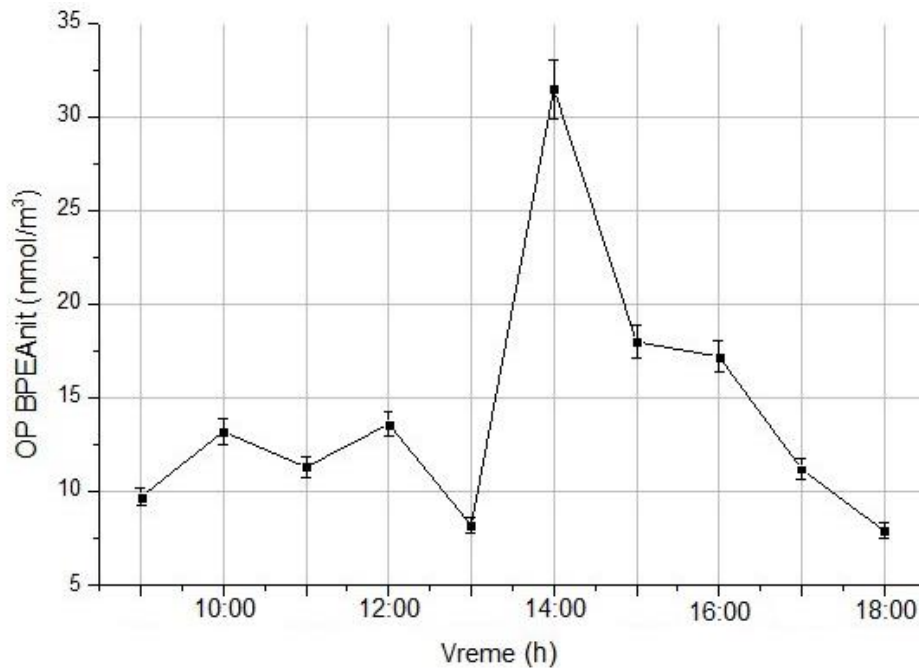
OP izmeren DTT i DCFH esejima, izražen po masi čestica, a zatim predstavljen u funkciji OC/EC odnosa, prikazan je na Grafikonu 15. OC/EC odnos korišćen je kao mera udela organskih jedinjenja u česticama. Može se primetiti da se OP^{DCFH} vrednosti povećavaju sa povećanjem OC/EC odnosa, što ukazuje na uticaj organskih vrsta u povećanju vrednosti OP-a. Osim toga, ovakav trend nije primećen za OP^{DTT} vrednosti, što ukazuje da su na vrednosti OP-a uticale druge hemijske vrste. Nedostatak korelacije između OC i OP^{DTT} utvrđen je i u prethodnim istraživanjima (Perrone et al., 2016; Vreeland et al., 2017), što je objašnjeno prisustvom prelaznih metala čije se poreklo povezuje sa saobraćajem. Konačno, može se zaključiti da ovi esaji mogu detektovati različite vrste prisutne u/na česticama i da informacije koje se dobijaju njihovom primenom u mnogim slučajevima mogu biti kontradiktorne. Da bi se dobio bolji uvid u potencijalnu toksičnost čestica, DCFH i DTT rezultate treba kombinovati, kako bi se sprovedla sveobuhvatnija procena.



Grafikon 15. Povezanost između OP^{DTT} i OP^{DCFH} izraženih po masi čestica sa OC/EC odnosom

4.2.3. Dnevni profil oksidativnog potencijala izmeren pomoću BPEAnit esaja

Prosečan dnevni profil OP-a u čestičnoj fazi uzorkovanog vazduha, tokom ispitivanog perioda, izmeren primenom BPEAnit esaja ($OP^{BPEAnit}$), prikazan je na Grafikonu 16. Finalni rezultat merenja izražen je po zapremini uzorkovanog vazduha, odnosno u $nmol/m^3$.

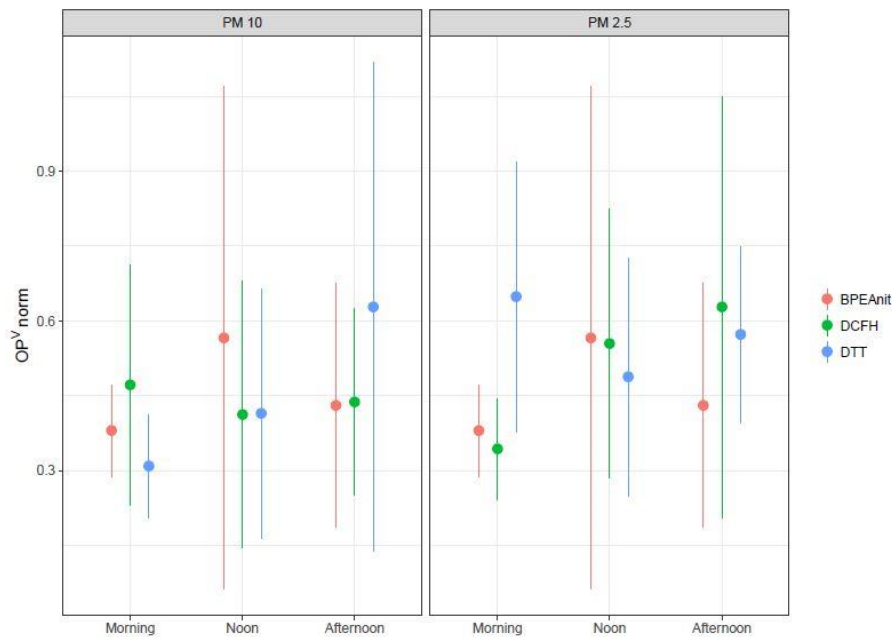


Grafikon 16. Prosečan dnevni ROS profil u UT dobijen primenom BPEAnit eseja

$OP^{BPEAnit}$ vrednosti dostizale su maksimum oko 14 h. Počevši od jutra, vrednosti su manje ili više oscilovale do 13 h, nakon čega je usledio nagli skok. Nakon utvrđenog maksimuma, koncentracije ROS-ova konstantno su se smanjivale do 18 h, što je uticalo i na opadanje $OP^{BPEAnit}$ vrednosti. Izmerene $OP^{BPEAnit}$ vrednosti tokom podnevnog špica bile su tri puta više u odnosu na jutarnje i poslepodnevne vrednosti. Maksimalne vrednosti $OP^{BPEAnit}$ izmerene tokom podnevnog špica mogu se objasniti na dva načina. Prvo, najveće količine ROS-ova utvrđene su zbog maksimalne količine saobraćaja, a drugo je velika količina SOA. Sunčevo zračenje koje je najintenzivnije u periodu od 12-14 h, dovodi do pojačane fotohemijske aktivnosti koja uzrokuje formiranje veće količine SOA. Dnevni profil $OP^{BPEAnit}$ izmeren u realnom vremenu, omogućava bolji uvid u promene koncentracije ROS-ova tokom dana, kao i informacije koje mogu biti prikupljene na taj način. Sistemi u realnom vremenu pružaju mogućnost da se otkriju delovi dana kada je toksičnost vazduha najveća, a zatim da se te promene prate. Iako se oksidativni potencijal ne može koristiti kao direktna mera toksičnosti, može se koristiti kao njen indirektni pokazatelj. Na primer, Stevanović i sar. (2017) izmerili su ROS-ove iz filtriranih (gasne faze) i nefiltriranih proizvoda sagorevanja dizela i biodizela, nakon čega su ove vrednosti uporedili sa rezultatima dobijenim kada se ljudske ćelije pluća direktno izlože pomenutim vrstama goriva. Utvrđeno je da su proizvodi sagorevanja obe vrste goriva doveli do značajno viših OP vrednosti, kao i značajnog smanjenja vijabilnosti ćelija i povećanja upale. Generalno posmatrano, sistemi u realnom vremenu olakšavaju razumevanje OP vrednosti, tj. njihov odnos sa meteorološkim parametrima, različitim izvorima, topografijom terena, kao i sastavom primarnih emisija uopšte. S obzirom da je vazduh dinamičan sistem, samo praćenje u realnom vremenu može odgovoriti na ove izazove (M. V. Jovanović et al., 2019).

4.2.4. Poređenje BPEAnit eseja sa DTT i DCFH esejima

Da bi se dobio bolji pregled OP-a, procenjenog pomoću sve tri metode, dobijeni rezultati (izraženi po zapremini vazduha) normalizovani su za sva tri eseja u odnosu na najveću vrednost ($OP_{norm}^{V_{DTT}}$, $OP_{norm}^{V_{DCFH}}$ i $OP_{norm}^{V_{BPEAnit}}$). Isti postupak primenjen je za obe frakcije čestica, a prosečne normalizovane vrednosti prikazane su paralelno na skali od 0 do 1 (Grafikon 17).



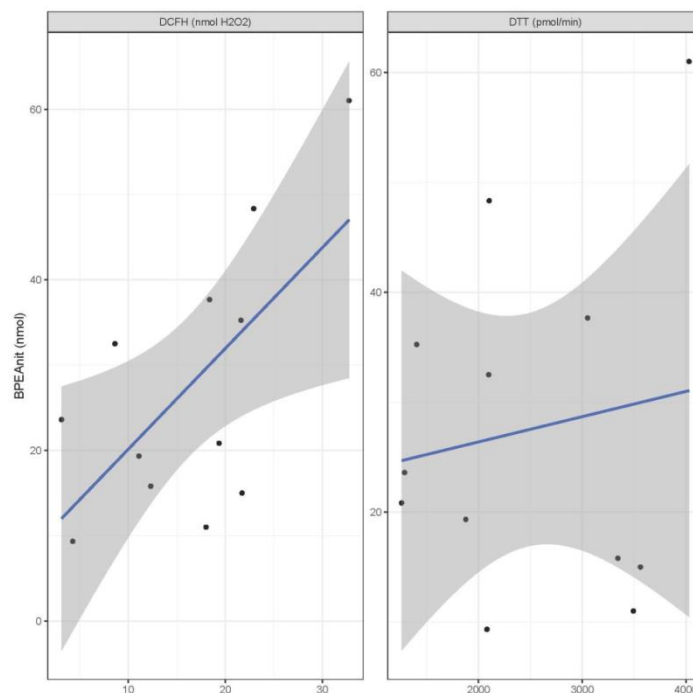
Grafikon 17. Poređenje prosečnih normalizovanih OP vrednosti dobijenih primenom DTT, DCFH i BPEAnit eseja

Prosečne normalizovane OP vrednosti za sva tri primenjena eseja zavisile od perioda uzorkovanja i od frakcije čestica. Maksimalna $OP_{norm}^{V, DTT}$ vrednost za $PM_{2.5}$ uočena je tokom jutra, a za PM_{10} tokom poslepodneva. U $PM_{2.5}$ frakciji, $OP_{norm}^{V, DTT}$ vrednosti tokom podnevnog i poslepodnevnog špica bile su 24.8%, odnosno 11.7% niže u odnosu na jutarnje vrednosti. U PM_{10} frakciji, jutarnje i podnevne $OP_{norm}^{V, DTT}$ vrednosti bile su za 50.9%, odnosno 34.1%, niže od poslepodnevnih. Generalno posmatrano, aktivnost DTT-a zavisi od prisustva redoks vrsta prisutnih u vazduhu i atmosferskog razblaženja (Biswas et al., 2009; Charrier & Anastasio, 2012; Ntziachristos et al., 2007). Mogući razlog za maksimalnu $OP_{norm}^{V, DTT}$ vrednost u $PM_{2.5}$ tokom jutra je slabija disperzija čestica, dok je maksimalna vrednost u PM_{10} tokom poslepodneva verovatno posledica akumulacije redoks aktivnih vrsta tokom dana. Suprotno tome, maksimalna $OP_{norm}^{V, DCFH}$ vrednost za $PM_{2.5}$ uočena je tokom poslepodneva, a za PM_{10} tokom jutra. U $PM_{2.5}$ frakciji, $OP_{norm}^{V, DCFH}$ vrednosti tokom jutarnjeg i podnevnog merenja bile su za 45.4%, odnosno za 11.7%, niže od poslepodnevnog. U PM_{10} frakciji, $OP_{norm}^{V, DCFH}$ vrednosti tokom podneva i poslepodneva u odnosu na jutarnju vrednost bile su za 12.7%, odnosno 7.1%, niže. Kao što je prikazano na Grafikonu 17, prosečne normalizovane vrednosti za DTT i DCFH eseje, tokom posmatranih perioda uzorkovanja, imaju suprotne trendove, što je dodatna potvrda osetljivosti ova dva eseja na različite hemijske vrste. Prosečne $OP_{norm}^{V, BPEAnit}$ vrednosti tokom jutra i poslepodneva u odnosu na podnevnu vrednost bile su za 32.9%, odnosno za 23.8%, niže. Maksimalna vrednost $OP_{norm}^{V, BPEAnit}$ u podne, ukazuje da su koncentracije peroksilnih, hidroksilnih, ugljeničnih i sumpornih radikala bile najveće (Stevanovic et al., 2012).

Kako bi se utvrdilo postojanje korelacija između sva tri eseja, vrednosti dobijene primenom BPEAnit eseja uprosečene su za jutarnja, podnevna i poslepodnevna merenja. Nakon toga, ispitane su korelacije između rezultata dobijenih za sva tri primenjena eseja, što je prikazano na Grafikonu 18. Između BPEAnit i DCFH eseja utvrđena je umereno jaka korelacija ($r = 0.64$, $p < 0.05$), što ukazuje da ova dva eseja detektuju slične vrste u vazduhu, kao što su na primer peroksil radikali (Chen et al., 2010; Miljevic et al., 2010). Osim toga, mnogo bolja povezanost utvrđena je između trendova OP-a izmerenih primenom BPEAnit i DCFH eseja, u odnosu na BPEAnit i DTT esej. U skladu sa tim, korelacija između BPEAnit i DTT bila je neznatna ($r = 0.14$). Ovako slaboj korelaciji verovatno je doprinela različita osetljivost ova dva eseja kao i načini uzorkovanja. Korelacija

između DTT i BPEAnit eseja utvrđena u ovoj studiji niža je u odnosu na korelaciju dobijenu u istraživanju sprovedenom od strane Hedayat i sar. (2016). Niža korelacija može se pripisati razlici u sastavu čestica između stvarnih i laboratorijski kontrolisanih merenja. Naime, Hedayat i sar. (2016) ispitivali su sveže čestice koje su se direktno oslobađale iz jednog izvora (sagorevanje dizel goriva), dok su u ovoj studiji čestice emitovane iz velikog broja različitih vozila (koja su upotrebljavala benzin ili dizel gorivo). Takođe, uticaj na ovu povezanost moglo je imati atmosfersko starenje aerosola.

Na osnovu navedenog, prednost BPEAnit eseja u odnosu na druga dva eseja ogleda se prvenstveno u njegovoj osetljivosti na širok raspon reaktivnih kiseoničnih vrsta, ali i stabilnosti prema auto-oksidaciji i svetlosti. Takođe, ova tehnika uzorkovanja omogućava direktno detektovanje ROS-ova vezanih za čestice i ROS-ova koji se nalaze u gasnoj fazi. Pored toga, DCFH i DTT eseji zahtevaju duže reakciono vreme, čak i kada se primenjuju za merenja u realnom vremenu (Eiguren-Fernandez et al., 2017; King & Weber, 2013). Međutim, prednost DTT i DCFH u odnosu na BPEAnit esej, ogleda se u činjenici da su oba eseja pokazala povezanost sa različitim toksikološkim efektima, dok slična povezanost nije u potpunosti ispitana u slučaju BPEAnit eseja. Iz pomenutih razloga, buduća istraživanja trebalo bi da se usmere na povezanosti ROS-ova izmerenih primenom BPEAnit eseja sa potencijalnim zdravstvenim i toksikološkim efektima. Primena nekoliko eseja paralelno pruža sveobuhvatniji uvid u toksičnost čestica, čime se greške pojedinih eseja mogu svesti na minimum. Iako ove metode ne omogućavaju direktan uvid u toksikološke efekte, predstavljaju dobar alat za predviđanje formiranja ROS-ova i procenu potencijalnih zdravstvenih rizika. Pošto BPEAnit i DCFH eseji mere količinu ROS-ova koji su prisutni na i/ili unutar čestica, dok DTT esej meri sposobnost PM da generiše ROS-ove, oni predstavljaju komplementarne metode.



Grafikon 18. Korelacija između OP-a (izmerenih sa DTT i DCFH u frakciji PM_{2.5}) i BPEAnit

5. ZAKLJUČAK

Cilj ove doktorske disertacije bio je ispitivanje hemijskog sastava i oksidativnog potencijala čestica u dve različite sredine, u urbanoj i urbano-industrijskoj. U prvoj studiji, ispitivane su sezonske promene hemijskog sastava i OP-a dve frakcije respirabilnih čestica ($PM_{2.5}$ i PM_{10}), uzorkovanih u dve tipične životne sredine. Uzorci čestica istovremeno su sakupljeni u urbanoj i urbano-industrijskoj sredini tokom leta i zime. U drugoj studiji, praćen je dnevni profil OP-a u urbanoj sredini pod uticajem saobraćaja. Ova studija sprovedena je kako bi pružila uvid u varijacije OP-a tokom dana, kao i međusobno slaganje OP vrednosti dobijenih primenom tri najčešće korišćena nećelijska eseja.

Na osnovu dobijenih rezultata utvrđeno je da su nivoi masenih koncentracija obe frakcije respirabilnih čestica tokom leta bili slični. U urbanoj sredini, prosečne koncentracije $PM_{2.5}$ i PM_{10} iznosile su $21.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$, odnosno $36.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$, dok su vrednosti u urbano-industrijskoj sredini iznosile $22.70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i $34.40 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Nasuprot tome, u zimskom periodu koncentracije $PM_{2.5}$ bile su tri puta, a PM_{10} dva puta veće u urbanoj sredini ($67.81 \mu\text{g}/\text{m}^3$ za $PM_{2.5}$ i $80.60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ za PM_{10}) u odnosu na urbano-industrijsku sredinu ($31.44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ za $PM_{2.5}$ i $37.69 \mu\text{g}/\text{m}^3$ za PM_{10}). U obe ispitivane sredine, kao i tokom obe sezone, prosečni $PM_{2.5}/PM_{10}$ odnosi bili su prilično visoki i kretali su se od 0.60 do 0.84. Ovako visoke vrednosti, naročito tokom zime, ukazuju na značajan udeo $PM_{2.5}$ u PM_{10} frakciji, čije se poreklo dominantno povezuje sa različitim antropogenim aktivnostima. Prekoračenja dnevnih vrednosti čestica u vazduhu, preporučenih od strane Svetske zdravstvene organizacije, utvrđena su na obe lokacije, pri čemu je prekoračenje bilo veće zimi. Na osnovu rekonstrukcije gravimetrijski određene mase obe frakcije čestica, utvrđeno je dominantno prisustvo organske materije u ukupnoj masi, za obe ispitivane sredine. OM u proseku je činila između 30% i 55% ukupne mase čestica, zavisno od sezone, u obe ispitivane sredine. Koncentracije OC-a i WSOC-a bile su značajno više u urbanoj sredini tokom zime, dok su koncentracije EC bile vrlo slične u obe sredine, nezavisno od sezone i iznosile su u proseku $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Visoki OC/EC odnosi, zabeleženi su tokom zime posebno u urbanoj sredini, što ukazuje na značajan doprinos SOA. U obe ispitivane sredine, SO_4^{2-} i NO_3^- bili su najzastupljeniji anjoni tokom obe sezone, dok su koncentracije katjona varirale u zavisnosti od godišnjeg doba. Koncentracije ukupnih jonskih vrsta, kao i 22 kvantifikovana elemenata, tokom obe sezone, bile su više u urbano-industrijskoj sredini. Takođe, visoki FO dobijeni su za obe ispitivane sredine i ukazivali su na izraženo antropogeno poreklo utvrđenih elemenata.

Uvidom u sezonske promene OP-a, izmerenog primenom DTT eseja, utvrđeno je da su čestice bile toksičnije tokom zimskog perioda uzorkovanja, u obe ispitivane sredine. Upoređivanjem sredina, više vrednosti OP^{DTT} izmerene su u urbano-industrijskoj sredini, dok statistički značajna razlika između sredina nije utvrđena. Hemijske vrste koje su doprinele formiranju veće količine ROS-ova, u obe sredine tokom zime, poticale su od rastvorne organske frakcije. Ovu frakciju generalno mogu da čine hemijska jedinjenja nastala u procesu sagorevanja biomase, jedinjenja koja vode poreklo iz saobraćaja i sekundarno formirani aerosoli. S obzirom da su koncentracije EC-a u obe ispitivane sredine bile sličnih vrednosti, nezavisno od godišnjeg doba, uticaj porasta saobraćaja na porast koncentracije ROS-ova u toku zime je verovatno bio mali. S druge strane, u urbanoj sredini, visoke vrednosti OC/EC odnosa (15.47 za $PM_{2.5}$ i 14.88 za PM_{10}) ukazuju na značajan uticaj SOA. Niže temperature tokom zime, doprinele su boljoj kondenzaciji isparljivih sekundarnih organskih jedinjenja, dok su procesi sagorevanja najverovatnije povećali emisiju (lako)isparljivih organskih jedinjenja. Dodatno, mešanje u graničnom sloju vazduha na nižim visinama u toku zime, omogućilo je stagnaciju različitih prekursora, koji su doveli do formiranja SOC-a. S druge strane, niže vrednosti OC-a u urbano-industrijskoj sredini, kao i OC/EC odnosa (11.11 za $PM_{2.5}$ i 10.50 za PM_{10}), ukazuju na manji ali svakako značajan uticaj SOA. Imajući u vidu da je 90% stanovništva u urbano-industrijskoj sredini povezano na centralno

grejanje, uticaj produkata sagorevanja biomase u toku zime bio je znatno manji u odnosu na urbanu sredinu. Na osnovu ovoga, može se zaključiti da su na formiranje ROS-ova u urbanoj sredini najveći uticaj imali različiti procesi sagorevanja i SOA, dok su u urbano-industrijskoj sredini pored SOA značajan uticaj imale različite aktivnosti koje se sprovode u rudarsko-topioničarskom kompleksu. Tokom leta, u obe ispitivane sredine, na vrednosti OP-a uticala su jedinjenja koja se nalaze u nerastvornoj organskoj frakciji, sekundarno formirane vrste kao što su sulfati i EC. Tokom toplijeg perioda, u obe sredine na formiranje ROS-a uticali su SOA (povećan intenzitet sunčanog zračenja i povišena temperatura), saobraćaj, dok je u urbano-industrijskoj sredini bio izražen uticaj industrijskih aktivnosti.

Primenom DCFH eseja, utvrđen je obrnut trend u odnosu na rezultate dobijene primenom DTT eseja. Naime, ukoliko se uporede sezone, u obe ispitivane sredine više OP^{DCFH} vrednosti utvrđene su tokom leta. Međutim, upoređivanjem ispitivanih sredina više OP^{DCFH} vrednosti tokom leta utvrđene su u urbano-industrijskoj sredini, dok su tokom zime više vrednosti OP^{DCFH} utvrđene u urbanoj sredini. Kao i u slučaju DTT eseja, statistički značajna razlika u izmerenim OP vrednostima između sredina nisu utvrđene. Na formiranje ROS-ova tokom letnjeg perioda, u obe ispitivane sredine, veći uticaj imale su hemijske vrste prisutne u nerastvornoj organskoj frakciji, dok je zimi bio izraženiji uticaj rastvorne frakcije. Takođe, umerena, statistički značajna korelacija ($r_s = 0.459 - 0.587$, $p < 0.05$) između OP^{DCFH} i pojedinih elemenata (V, Mn, Fe, Cu, As i Pb) utvrđena samo u urbano-industrijskoj sredini. Različit trend izmeren pomoću dva eseja, DTT-a i DCFH-a, ukazuje na činjenicu da ove dve probe detektuju različite aerosolne frakcije. Dok DTT uglavnom detektuje prisustvo redoks vrsta (kao što su metali, kinoni, policiklična aromatična jedinjenja), DCFH je osetljiv na kiseonična jedinjenja, uključujući peroksil, hidroksil i alkoksi radikale. Na osnovu prethodnog, zaključuje se da različiti odzivi svakog eseja ukazuju na kompleksnost procene OP-a, što je posledica njihove različite osetljivosti, kao i različitih hemijskih vrsta koje na njih utiču. Iz tog razloga, postoji realna osnova za kombinovanjem različitih metoda u cilju preciznije detekcije ovog parametra. Osim toga, merenja koja bi se sprovedila na više lokacija, omogućila bi mapiranje različitih izvora i pomogla u razumevanju formiranja ROS-ova.

Oba primenjena eseja, pokazala su više vrednosti za $PM_{2.5}$ što potvrđuje da najveća toksičnost potiče od sitnijih čestica koje su manje od $2.5 \mu m$. Dalje, vrednosti OP-a dobijene u ovoj studiji, ukazuju da se po toksičnosti vazduh u urbanoj i urbano-industrijskoj sredini može porediti sa toksičnošću izmerenom u različitim gradovima u Evropi i svetu. OP^{DTT} vrednosti dobijene u ovoj studiji bile su istog reda veličine kao i u istraživanjima sprovedenim u Italiji, Nemačkoj, Holandiji, Grčkoj i Švedskoj, dok su OP^{DCFH} vrednosti bile bliske izmerenom OP-u u Tajpeju, Ostinu i Milanu.

Rezultati ispitivanja dnevnog profila OP-a u urbanoj sredini sa velikim intenzitetom saobraćaja, ukazuju da merenja u realnom vremenu omogućavaju bolji uvid i olakšavaju određivanje perioda dana kada je toksičnost vazduha veća. Primenom BPEAnit eseja najveća količina ROS-a izmerena je oko 14 h. Ovakav rezultat može da bude posledica saobraćajnog špica ili velikog doprinosa SOA, budući da je sunčevo zračenje upravo najjače u periodu od 12-14 h. Takođe, statistički značajna korelacija ($r = 0.64$, $p < 0.05$) utvrđena je samo između BPEAnit i DCFH eseja. Korelacija sa DCFH potvrđuje da je toksičnost organskih jedinjenja veća u odnosu na neorganska. Osim toga, merenja u realnom vremenu eliminišu mogućnost grešaka koje nastaju analizom uzoraka čestica prikupljenih na filteru.

Važno je napomenuti da je ovo prva studija u Srbiji, ali i regionu, koja je obuhvatila poređenje dve specifične životne sredine posmatrane u istom vremenskom periodu, sa ciljem ispitivanja hemijskog sastava i oksidativnog potencijala $PM_{2.5}$ i PM_{10} . Takođe, ovo je jedna od prvih studija u svetu u kojoj je ispitan dnevni profil OP-a u urbanoj sredini koja je pod uticajem saobraćaja, primenom različitih nećelijskih eseja. Ovakva istraživanja mogu doprineti unapređenju postojeće metodologije u cilju dobijanja preciznijih informacija o strukturi zagađenja ambijentalnog vazduha. Konačno, poznavanje nivoa toksičnosti čestica, omogućava sveobuhvatniji uvid u kvalitet

ambijentalnog vazduha, što predstavlja osnovu za detekciju zagađivača, kao i pronalaženje potencijalnih rešenja u prevenciji zagađenja.

6. LITERATURA

- Acker, K., Mertes, S., Möller, D., Wieprecht, W., Auel, R., & Kalaß, D. (2002). Case study of cloud physical and chemical processes in low clouds at Mt. Brocken. *Atmospheric Research*, 64(1), 41-51.
- Aggarwal, B. B. (2000). Apoptosis and nuclear factor-kappa B: a tale of association and dissociation. *Biochemical Pharmacology*, 60(8), 1033-1039.
- Al-Ghamdi, S. S., Raftery, M. J., & Yaqoob, M. M. (2003). Acute solvent exposure induced activation of cytochrome P4502E1 causes proximal tubular cell necrosis by oxidative stress. *Toxicology In Vitro*, 17(3), 335-341.
- Al Hanai, A. H., Antkiewicz, D. S., Hemming, J. D. C., Shafer, M. M., Lai, A. M., Arhami, M., Hosseini, V., & Schauer, J. J. (2019). Seasonal variations in the oxidative stress and inflammatory potential of PM_{2.5} in Tehran using an alveolar macrophage model; The role of chemical composition and sources. *Environment International*, 123, 417-427.
- Alfadda, A. A., & Sallam, R. M. (2012). Reactive Oxygen Species in Health and Disease. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, 2012, 14.
- Alves, C. A., Oliveira, C., Martins, N., Mirante, F., Caseiro, A., Pio, C., Matos, M., Silva, H. F., Oliveira, C., & Camões, F. (2016). Road tunnel, roadside, and urban background measurements of aliphatic compounds in size-segregated particulate matter. *Atmospheric Research*, 168, 139-148.
- Amato, F., Viana, M., Richard, A., Furger, M., Prévôt, A. S. H., Nava, S., Lucarelli, F., Bukowiecki, N., Alastuey, A., Reche, C., Moreno, T., Pandolfi, M., Pey, J., & Querol, X. (2011). Size and time-resolved roadside enrichment of atmospheric particulate pollutants. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(6), 2917-2931.
- Ancelet, T., Davy, P. K., Trompetter, W. J., Markwitz, A., & Weatherburn, D. C. (2011). Carbonaceous aerosols in an urban tunnel. *Atmospheric Environment*, 45(26), 4463-4469.
- Andreae, M. O. (1983). Soot Carbon and Excess Fine Potassium: Long-Range Transport of Combustion-Derived Aerosols. *Science*, 220(4602), 1148.
- Andreae, M. O., Andreae, T. W., Annegarn, H., Beer, J., Cachier, H., Le Canut, P., Elbert, W., Maenhaut, W., Salma, I., Wienhold, F. G., & Zenker, T. (1998). Airborne studies of aerosol emissions from savanna fires in southern Africa: 2. Aerosol chemical composition. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 103(D24), 32119-32128.
- Andreae, M. O., Jones, C. D., & Cox, P. M. (2005). Strong present-day aerosol cooling implies a hot future. *Nature*, 435(7046), 1187-1190.
- Antonini, J. M., Clarke, R. W., Krishna Murthy, G. G., Sreekanthan, P., Jenkins, N., Eagar, T. W., & Brain, J. D. (1998). Freshly generated stainless steel welding fume induces greater lung inflammation in rats as compared to aged fume. *Toxicology Letters*, 98(1-2), 77-86.
- Araujo, J. A. (2010). Particulate air pollution, systemic oxidative stress, inflammation, and atherosclerosis. *Air quality, atmosphere, & health*, 4(1), 79-93.

- Araujo, J. A., & Nel, A. E. (2009). Particulate matter and atherosclerosis: role of particle size, composition and oxidative stress [journal article]. *Particle and Fibre Toxicology*, 6(1), 24.
- Aroun, A., Zhong, J. L., Tyrrell, R. M., & Pourzand, C. (2012). Iron, oxidative stress and the example of solar ultraviolet A radiation. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 11(1), 118-134.
- Artaxo, P., & Hansson, H.-C. (1995). Size distribution of biogenic aerosol particles from the amazon basin. *Atmospheric Environment*, 29(3), 393-402.
- Atkinson, R. W., Fuller, G. W., Anderson, H. R., Harrison, R. M., & Armstrong, B. (2010). Urban ambient particle metrics and health: a time-series analysis. *Epidemiology*, 21(4), 501-511.
- Aust, A. E., Ball, J. C., Hu, A. A., Lighty, J. S., Smith, K. R., Straccia, A. M., Veranth, J. M., & Young, W. C. (2002). Particle characteristics responsible for effects on human lung epithelial cells. *Research Report, Health Effects Institute*(110), 1-65; discussion 67-76.
- Bae, M.-S., Schauer, J. J., Lee, T., Jeong, J.-H., Kim, Y.-K., Ro, C.-U., Song, S.-K., & Shon, Z.-H. (2017). Relationship between reactive oxygen species and water-soluble organic compounds: Time-resolved benzene carboxylic acids measurement in the coastal area during the KORUS-AQ campaign. *Environmental Pollution*, 231, 1-12.
- Bates, J. T., Fang, T., Verma, V., Zeng, L., Weber, R. J., Tolbert, P. E., Abrams, J. Y., Sarnat, S. E., Klein, M., Mulholland, J. A., & Russell, A. G. (2019). Review of Acellular Assays of Ambient Particulate Matter Oxidative Potential: Methods and Relationships with Composition, Sources, and Health Effects. *Environmental Science & Technology*, 53(8), 4003-4019.
- Bauer, S. E., Koch, D., Unger, N., Metzger, S. M., Shindell, D. T., & Streets, D. G. (2007). Nitrate aerosols today and in 2030: a global simulation including aerosols and tropospheric ozone. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(19), 5043-5059.
- Berg, T., Røyset, O., & Steinnes, E. (1994). Trace elements in atmospheric precipitation at Norwegian background stations (1989–1990) measured by ICP-MS. *Atmospheric Environment*, 28(21), 3519-3536.
- Bernstein, J. A., Alexis, N., Barnes, C., Bernstein, I. L., Bernstein, J. A., Nel, A., Peden, D., Diaz-Sanchez, D., Tarlo, S. M., & Williams, P. B. (2004). Health effects of air pollution. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 114(5), 1116-1123.
- Birch, M. E. (2003). *Monitoring of diesel particulate exhaust in the workplace* NIOSH Man. Anal. Methods NMAM,
- Birch, M. E., & Cary, R. A. (1996). Elemental Carbon-Based Method for Monitoring Occupational Exposures to Particulate Diesel Exhaust. *Aerosol Science and Technology*, 25(3), 221-241.
- Biswas, S., Verma, V., Schauer, J. J., Cassee, F. R., Cho, A. K., & Sioutas, C. (2009). Oxidative potential of semi-volatile and non volatile particulate matter (PM) from heavy-duty vehicles retrofitted with emission control technologies. *Environmental Science & Technology*, 43(10), 3905-3912.
- Blanco-Becerra, L. C., Gáfarro-Rojas, A. I., & Rojas-Roa, N. Y. (2015). Influence of precipitation scavenging on the PM_{2.5}/PM₁₀ ratio at the Kennedy locality of Bogotá, Colombia. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 58-65.

- Błaszczak, B., Rogula-Kozłowska, W., Mathews, B., Juda-Rezler, K., Klejnowski, K., & Rogula-Kopiec, P. (2016). Chemical Compositions of PM_{2.5} at Two Non-Urban Sites from the Polluted Region in Europe. *Aerosol and Air Quality Research*, 16(10), 2333-2348.
- Blinco, J. P., Fairfull-Smith, K. E., Morrow, B. J., & Bottle, S. E. (2011). Profluorescent Nitroxides as Sensitive Probes of Oxidative Change and Free Radical Reactions. *Australian Journal of Chemistry*, 64(4), 373-389.
- Borm, P. J., Kelly, F., Kunzli, N., Schins, R. P., & Donaldson, K. (2007). Oxidant generation by particulate matter: from biologically effective dose to a promising, novel metric. *Occupational and Environmental Medicine*, 64(2), 73-74.
- Bourré, L., Thibaut, S., Briffaud, A., Rousset, N., Eléouet, S., Lajat, Y., & Patrice, T. (2002). Indirect detection of photosensitizer ex vivo. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 67(1), 23-31.
- Bouwman, A. F., Lee, D. S., Asman, W. A. H., Dentener, F. J., Van Der Hoek, K. W., & Olivier, J. G. J. (1997). A global high-resolution emission inventory for ammonia. *Global Biogeochemical Cycles*, 11(4), 561-587.
- Brito, J., Rizzo, L. V., Herckes, P., Vasconcellos, P. C., Caumo, S. E. S., Fornaro, A., Ynoue, R. Y., Artaxo, P., & Andrade, M. F. (2013). Physical-chemical characterisation of the particulate matter inside two road tunnels in the Sao Paulo Metropolitan Area. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(24), 12199-12213
- Brown, J. S., Gordon, T., Price, O., & Asgharian, B. (2013). Thoracic and respirable particle definitions for human health risk assessment. *Particle and Fibre Toxicology*, 10, 12-12.
- Cabada, J. C., Khlystov, A., Wittig, A. E., Pilinis, C., & Pandis, S. N. (2004). Light scattering by fine particles during the Pittsburgh Air Quality Study: Measurements and modeling. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109(D16).
- Cabada, J. C., Pandis, S. N., Subramanian, R., Robinson, A. L., Polidori, A., & Turpin, B. (2004). Estimating the Secondary Organic Aerosol Contribution to PM_{2.5} Using the EC Tracer Method Special Issue of Aerosol Science and Technology on Findings from the Fine Particulate Matter Supersites Program. *Aerosol Science and Technology*, 38(sup1), 140-155.
- Cachier, H., Lioussé, C., Pertuisot, M. H., Gaudichet, A., Echalar, F., & Lacaux, J. P. (1996). *African Fire Particulate Emissions and Atmospheric Influence. Remote Sensing, Modeling and Inventory Development, and Biomass Burning in Africa*
- Cadelis, G., Tourres, R., & Molinie, J. (2014). Short-Term Effects of the Particulate Pollutants Contained in Saharan Dust on the Visits of Children to the Emergency Department due to Asthmatic Conditions in Guadeloupe (French Archipelago of the Caribbean). *PLoS One*, 9(3), e91136.
- 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.
- Carere, A., Stamatii, A., & Zucco, F. (2002). In vitro toxicology methods: impact on regulation from technical and scientific advancements. *Toxicology Letters*, 127(1-3), 153-160.

- Casati, R., Scheer, V., Vogt, R., & Benter, T. (2007). Measurement of nucleation and soot mode particle emission from a diesel passenger car in real world and laboratory in situ dilution. *Atmospheric Environment*, *41*(10), 2125-2135.
- Castro, L. M., Pio, C. A., Harrison, R. M., & Smith, D. J. T. (1999). Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations. *Atmospheric Environment*, *33*(17), 2771-2781.
- Cathcart, R., Schwieters, E., & Ames, B. N. (1983). Detection of picomole levels of hydroperoxides using a fluorescent dichlorofluorescein assay. *Analytical Biochemistry*, *134*(1), 111-116.
- Cesari, D., Donato, A., Conte, M., Merico, E., Giangreco, A., Giangreco, F., & Contini, D. (2016). An inter-comparison of PM_{2.5} at urban and urban background sites: Chemical characterization and source apportionment. *Atmospheric Research*, *174-175*, 106-119.
- Cesaroni, G., Forastiere, F., Stafoggia, M., Andersen, Z. J., Badaloni, C., Beelen, R., Caracciolo, B., de Faire, U., Erbel, R., Eriksen, K. T., Fratiglioni, L., Galassi, C., Hampel, R., Heier, M., Hennig, F., Hilding, A., Hoffmann, B., Houthuijs, D., Jockel, K. H., Korek, M., Lanki, T., Leander, K., Magnusson, P. K., Migliore, E., Ostenson, C. G., Overvad, K., Pedersen, N. L., J, J. P., Penell, J., Pershagen, G., Pyko, A., Raaschou-Nielsen, O., Ranzi, A., Ricceri, F., Sacerdote, C., Salomaa, V., Swart, W., Turunen, A. W., Vineis, P., Weinmayr, G., Wolf, K., de Hoogh, K., Hoek, G., Brunekreef, B., & Peters, A. (2014). Long term exposure to ambient air pollution and incidence of acute coronary events: prospective cohort study and meta-analysis in 11 European cohorts from the ESCAPE Project. *BMJ*, *348*, f7412.
- Charrier, J. G., & Anastasio, C. (2012). On dithiothreitol (DTT) as a measure of oxidative potential for ambient particles: evidence for the importance of soluble transition metals. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *12*(5), 11317-11350.
- Chen, B., Stein, A. F., Castell, N., Gonzalez-Castanedo, Y., Sanchez de la Campa, A. M., & de la Rosa, J. D. (2016). Modeling and evaluation of urban pollution events of atmospheric heavy metals from a large Cu-smelter. *Science of the Total Environment*, *539*, 17-25.
- Chen, L. W. A., Chow, J. C., Watson, J. G., Moosmüller, H., & Arnott, W. P. (2004). Modeling reflectance and transmittance of quartz-fiber filter samples containing elemental carbon particles: Implications for thermal/optical analysis. *Journal of Aerosol Science*, *35*(6), 765-780.
- Chen, X., Zhong, Z., Xu, Z., Chen, L., & Wang, Y. (2010). 2',7'-Dichlorodihydrofluorescein as a fluorescent probe for reactive oxygen species measurement: Forty years of application and controversy. *Free Radical Research Communications*, *44*(6), 587-604.
- Cheung, K. L., Polidori, A., Ntziachristos, L., Tzamkiozis, T., Samaras, Z., Cassee, F. R., Gerlofs, M., & Sioutas, C. (2009). Chemical Characteristics and Oxidative Potential of Particulate Matter Emissions from Gasoline, Diesel, and Biodiesel Cars. *Environmental Science & Technology*, *43*(16), 6334-6340.
- Chirizzi, D., Cesari, D., Guascito, M. R., Dinoi, A., Giotta, L., Donato, A., & Contini, D. (2017). Influence of Saharan dust outbreaks and carbon content on oxidative potential of water-soluble fractions of PM_{2.5} and PM₁₀. *Atmospheric Environment*, *163*, 1-8.

- Cho, A. K., Sioutas, C., Miguel, A. H., Kumagai, Y., Schmitz, D. A., Singh, M., Eiguren-Fernandez, A., & Froines, J. R. (2005). Redox activity of airborne particulate matter at different sites in the Los Angeles Basin. *Environmental Research*, 99(1), 40-47.
- Cho, C.-C., Hsieh, W.-Y., Tsai, C.-H., Chen, C.-Y., Chang, H.-F., & Lin, C.-S. (2018). In Vitro and In Vivo Experimental Studies of PM_{2.5} on Disease Progression. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15(7), 1380.
- Cho, S. Y., & Park, S. S. (2013). Resolving sources of water-soluble organic carbon in fine particulate matter measured at an urban site during winter [10.1039/C2EM30730H]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 15(2), 524-534.
- Chow, J. C., Watson, J. G., Lu, Z., Lowenthal, D. H., Frazier, C. A., Solomon, P. A., Thuillier, R. H., & Magliano, K. (1996). Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX. *Atmospheric Environment*, 30(12), 2079-2112.
- Chu, S.-H. (2005). Stable estimate of primary OC/EC ratios in the EC tracer method. *Atmospheric Environment*, 39(8), 1383-1392.
- Chuang, H.-C., Jones, T. P., Lung, S.-C. C., & BéruBé, K. A. (2011). Soot-driven reactive oxygen species formation from incense burning. *The Science of the total environment*, 409(22), 4781-4787.
- Crobeddu, B., Aragao-Santiago, L., Bui, L.-C., Boland, S., & Baeza Squiban, A. (2017). Oxidative potential of particulate matter 2.5 as predictive indicator of cellular stress. *Environmental Pollution*, 230, 125-133.
- Crow, J. P. (1997). Dichlorodihydrofluorescein and dihydrorhodamine 123 are sensitive indicators of peroxyxynitrite in vitro: implications for intracellular measurement of reactive nitrogen and oxygen species. *Nitric Oxide*, 1(2), 145-157.
- Custodio, D., Cerqueira, M., Alves, C., Nunes, T., Pio, C., Esteves, V., Frosini, D., Lucarelli, F., & Querol, X. (2016). A one-year record of carbonaceous components and major ions in aerosols from an urban kerbside location in Oporto, Portugal. *Science of the Total Environment*, 562, 822-833.
- Daher, N., Saliba, N. A., Shihadeh, A. L., Jaafar, M., Baalbaki, R., Shafer, M. M., Schauer, J. J., & Sioutas, C. (2014). Oxidative potential and chemical speciation of size-resolved particulate matter (PM) at near-freeway and urban background sites in the greater Beirut area. *Science of the Total Environment*, 470-471, 417-426.
- Dan, M., Zhuang, G., Li, X., Tao, H., & Zhuang, Y. (2004). The characteristics of carbonaceous species and their sources in PM_{2.5} in Beijing. *Atmospheric Environment*, 38(21), 3443-3452.
- Dasgupta, A., & Klein, K. (2014). Chapter 1 - Introduction to Free Radicals and the Body's Antioxidant Defense. In *Antioxidants in Food, Vitamins and Supplements* (pp. 1-18). Elsevier.
- Decesari, S., Facchini, M. C., Fuzzi, S., & Tagliavini, E. (2000). Characterization of water-soluble organic compounds in atmospheric aerosol: A new approach. *Journal of Geophysical Research*, 105(D1), 1481.

- Decesari, S., Facchini, M. C., Matta, E., Lettini, F., Mircea, M., Fuzzi, S., Tagliavini, E., & Putaud, J. P. (2001). Chemical features and seasonal variation of fine aerosol water soluble organic compounds in the Po Valley, Italy. *Atmospheric Environment*, 35, 3691.
- del Rosario Sienra, M., Rosazza, N. G., & Préndez, M. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons and their molecular diagnostic ratios in urban atmospheric respirable particulate matter. *Atmospheric Research*, 75(4), 267-281.
- Dellinger, B., Pryor, W. A., Cueto, R., Squadrito, G. L., Hegde, V., & Deutsch, W. A. (2001). Role of Free Radicals in the Toxicity of Airborne Fine Particulate Matter. *Chemical Research in Toxicology*, 14(10), 1371-1377.
- Diapouli, E., Manousakas, M., Vratolis, S., Vasilatou, V., Maggos, T., Saraga, D., Grigoratos, T., Argyropoulos, G., Voutsas, D., Samara, C., & Eleftheriadis, K. (2017). Evolution of air pollution source contributions over one decade, derived by PM10 and PM2.5 source apportionment in two metropolitan urban areas in Greece. *Atmospheric Environment*, 164, 416-430.
- Dimitrijević, M., Kostov, A., Tasić, V., & Milosević, N. (2009). Influence of pyrometallurgical copper production on the environment. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2), 892-899.
- Council 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, (2008).
- DiStefano, E., Eiguren-Fernandez, A., Delfino, R. J., Sioutas, C., Froines, J. R., & Cho, A. K. (2009). Determination of metal-based hydroxyl radical generating capacity of ambient and diesel exhaust particles. *Inhalation Toxicology*, 21(9), 731-738.
- Docherty, K. S., Stone, E. A., Ulbrich, I. M., DeCarlo, P. F., Snyder, D. C., Schauer, J. J., Peltier, R. E., Weber, R. J., Murphy, S. M., Seinfeld, J. H., Eatough, D. J., Grover, B. D., & Jimenez, J. L. (2008). Apportionment of primary and secondary organic aerosols in Southern California during the 2005 study of organic aerosols in riverside (SOAR). *Environmental Science & Technology*, 42, 7655.
- Dockery, D. W., Schwartz, J., & Spengler, J. D. (1992). Air pollution and daily mortality: Associations with particulates and acid aerosols. *Environmental Research*, 59(2), 362-373.
- Draxler, R. R., & Hess, G. D. (1998). An Overview of the HYSPLIT_4 Modelling System for Trajectories, Dispersion on and Deposition. *Australian Meteorological Magazine*, 47, 295-308.
- Driscoll, K. E., Costa, D. L., Hatch, G., Henderson, R., Oberdorster, G., Salem, H., & Schlesinger, R. B. (2000). Intratracheal instillation as an exposure technique for the evaluation of respiratory tract toxicity: uses and limitations. *Toxicological Sciences*, 55(1), 24-35.
- Du, Z., He, K., Cheng, Y., Duan, F., Ma, Y., Liu, J., Zhang, X., Zheng, M., & Weber, R. (2014). A yearlong study of water-soluble organic carbon in Beijing I: Sources and its primary vs. secondary nature. *Atmospheric Environment*, 92, 514-521.
- EC, D. E. (2000) Ambient air pollution by As, Cd and Ni compounds. Position Paper, pp. 318)
- Eiguren-Fernandez, A., Kreisberg, N., & Hering, S. (2017). An online monitor of the oxidative capacity of aerosols (o-MOCA). *Atmospheric measurement techniques*, 10(2), 633-644.

- El Haddad, I., Marchand, N., Dron, J., Temime-Roussel, B., Quivet, E., Wortham, H., Jaffrezo, J. L., Baduel, C., Voisin, D., Besombes, J. L., & Gille, G. (2009). Comprehensive primary particulate organic characterization of vehicular exhaust emissions in France. *Atmospheric Environment*, 43(39), 6190-6198.
- Erickson, A. C., & Arbour, L. (2014). The shared pathoetiological effects of particulate air pollution and the social environment on fetal-placental development. *Journal of Environmental and Public Health*, 2014, 901017.
- Facchini, M. C., Fuzzi, S., Zappoli, S., Andracchio, A., Gelencér, A., Kiss, G., Krivácsy, Z., Mészáros, E., Hanson, H. C., Alsberg, T., & Zebühr, Y. (1999). Partitioning of the organic aerosol component between fog droplets and interstitial air. *Journal of Geophysical Research*, 104(No D21), 26,821.
- Fairfull-Smith, K. E., & Bottle, S. E. (2008). The Synthesis and Physical Properties of Novel Polyaromatic Profluorescent Isoindoline Nitroxide Probes. *European Journal of Organic Chemistry*, 2008(32), 5391-5400.
- Fang, T., Guo, H., Verma, V., Peltier, R. E., & Weber, R. J. (2015). PM_{2.5} water-soluble elements in the southeastern United States: Automated analytical method development, spatiotemporal distributions, source apportionment, and implications for health studies [Article]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(20), 11667-11682.
- Fang, T., Verma, V., T Bates, J., Abrams, J., Klein, M., Strickland, J. M., Sarnat, E. S., Chang, H. H., Mulholland, A. J., Tolbert, E. P., Russell, G. A., & Weber, J. R. (2016). Oxidative potential of ambient water-soluble PM_{2.5} in the southeastern United States: Contrasts in sources and health associations between ascorbic acid (AA) and dithiothreitol (DTT) assays [Article]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(6), 3865-3879.
- Faux, S. P., Tai, T., Thorne, D., Xu, Y., Breheny, D., & Gaca, M. (2009). The role of oxidative stress in the biological responses of lung epithelial cells to cigarette smoke. *Biomarkers*, 14 Suppl 1, 90-96.
- Fenoglio, I., Greco, G., Tomatis, M., Muller, J., Raymundo-Pinero, E., Beguin, F., Fonseca, A., Nagy, J. B., Lison, D., & Fubini, B. (2008). Structural defects play a major role in the acute lung toxicity of multiwall carbon nanotubes: physicochemical aspects. *Chemical Research in Toxicology*, 21(9), 1690-1697.
- Finlayson-Pitts, B. J., & Pitts, J. N. (2000). *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere* (First, Ed.). San Diego.
- Friedlander, S. K., & Yeh, E. K. (1998). The Submicron Atmospheric Aerosol as a Carrier of Reactive Chemical Species: Case of Peroxides. *Applied Occupational and Environmental Hygiene*, 13(6), 416-420.
- Fuller, S. J., Wragg, F. P. H., Nutter, J., & Kalberer, M. (2014). Comparison of on-line and off-line methods to quantify reactive oxygen species (ROS) in atmospheric aerosols. *Atmospheric Environment*, 92, 97-103.
- Gamble, J. F., & Lewis, R. J. (1996). Health and respirable particulate (PM₁₀) air pollution: a causal or statistical association? *Environmental Health Perspectives*, 104(8), 838-850.
- Gao, Y., Nelson, E. D., Field, M. P., Ding, Q., Li, H., Sherrell, R. M., Gigliotti, C. L., Van Ry, D. A., Glenn, T. R., & Eisenreich, S. J. (2002). Characterization of atmospheric trace elements

- on PM_{2.5} particulate matter over the New York–New Jersey harbor estuary. *Atmospheric Environment*, 36(6), 1077-1086.
- Garrett, R. G. (2000). Natural Sources of Metals to the Environment. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 6(6), 945-963.
- Gil, L., Martínez, V., Riquelme, R., Ancic, P., González, G., Rodríguez, L., & Adonis, M. (2003). Occupational and Environmental Levels of Mutagenic PAHs and Respirable Particulate Matter Associated With Diesel Exhaust in Santiago, Chile. *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 45(9), 984-992.
- Gilli, G., Traversi, D., Rovere, R., Pignata, C., & Schilirò, T. (2007). Chemical characteristics and mutagenic activity of PM₁₀ in Torino, a Northern Italian City. *Science of the Total Environment*, 385(1), 97-107.
- Glasius, M., Ketzler, M., Wählin, P., Jensen, B., Mønster, J., Berkowicz, R., & Palmgren, F. (2006). Impact of wood combustion on particle levels in a residential area in Denmark. *Atmospheric Environment*, 40(37), 7115-7124.
- González-Castanedo, Y., Sanchez-Rodas, D., Sánchez de la Campa, A. M., Pandolfi, M., Alastuey, A., Cachorro, V. E., Querol, X., & de la Rosa, J. D. (2015). Arsenic species in atmospheric particulate matter as tracer of the air quality of Doñana Natural Park (SW Spain). *Chemosphere*, 119, 1296-1303.
- González-Flecha, B. (2004). Oxidant mechanisms in response to ambient air particles. *Molecular Aspects of Medicine*, 25(1), 169-182.
- Hakimzadeh, M., Soleimanian, E., Mousavi, A., Borgini, A., De Marco, C., Ruprecht, A. A., & Sioutas, C. (2020). The impact of biomass burning on the oxidative potential of PM_{2.5} in the metropolitan area of Milan. *Atmospheric Environment*, 224, 117328.
- Hasson, A. S., Ho, A. W., Kuwata, K. T., & Paulson, S. E. (2001). Production of stabilized Criegee intermediates and peroxides in the gas phase ozonolysis of alkenes: 2. Asymmetric and biogenic alkenes. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 106(D24), 34143-34153.
- Hasson, A. S., & Paulson, S. E. (2003). An investigation of the relationship between gas-phase and aerosol-borne hydroperoxides in urban air. *Journal of Aerosol Science*, 34(4), 459-468.
- He, K., Yang, F., Ma, Y., Zhang, Q., Yao, X., Chan, C. K., Cadle, S., Chan, T., & Mulawa, P. (2001). The characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China. *Atmospheric Environment*, 35(29), 4959-4970.
- He, Q., Guo, W., Zhang, G., Yan, Y., & Chen, L. (2015). Characteristics and Seasonal Variations of Carbonaceous Species in PM_{2.5} in Taiyuan, China. *Atmosphere*, 6(6), 850.
- Hedayat, F., Stevanovic, S., Milic, A., Miljevic, B., Nabi, M. N., Zare, A., Bottle, S. E., Brown, R. J., & Ristovski, Z. D. (2016). Influence of oxygen content of the certain types of biodiesels on particulate oxidative potential. *Science of the Total Environment*, 545-546, 381-388.
- Hedayat, F., Stevanovic, S., Miljevic, B., Bottle, S., & Ristovski, Z. D. (2014). Review-evaluating the molecular assays for measuring the oxidative potential of particulate matter. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 21(1-2), 201-210.

- Heo, J. B., Hopke, P. K., & Yi, S. M. (2009). Source apportionment of PM_{2.5} in Seoul, Korea. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(14), 4957-4971.
- Hinds, W. C. (1999). *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles* (2nd ed.). New York.
- Hitzenberger, R., Berner, A., Giebl, H., Kromp, R., Larson, S. M., Rouc, A., Koch, A., Marischka, S., & Puxbaum, H. (1999). Contribution of carbonaceous material to cloud condensation nuclei concentrations in European background (Mt. Sonnblick) and urban (Vienna) aerosols. *Atmospheric Environment*, 33(17), 2647-2659.
- Hitzfeld, B., Friedrichs, K. H., Ring, J., & Behrendt, H. (1997). Airborne particulate matter modulates the production of reactive oxygen species in human polymorphonuclear granulocytes. *Toxicology*, 120(3), 185-195.
- Ho, K. F., Lee, S. C., Cao, J. J., Li, Y. S., Chow, J. C., Watson, J. G., & Fung, K. (2006). Variability of organic and elemental carbon, water soluble organic carbon, and isotopes in Hong Kong. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(12), 4569-4576.
- Hu, S., Polidori, A., Arhami, M., Shafer, M. M., Schauer, J. J., Cho, A., & Sioutas, C. (2008). Redox activity and chemical speciation of size fractioned PM in the communities of the Los Angeles-Long Beach harbor. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 6439-6451.
- Huang, X.-F., & Yu, J. Z. (2007). Is vehicle exhaust a significant primary source of oxalic acid in ambient aerosols? *Geophysical Research Letters*, 34(2).
- Hung, H.-F., & Wang, C.-S. (2001). Experimental determination of reactive oxygen species in Taipei aerosols. *Journal of Aerosol Science*, 32 1201-1211.
- Ianniello, A., Spataro, F., Esposito, G., Allegrini, I., Hu, M., & Zhu, T. (2011). Chemical characteristics of inorganic ammonium salts in PM_{2.5} in the atmosphere of Beijing (China). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(21), 10803-10822.
- Jacobson, M. C., Hansson, H. C., Noone, K. J., & Charlson, R. J. (2000). Organic atmospheric aerosols: review and state of the science. *Rev. Geophys.*, 38, 267.
- Jacobson, M. Z. (2002). Control of fossil-fuel particulate black carbon and organic matter, possibly the most effective method of slowing global warming. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107(D19), ACH 16-11-ACH 16-22.
- Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B. B., & Beeregowda, K. N. (2014). Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary toxicology*, 7(2), 60-72.
- Janssen, N. A., Yang, A., Strak, M., Steenhof, M., Hellack, B., Gerlofs-Nijland, M. E., Kuhlbusch, T., Kelly, F., Harrison, R., Brunekreef, B., Hoek, G., & Cassee, F. (2014). Oxidative potential of particulate matter collected at sites with different source characteristics. *Science of the Total Environment*, 472, 572-581.
- Jimenez, J. L., Jayne, J. T., Shi, Q., Kolb, C. E., Worsnop, D. R., Yourshaw, I., Seinfeld, J. H., Flagan, R. C., Zhang, X., Smith, K. A., Morris, J. W., & Davidovits, P. (2003). Ambient aerosol sampling using the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(D7).

- Jimenez, L. A., Thompson, J., Brown, D. A., Rahman, I., Antonicelli, F., Duffin, R., Drost, E. M., Hay, R. T., Donaldson, K., & MacNee, W. (2000). Activation of NF-kappaB by PM(10) occurs via an iron-mediated mechanism in the absence of IkappaB degradation. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 166(2), 101-110.
- Johnson, I., & Spence, M. (2010). *A Guide to Fluorescent Probes and Labeling Technologies* (11th ed.). Life Technologies.
- Jovanović, M., Jovašević-Stojanović, M., Ristovski, Z. D., Topalović, D., Davidović, M., Savić, J., & Stevanović, S. (2017). *Preliminary characterization of carbonaceous aerosols collected close to a busy tunnel in Belgrade* The Sixth International WeBIOPATR Workshop & Conference, Particulate Matter: Research and Management, Belgrade.
- Jovanović, M., Savić, J., Kovačević, R., Tasić, V., Todorović, Ž., & Jovašević-Stojanović, M. (2019). *Identification of the sources of fine particles collected in an urban-industrial site in Bor* The Seventh International WeBIOPATR Workshop & Conference, Particulate Matter: Research and Management, Belgrade.
- Jovanović, M. V., Savić, J., Kovačević, R., Tasić, V., Todorović, Ž., Stevanović, S., Manojlović, D., & Jovašević-Stojanović, M. (2020). Comparison of fine particulate matter level, chemical content and oxidative potential derived from two dissimilar urban environments. *Science of the Total Environment*, 708, 135209.
- Jovanović, M. V., Savic, J. Z., Salimi, F., Stevanovic, S., Brown, R. A., Jovasevic-Stojanovic, M., Manojlovic, D., Bartonova, A., Bottle, S., & Ristovski, Z. D. (2019). Measurements of Oxidative Potential of Particulate Matter at Belgrade Tunnel; Comparison of BPEAnit, DTT and DCFH Assays. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(24).
- Jovašević-Stojanović, M., Bartonova, A., Topalović, D., Lazović, I., Pokrić, B., & Ristovski, Z. (2015). On the use of small and cheaper sensors and devices for indicative citizen-based monitoring of respirable particulate matter. *Environmental Pollution*, 206, 696-704.
- Jung, M. H., Kim, H. R., Park, Y. J., Park, D. S., Chung, K. H., & Oh, S. M. (2012). Genotoxic effects and oxidative stress induced by organic extracts of particulate matter (PM10) collected from a subway tunnel in Seoul, Korea. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 749(1), 39-47.
- Kanakidou, M., Myriokefalitakis, S., & Tsigaridis, K. (2008). *Global Modelling Of Secondary Organic Aerosol (Soa) Formation: Knowledge And Challenges*. Springer Netherlands.
- Kao, M.-C., & Wang, C.-S. (2002). Reactive Oxygen Species in Incense Smoke. *Aerosol and Air Quality Research*, 2(1), 61-69.
- Katsouyanni, K., Touloumi, G., Samoli, E., Gryparis, A., Le Tertre, A., Monopoli, Y., Rossi, G., Zmirou, D., Ballester, F., Boumghar, A., Anderson, H. R., Wojtyniak, B., Paldy, A., Braunstein, R., Pekkanen, J., Schindler, C., & Schwartz, J. (2001). Confounding and effect modification in the short-term effects of ambient particles on total mortality: results from 29 European cities within the APHEA2 project. *Epidemiology*, 12(5), 521-531.
- Keston, A. S., & Brandt, R. (1965). The fluorometric analysis of ultramicro quantities of hydrogen peroxide. *Analytical Biochemistry*, 11(1), 1-5.

- Khan, M. B., Masiol, M., Formenton, G., Di Gilio, A., de Gennaro, G., Agostinelli, C., & Pavoni, B. (2016). Carbonaceous PM_{2.5} and secondary organic aerosol across the Veneto region (NE Italy). *Science of the Total Environment*, *542*, 172-181.
- Khurshid, S. S., Siegel, J. A., & Kinney, K. A. (2014). Technical Note: Particulate reactive oxygen species concentrations and their association with environmental conditions in an urban, subtropical climate. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *14*, 6777–6784.
- Kim, B. M., Seo, J., Kim, J. Y., Lee, J. Y., & Kim, Y. (2016). Transported vs. local contributions from secondary and biomass burning sources to PM_{2.5}. *Atmospheric Environment*, *144*, 24-36.
- Kim, K.-H., Kabir, E., & Kabir, S. (2015). A review on the human health impact of airborne particulate matter. *Environment International*, *74*, 136-143.
- King, L. E., & Weber, R. J. (2013). Development and testing of an online method to measure ambient fine particulate reactive oxygen species (ROS) based on the 2',7'-dichlorofluorescein (DCFH) assay. *Atmos. Meas. Tech.*, *6*(7), 1647-1658.
- Kiss, G., Varga, B., Galambos, I., & Ganszky, I. (2002). Characterization of water-soluble organic matter isolated from atmospheric fine aerosol. *Journal of Geophysical Research*, *107*(D21), 8339.
- Knaapen, A. M., Shi, T., Borm, P. J. A., & Schins, R. P. F. (2002). Soluble metals as well as the insoluble particle fraction are involved in cellular DNA damage induced by particulate matter. *Molecular and Cellular Biochemistry*, *234*(1), 317-326.
- Kovacevic, R. (2016). *Sadržaj i sastav respirabilnih čestica u urbanoj sredini grada Bora*. Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet].
- Kovacevic, R., Jovasevic-Stojanovic, M., Tasic, V., Milosevic, N., Petrovic, N., Stankovic, S., & Matic-Besarabic, S. (2010). Preliminary Analysis of Levels of Arsenic and Other Metallic Elements in Pm₁₀ Sampled Near Copper Smelter Bor (Serbia). *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, *16*(3), 269–279.
- Kovacevic, R., Tasic, V., & Jovašević-Stojanović, M. (2009). *Source apportionment study near cooper smelter complex in Serbia using positive matrix factorization*. WeBIOPATR - Particulate Matter: Research and Management, Belgrade, Serbia.
- Kumagai, Y., Koide, S., Taguchi, K., Endo, A., Nakai, Y., Yoshikawa, T., & Shimojo, N. (2002). Oxidation of Proximal Protein Sulfhydryls by Phenanthraquinone, a Component of Diesel Exhaust Particles. *Chemical Research in Toxicology*, *15*(4), 483-489.
- Lack, D. A., Moosmüller, H., McMeeking, G. R., Chakrabarty, R. K., & Baumgardner, D. (2014). Characterizing elemental, equivalent black, and refractory black carbon aerosol particles: a review of techniques, their limitations and uncertainties. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *406*(1), 99-122.
- Laongsri, B., & Harrison, R. M. (2013). Atmospheric behaviour of particulate oxalate at UK urban background and rural sites. *Atmospheric Environment*, *71*, 319-326.
- LeBel, C. P., Ischiropoulos, H., & Bondy, S. C. (1992). Evaluation of the probe 2',7'-dichlorofluorescein as an indicator of reactive oxygen species formation and oxidative stress. *Chemical Research in Toxicology*, *5*(2), 227-231.

- Legrand, M., Preunkert, S., Oliveira, T., Pio, C. A., Hammer, S., Gelencsér, A., Kasper-Giebl, A., & Laj, P. (2007). Origin of C2–C5 dicarboxylic acids in the European atmosphere inferred from year-round aerosol study conducted at a west-east transect. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *112*(D23).
- Lehoux, S. (2006). Redox signalling in vascular responses to shear and stretch. *Cardiovascular Research*, *71*(2), 269-279.
- Li, N., Sioutas, C., Cho, A., Schmitz, D., Misra, C., Sempf, J., Wang, M., Oberley, T., Froines, J., & Nel, A. (2003). Ultrafine particulate pollutants induce oxidative stress and mitochondrial damage. *Environmental Health Perspectives*, *111*(4), 455-460.
- Li, W., Zhou, S., Wang, X., Xu, Z., Yuan, C., Yu, Y., Zhang, Q., & Wang, W. (2011). Integrated evaluation of aerosols from regional brown hazes over northern China in winter: Concentrations, sources, transformation, and mixing states. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *116*(D9).
- Li, X. Y., Gilmour, P. S., Donaldson, K., & MacNee, W. (1996). Free radical activity and pro-inflammatory effects of particulate air pollution (PM10) in vivo and in vitro. *Thorax*, *51*(12), 1216-1222.
- Lin, C.-C., Chen, S.-J., 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 & Technology*, *39*(21), 8113-8122.
- Lin, P., & Yu, J. Z. (2011). Generation of Reactive Oxygen Species Mediated by Humic-like Substances in Atmospheric Aerosols. *Environmental Science & Technology*, *45*(24), 10362-10368.
- Lin, Y. C., Cheng, M. T., Lin, W. H., Lan, Y.-Y., & Tsuang, B.-J. (2010). Causes of the elevated nitrate aerosol levels during episodic days in Taichung urban area, Taiwan. *Atmospheric Environment*, *44*(13), 1632-1640.
- Liousse, C., Penner, J. E., Chuang, C., Walton, J. J., Eddleman, H., & Cachier, H. (1996). A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *101*(D14), 19411-19432.
- Lippmann, M., & Chen, L.-C. (2009). Health effects of concentrated ambient air particulate matter (CAPs) and its components. *Critical Reviews in Toxicology*, *39*(10), 865-913.
- Liu, J., Steinberg, S. M., & Johnson, B. J. (2003). A high performance liquid chromatography method for determination of gas-phase hydrogen peroxide in ambient air using Fenton's chemistry. *Chemosphere*, *52*(5), 815-823.
- Liu, W., Xu, Y., Liu, W., Liu, Q., Yu, S., Liu, Y., Wang, X., & Tao, S. (2018). Oxidative potential of ambient PM_{2.5} in the coastal cities of the Bohai Sea, northern China: Seasonal variation and source apportionment. *Environmental Pollution*, *236*, 514-528.
- Lohmann, U., & Feichter, J. (2005). Global indirect aerosol effects: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *5*(3), 715-737.
- Löndahl, J., Massling, A., Pagels, J., Swietlicki, E., Vaclavik, E., & Loft, S. (2007). Size-Resolved Respiratory-Tract Deposition of Fine and Ultrafine Hydrophobic and Hygroscopic Aerosol Particles During Rest and Exercise. *Inhalation Toxicology*, *19*(2), 109-116.

- Löndahl, J., Pagels, J., Swietlicki, E., Zhou, J., Ketzler, M., Massling, A., & Bohgard, M. (2006). A set-up for field studies of respiratory tract deposition of fine and ultrafine particles in humans. *Journal of Aerosol Science*, 37(9), 1152-1163.
- Lough, G. C., Schauer, J. J., Park, D., Shafer, M. M., DeMinter, J. T., & Weinstein, J. P. (2005). Emissions of Metals Associated with Motor Vehicle Roadways. *Environmental Science & Technology*, 39(3), 826-836.
- Lu, S., Duffin, R., Poland, C., Daly, P., Murphy, F., Drost, E., MacNee, W., Stone, V., & Donaldson, K. (2009). Efficacy of Simple Short-Term *in Vitro* Assays for Predicting the Potential of Metal Oxide Nanoparticles to Cause Pulmonary Inflammation. *Environmental Health Perspectives*, 117(2), 241-247.
- Lu, S., Luan, Q., Jiao, Z., Wu, M., Li, Z., Shao, L., & Wang, F. (2007). Mineralogy of Inhalable Particulate Matter (PM10) in the Atmosphere of Beijing, China. *Water, Air, and Soil Pollution*, 186(1), 129-137.
- Lundstedt, S., White, P. A., Lemieux, C. L., Lynes, K. D., Lambert, I. B., Oberg, L., Haglund, P., & Tysklind, M. (2007). Sources, fate, and toxic hazards of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at PAH-contaminated sites. *Ambio*, 36(6), 475-485.
- Luo, X., Bing, H., Luo, Z., Wang, Y., & Jin, L. (2019). Impacts of atmospheric particulate matter pollution on environmental biogeochemistry of trace metals in soil-plant system: A review. *Environmental Pollution*, 255, 113138.
- Masiol, M., Benetello, F., Harrison, R. M., Formenton, G., De Gaspari, F., & Pavoni, B. (2015). Spatial, seasonal trends and transboundary transport of PM2.5 inorganic ions in the Veneto region (Northeastern Italy). *Atmospheric Environment*, 117, 19-31.
- Matta, E., Facchini, M. C., Decesari, S., Mircea, M., Cavalli, F., Fuzzi, S., Putaud, J. P., & Dell'Acqua, A. (2003). Mass closure on the chemical species in size-segregated atmospheric aerosol collected in an urban area of the Po Valley, Italy. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3(3), 623-637.
- Miljevic, B., Fairfull-Smith, K. E., Bottle, S. E., & Ristovski, Z. D. (2010). The application of profluorescent nitroxides to detect reactive oxygen species derived from combustion-generated particulate matter: Cigarette smoke – A case study. *Atmospheric Environment*, 44(18), 2224-2230.
- Miljević, B., Heringa, M. F., Keller, A., Meyer, N. K., Good, J., Lauber, A., DeCarlo, P. F., Fairfull-Smith, K. E., Nussbaumer, T., Burtscher, H., Prevot, A. S. H., Baltensperger, U., Bottle, S. E., & Ristovski, Z. D. (2010). Oxidative Potential of Logwood and Pellet Burning Particles Assessed by a Novel Profluorescent Nitroxide Probe. *Environmental Science & Technology*, 44(17), 6601-6607.
- Mircea, M., Facchini, M. C., Decesari, S., Fuzzi, S., & Charlson, R. J. (2002). The influence of the organic aerosol component on CCN supersaturation spectra for different aerosol types. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 54(1), 74-81.
- Mirowsky, J. E., Jin, L., Thurston, G., Lighthall, D., Tyner, T., Horton, L., Galdanes, K., Chillrud, S., Ross, J., Pinkerton, K. E., Chen, L. C., Lippmann, M., & Gordon, T. (2015). In vitro and in vivo toxicity of urban and rural particulate matter from California. *Atmospheric Environment*, 103, 256-262.

- Miyazaki, Y., Kondo, Y., Takegawa, N., Komazaki, Y., Fukuda, M., Kawamura, K., Mochida, M., Okozawa, K., & Weber, R. J. (2006). Time-resolved measurements of water-soluble organic carbon in Tokyo. *Journal of Geophysical Research*, *111*, D23206.
- Morata, D., Polvé, M., Valdés, A., Belmar, M., Dinator, M. I., Silva, M., Leiva, M. A., Aigouy, T., & Morales, J. R. (2008). Characterisation of aerosol from Santiago, Chile: an integrated PIXE–SEM–EDX study. *Environmental Geology*, *56*(1), 81-95.
- Morawska, L., & Zhang, J. (2002). Combustion sources of particles. 1. Health relevance and source signatures. *Chemosphere*, *49*(9), 1045-1058.
- Moreno, F., Gramsch, E., Oyola, P., & Rubio, M. A. (2010). Modification in the Soil and Traffic-Related Sources of Particle Matter between 1998 and 2007 in Santiago de Chile. *Journal of the Air & Waste Management Association*, *60*(12), 1410-1421.
- Munir, S., Habeebullah, T. M., Mohammed, A. M. F., Morsy, E. A., Rehan, M., & Ali, K. (2017). Analysing PM_{2.5} and its Association with PM₁₀ and Meteorology in the Arid Climate of Makkah, Saudi Arabia. *Aerosol and Air Quality Research*, *17*(2), 453-464.
- Na, K., Sawant, A. A., Song, C., & Cocker, D. R. (2004). Primary and secondary carbonaceous species in the atmosphere of Western Riverside County, California. *Atmospheric Environment*, *38*(9), 1345-1355.
- Nawrot, T. S., Kuenzli, N., Sunyer, J., Shi, T., Moreno, T., Viana, M., Heinrich, J., Forsberg, B., Kelly, F. J., Sughis, M., Nemery, B., & Borm, P. (2009). Oxidative properties of ambient PM_{2.5} and elemental composition: Heterogeneous associations in 19 European cities. *Atmospheric Environment*, *43*(30), 4595-4602.
- Nel, A. E., Diaz-Sanchez, D., & Li, N. (2001). The role of particulate pollutants in pulmonary inflammation and asthma: evidence for the involvement of organic chemicals and oxidative stress. *Current Opinion in Pulmonary Medicine*, *7*(1), 20-26.
- Novakov, T., & Corrigan, C. E. (1996). Cloud condensation nucleus activity of the organic component of biomass smoke particles. *Geophysical Research Letters*, *23*(16), 2141-2144.
- Novakov, T., & Penner, J. E. (1993). Large contribution of organic aerosols to cloud-condensation-nuclei concentrations. *Nature*, *365*(6449), 823-826.
- Ntziachristos, L., Froines, J. R., Cho, A. K., & Sioutas, C. (2007). Relationship between redox activity and chemical speciation of size-fractionated particulate matter. *Particle and Fibre Toxicology*, *4*, 5.
- O'Brien, P. J. (1991). Molecular mechanisms of quinone cytotoxicity. *Chemico-Biological Interactions*, *80*(1), 1-41.
- O'Dowd, C. D., Facchini, M. C., Cavalli, F., Ceburnis, D., Mircea, M., Decesari, S., Fuzzi, S., Yoon, Y. J., & Putaud, J. P. (2004). Biogenically driven organic contribution to marine aerosol. *Nature*, *431*(7009), 676-680.
- Ogren, J. A., & Charlson, R. J. (1983). Elemental carbon in the atmosphere: cycle and lifetime. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, *35*(4), 241-254.

- Orsini, D. A., Ma, Y., Sullivan, A., Sierau, B., Baumann, K., & Weber, R. J. (2003). Refinements to the particle-into-liquid sampler (PILS) for ground and airborne measurements of water soluble aerosol composition. *Atmospheric Environment*, 37(9), 1243-1259.
- Osornio-Vargas, A. R., Bonner, J. C., Alfaro-Moreno, E., Martínez, L., García-Cuellar, C., Rosales, S. P.-d.-L., Miranda, J., & Rosas, I. (2003). Proinflammatory and cytotoxic effects of Mexico City air pollution particulate matter in vitro are dependent on particle size and composition. *Environmental Health Perspectives*, 111(10), 1289-1293.
- Ou, B., & Huang, D. (2006). Fluorescent Approach to Quantitation of Reactive Oxygen Species in Mainstream Cigarette Smoke. *Analytical Chemistry*, 78(9), 3097-3103.
- 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. *Science of the Total Environment*, 461-462, 761-771.
- Pandis, S. N., Harley, R. A., Cass, G. R., & Seinfeld, J. H. (1992). Secondary organic aerosol formation and transport. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 26(13), 2269-2282.
- Pant, P., Baker, S. J., Shukla, A., Maikawa, C., Godri Pollitt, K. J., & Harrison, R. M. (2015). The PM10 fraction of road dust in the UK and India: Characterization, source profiles and oxidative potential. *Science of the Total Environment*, 530-531, 445-452.
- Papageorgiou, I., Brown, C., Schins, R., Singh, S., Newson, R., Davis, S., Fisher, J., Ingham, E., & Case, C. P. (2007). The effect of nano- and micron-sized particles of cobalt-chromium alloy on human fibroblasts in vitro. *Biomaterials*, 28(19), 2946-2958.
- Paraskevopoulou, D., Bougiatioti, A., Stavroulas, I., Fang, T., Lianou, M., Liakakou, E., Gerasopoulos, E., Weber, R., Nenes, A., & Mihalopoulos, N. (2019). Yearlong variability of oxidative potential of particulate matter in an urban Mediterranean environment. *Atmospheric Environment*, 206, 183-196.
- Paraskevopoulou, D., Liakakou, E., Gerasopoulos, E., & Mihalopoulos, N. (2015). Sources of atmospheric aerosol from long-term measurements (5years) of chemical composition in Athens, Greece. *Science of the Total Environment*, 527-528, 165-178.
- Park, S. S., Cho, S. Y., Kim, K.-W., Lee, K.-H., & Jung, K. (2012). Investigation of organic aerosol sources using fractionated water-soluble organic carbon measured at an urban site. *Atmospheric Environment*, 55, 64-72.
- Park, S. S., & Kim, Y. J. (2005). Source contributions to fine particulate matter in an urban atmosphere. *Chemosphere*, 59(2), 217-226.
- Patel, A., & Rastogi, N. (2018). Oxidative potential of ambient fine aerosol over a semi-urban site in the Indo-Gangetic Plain. *Atmospheric Environment*, 175, 127-134.
- Pathak, R. K., Wang, T., Ho, K. F., & Lee, S. C. (2011). Characteristics of summertime PM2.5 organic and elemental carbon in four major Chinese cities: Implications of high acidity for water-soluble organic carbon (WSOC). *Atmospheric Environment*, 45(2), 318-325.
- Pathak, R. K., Wu, W. S., & Wang, T. (2009). Summertime PM2.5 ionic species in four major cities of China: nitrate formation in an ammonia-deficient atmosphere. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(5), 1711-1722.

- Perrone, M. G., Gualtieri, M., Consonni, V., Ferrero, L., Sangiorgi, G., Longhin, E., Ballabio, D., Bolzacchini, E., & Camatini, M. (2013). Particle size, chemical composition, seasons of the year and urban, rural or remote site origins as determinants of biological effects of particulate matter on pulmonary cells. *Environmental Pollution*, 176, 215-227.
- Perrone, M. G., Zhou, J., Malandrino, M., Sangiorgi, G., Rizzi, C., Ferrero, L., Dommen, J., & Bolzacchini, E. (2016). PM chemical composition and oxidative potential of the soluble fraction of particles at two sites in the urban area of Milan, Northern Italy. *Atmospheric Environment*, 128, 104-113.
- Perrone, M. R., Bertoli, I., Romano, S., Russo, M., Rispoli, G., & Pietrogrande, M. C. (2019). PM_{2.5} and PM₁₀ oxidative potential at a Central Mediterranean Site: Contrasts between dithiothreitol- and ascorbic acid-measured values in relation with particle size and chemical composition. *Atmospheric Environment*, 210, 143-155.
- Petzold, A., Ogren, J. A., Fiebig, M., Laj, P., Li, S. M., Baltensperger, U., Holzer-Popp, T., Kinne, S., Pappalardo, G., Sugimoto, N., Wehrli, C., Wiedensohler, A., & Zhang, X. Y. (2013). Recommendations for reporting "black carbon" measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(16), 8365-8379.
- Pham-Huy, L. A., He, H., & Pham-Huy, C. (2008). Free radicals, antioxidants in disease and health. *International journal of biomedical science : IJBS*, 4(2), 89-96.
- Phaniendra, A., Jestadi, D. B., & Periyasamy, L. (2015). Free radicals: properties, sources, targets, and their implication in various diseases. *Indian journal of clinical biochemistry : IJCB*, 30(1), 11-26.
- Pietrogrande, M. C., Perrone, M. R., Manarini, F., Romano, S., Udisti, R., & Becagli, S. (2018). PM₁₀ oxidative potential at a Central Mediterranean Site: Association with chemical composition and meteorological parameters. *Atmospheric Environment*, 188, 97-111.
- Pio, C., Cerqueira, M., Harrison, R. M., Nunes, T., Mirante, F., Alves, C., Oliveira, C., Sanchez de la Campa, A., Artíñano, B., & Matos, M. (2011). OC/EC ratio observations in Europe: Re-thinking the approach for apportionment between primary and secondary organic carbon. *Atmospheric Environment*, 45(34), 6121-6132.
- Pipal, A. S., & Gursumeeran Satsangi, P. (2015). Study of carbonaceous species, morphology and sources of fine (PM_{2.5}) and coarse (PM₁₀) particles along with their climatic nature in India. *Atmospheric Research*, 154, 103-115.
- Pirie, R. S., Collie, D. D., Dixon, P. M., & McGorum, B. C. (2003). Inhaled endotoxin and organic dust particulates have synergistic proinflammatory effects in equine heaves (organic dust-induced asthma). *Clinical and Experimental Allergy*, 33(5), 676-683.
- Poprac, P., Jomova, K., Simunkova, M., Kollar, V., Rhodes, C. J., & Valko, M. (2017). Targeting Free Radicals in Oxidative Stress-Related Human Diseases. *Trends in Pharmacological Sciences*, 38(7), 592-607.
- Poschl, U. (2005). Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects. *Angewandte Chemie. International Edition in English*, 44(46), 7520-7540.
- Putaud, J.-P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M. C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., Brink, H. t., Tørseth, K., &

- Wiedensohler, A. (2004). A European aerosol phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 38(16), 2579-2595.
- Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, S., Plana, F., Ruiz, C. R., Cots, N., Massagué, G., & Puig, O. (2001). PM₁₀ and PM_{2.5} source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain. *Atmospheric Environment*, 35(36), 6407-6419.
- Querol, X., Viana, M., Alastuey, A., Amato, F., Moreno, T., Castillo, S., Pey, J., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Artíñano, B., Salvador, P., García Dos Santos, S., Fernández-Patier, R., Moreno-Grau, S., Negral, L., Minguillón, M. C., Monfort, E., Gil, J. I., Inza, A., Ortega, L. A., Santamaría, J. M., & Zabalza, J. (2007). Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmospheric Environment*, 41(34), 7219-7231.
- Ram, K., & Sarin, M. M. (2010). Spatio-temporal variability in atmospheric abundances of EC, OC and WSOC over Northern India. *Journal of Aerosol Science*, 41(1), 88-98.
- Ram, K., Sarin, M. M., & Tripathi, S. N. (2012). Temporal Trends in Atmospheric PM_{2.5}, PM₁₀, Elemental Carbon, Organic Carbon, Water-Soluble Organic Carbon, and Optical Properties: Impact of Biomass Burning Emissions in The Indo-Gangetic Plain. *Environmental Science & Technology*, 46(2), 686-695.
- Ramanathan, V., & Carmichael, G. (2008). Global and regional climate changes due to black carbon. *Nature Geoscience*, 1(4), 221-227.
- Remoundaki, E., Kassomenos, P., Mantas, E., Mihalopoulos, N., & Tsezos, M. (2013). Composition and Mass Closure of PM_{2.5} in Urban Environment (Athens, Greece). *Aerosol and Air Quality Research*, 13(1), 72-82.
- Robinson, A. L., Donahue, N. M., Shrivastava, M. K., Weitkamp, E. A., Sage, A. M., Grieshop, A. P., Lane, T. E., Pierce, J. R., & Pandis, S. N. (2007). Rethinking organic aerosols: semivolatile emissions and photochemical aging. *Science*, 315(5816), 1259-1262.
- Saarikoski, S. (2008). *Chemical mass closure and source-specific composition of atmospheric particles*. (Publication Number 74) Finnish Meteorological Institute]. Helsinki.
- Safai, P. D., Raju, M. P., Rao, P. S. P., & Pandithurai, G. (2014). Characterization of carbonaceous aerosols over the urban tropical location and a new approach to evaluate their climatic importance. *Atmospheric Environment*, 92, 493-500.
- Saffari, A., Daher, N., Samara, C., Voutsas, D., Kouras, A., Manoli, E., Karagkiozidou, O., Vlachokostas, C., Moussiopoulos, N., Shafer, M. M., Schauer, J. J., & Sioutas, C. (2013). Increased Biomass Burning Due to the Economic Crisis in Greece and Its Adverse Impact on Wintertime Air Quality in Thessaloniki. *Environmental Science & Technology*, 47(23), 13313-13320.
- Sarnat, J. A., Marmur, A., Klein, M., Kim, E., Russell, A. G., Sarnat, S. E., Mulholland, J. A., Hopke, P. K., & Tolbert, P. E. (2008). Fine particle sources and cardiorespiratory morbidity: an application of chemical mass balance and factor analytical source-apportionment methods. *Environmental Health Perspectives*, 116(4), 459-466.

- Sauvain, J.-J., Rossi, M. J., & Riediker, M. (2013). Comparison of Three Acellular Tests for Assessing the Oxidation Potential of Nanomaterials. *Aerosol Science and Technology*, 47(2), 218-227.
- Saxena, P., & Hildemann, L. M. (1996). Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 24(1), 57-109.
- Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R., & Simoneit, B. R. T. (2001). Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 3. C1–C29 Organic Compounds from Fireplace Combustion of Wood. *Environmental Science & Technology*, 35(9), 1716-1728.
- Schauer, J. J., Lough, G. C., Shafer, M. M., Christensen, W. F., Arndt, M. F., DeMinter, J. T., & Park, J. S. (2006). Characterization of metals emitted from motor vehicles. *Research Report, Health Effects Institute*(133), 1-76; discussion 77-88.
- Schauer, J. J., Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, G. R., Cass, G. R., & Simoneit, B. R. T. (1996). Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. *Atmospheric Environment*, 30, 3837.
- See, S. W., Wang, Y. H., & Balasubramanian, R. (2007). Contrasting reactive oxygen species and transition metal concentrations in combustion aerosols. *Environmental Research*, 103(3), 317-324.
- Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. (1998). *ATMOSPHERIC CHEMISTRY AND PHYSICS: From Air Pollution to Climate Change* (Second ed.). John Wiley & Sons, Inc.
- Serbula, S. M., Kalinovic, T. S., Kalinovic, J. V., & Ilic, A. A. (2013). Exceedance of air quality standards resulting from pyro-metallurgical production of copper: a case study, Bor (Eastern Serbia). *Environmental Earth Sciences*, 68(7), 1989-1998.
- Shafer, M. M., Hemming, J. D., Antkiewicz, D. S., & Schauer, J. J. (2016). Oxidative potential of size-fractionated atmospheric aerosol in urban and rural sites across Europe. *Faraday Discussions*, 189, 381-405.
- Shen, Z., Cao, J., Zhang, L., Liu, L., Zhang, Q., Li, J., Han, Y., Zhu, C., Zhao, Z., & Liu, S. (2014). Day-night differences and seasonal variations of chemical species in PM(1)(0) over Xi'an, northwest China. *Environmental Science and Pollution Research International*, 21(5), 3697-3705.
- Shirmohammadi, F., Hasheminassab, S., Wang, D., Schauer, J. J., Shafer, M. M., Delfino, R. J., & Sioutas, C. (2016). The relative importance of tailpipe and non-tailpipe emissions on the oxidative potential of ambient particles in Los Angeles, CA [10.1039/C5FD00166H]. *Faraday Discussions*, 189(0), 361-380.
- Simonetti, G., Conte, E., Perrino, C., & Canepari, S. (2018). Oxidative potential of size-segregated PM in an urban and an industrial area of Italy. *Atmospheric Environment*, 187, 292-300.
- Škarek, M., Janošek, J., Čupr, P., Kohoutek, J., Novotná-Rychetská, A., & Holoubek, I. (2007). Evaluation of genotoxic and non-genotoxic effects of organic air pollution using in vitro bioassays. *Environment International*, 33(7), 859-866.
- Speranza, A., Caggiano, R., Margiotta, S., & Trippetta, S. (2014). A novel approach to comparing simultaneous size-segregated particulate matter (PM) concentration ratios by means of a

- dedicated triangular diagram using the Agri Valley PM measurements as an example. *Nat. Hazards Earth Syst. Sci.*, 14(10), 2727-2733.
- SRPS EN 12341, Ambient air — Standard gravimetric measurement method for the determination of the PM10 or PM.5 mass concentration of suspended particulate matter (2015).
- Stein, A. F., Draxler, R. R., Rolph, G. D., Stunder, B. J. B., Cohen, M. D., & Ngan, F. (2015). NOAA's HYSPLIT Atmospheric Transport and Dispersion Modeling System. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 96(12), 2059-2077.
- Sternbeck, J., Sjödin, Å., & Andréasson, K. (2002). Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension—results from two tunnel studies. *Atmospheric Environment*, 36(30), 4735-4744.
- Stevanovic, S., Gali, N. K., Salimi, F., Brown, R. A., Ning, Z., Cravigan, L., Brimblecombe, P., Bottle, S., & Ristovski, Z. D. (2019). Diurnal profiles of particle-bound ROS of PM2.5 in urban environment of Hong Kong and their association with PM2.5, black carbon, ozone and PAHs. *Atmospheric Environment*, 219, 117023.
- Stevanovic, S., Miljevic, B., Eaglesham, G. K., Bottle, S. E., Ristovski, Z. D., & Fairfull-Smith, K. E. (2012). The Use of a Nitroxide Probe in DMSO to Capture Free Radicals in Particulate Pollution. *European Journal of Organic Chemistry*, 2012(30), 5908-5912.
- Stevanovic, S., Miljevic, B., Surawski, N. C., Fairfull-Smith, K. E., Bottle, S. E., Brown, R., & Ristovski, Z. D. (2013). Influence of Oxygenated Organic Aerosols (OOAs) on the Oxidative Potential of Diesel and Biodiesel Particulate Matter. *Environmental Science & Technology*, 47(14), 7655-7662.
- Stevanovic, S., Vaughan, A., Hedayat, F., Salimi, F., Rahman, M. M., Zare, A., Brown, R. A., Brown, R. J., Wang, H., Zhang, Z., Wang, X., Bottle, S. E., Yang, I. A., & Ristovski, Z. D. (2017). Oxidative potential of gas phase combustion emissions - An underestimated and potentially harmful component of air pollution from combustion processes. *Atmospheric Environment*, 158, 227-235.
- Stevanović, Z. (2012). *Luženje teških metala iz flotacione jalovine*. Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru].
- Stone, V., Johnston, H., & Schins, R. P. F. (2009). Development of in vitro systems for nanotoxicology: methodological considerations. *Critical Reviews in Toxicology*, 39(7), 613-626.
- Strader, R., Lurmann, F., & Pandis, S. N. (1999). Evaluation of secondary organic aerosol formation in winter. *Atmospheric Environment*, 33(29), 4849-4863.
- Sturm, R., & Hofmann, W. (2009). A theoretical approach to the deposition and clearance of fibers with variable size in the human respiratory tract. *Journal of Hazardous Materials*, 170(1), 210-218.
- Sugimoto, N., Shimizu, A., Matsui, I., & Nishikawa, M. (2016). A method for estimating the fraction of mineral dust in particulate matter using PM2.5-to-PM10 ratios. *Particuology*, 28, 114-120.

- Sullivan, A. P., & Weber, R. J. (2006). Chemical characterization of the ambient organic aerosol soluble in water: 1. Isolation of hydrophobic and hydrophilic fractions with a XAD-8 resin. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111(D5).
- Sullivan, A. P., Weber, R. J., Clements, A. L., Turner, J. R., Bae, M. S., & Schauer, J. J. (2004). A method for on-line measurement of water-soluble organic carbon in ambient aerosol particles: Results from an urban site. *Geophysical Research Letters*, 31, L13105.
- Sun, Y., Zhuang, G., Tang, A. A., Wang, Y., & An, Z. (2006). Chemical characteristics of PM_{2.5} and PM₁₀ in haze-fog episodes in Beijing. *Environmental Science & Technology*, 40(10), 3148-3155.
- Sun, Y. L., Wang, Z. F., Du, W., Zhang, Q., Wang, Q. Q., Fu, P. Q., Pan, X. L., Li, J., Jayne, J., & Worsnop, D. R. (2015). Long-term real-time measurements of aerosol particle composition in Beijing, China: seasonal variations, meteorological effects, and source analysis. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(17), 10149-10165.
- Surawski, N. C., Miljevic, B., Roberts, B. A., Modini, R. L., Situ, R., Brown, R. J., Bottle, S. E., & Ristovski, Z. D. (2010). Particle Emissions, Volatility, and Toxicity from an Ethanol Fumigated Compression Ignition Engine. *Environmental Science & Technology*, 44(1), 229-235.
- Svensson, S., Olin, A. C., Larstad, M., Ljungkvist, G., & Toren, K. (2004). Determination of hydrogen peroxide in exhaled breath condensate by flow injection analysis with fluorescence detection. *Journal of Chromatography. B, Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 809(2), 199-203.
- Szidat, S., Ruff, M., Perron, N., Wacker, L., Synal, H. A., Hallquist, M., Shannigrahi, A. S., Yttri, K. E., Dye, C., & Simpson, D. (2009). Fossil and non-fossil sources of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in Göteborg, Sweden. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(5), 1521-1535.
- Szigeti, T., Óvári, M., Dunster, C., Kelly, F. J., Lucarelli, F., & Zárny, G. (2015). Changes in chemical composition and oxidative potential of urban PM_{2.5} between 2010 and 2013 in Hungary. *Science of the Total Environment*, 518-519, 534-544.
- Tasić, V., Kovacevic, R., Maluckov, B., Apostolovski – Trujić, T., Matić, B., Cocić, M., & Šteharnek, M. (2017). The Content of As and Heavy Metals in TSP and PM₁₀ Near Copper Smelter in Bor, Serbia. *Water Air and Soil Pollution*, 228(230), 1-14.
- Taylor, S. R., & McLennan, S. M. (1995). The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics*, 33(2), 241-265.
- Terzi, E., Argyropoulos, G., Bougatioti, A., Mihalopoulos, N., Nikolaou, K., & Samara, C. (2010). Chemical composition and mass closure of ambient PM₁₀ at urban sites. *Atmospheric Environment*, 44(18), 2231-2239.
- Timonen, H. J., Saarikoski, S. K., Aurela, M. A., Saarnio, K. M., & Hillamo, R. E. J. (2008). Water-soluble organic carbon in urban aerosol: Concentrations, size distributions and contribution to particulate matter [Article]. *Boreal Environment Research*, 13(4), 335-346.
- Traversi, D., Alessandria, L., Schilirò, T., & Gilli, G. (2011). Size-fractionated PM₁₀ monitoring in relation to the contribution of endotoxins in different polluted areas. *Atmospheric Environment*, 45(21), 3515-3521.

- Turpin, B. J., Cary, R. A., & Huntzicker, J. J. (1990). An In Situ, Time-Resolved Analyzer for Aerosol Organic and Elemental Carbon. *Aerosol Science and Technology*, 12(1), 161-171.
- Turpin, B. J., & Lim, H.-J. (2001). Species Contributions to PM_{2.5} Mass Concentrations: Revisiting Common Assumptions for Estimating Organic Mass. *Aerosol Science and Technology*, 35(1), 602-610.
- United States Environmental Protection Agency. (2004) Air Quality Criteria for Particulate Matter, (Volume I, pp. 1-900)
- Valavanidis, A., Fiotakis, K., & Vlachogianni, T. (2008). Airborne particulate matter and human health: toxicological assessment and importance of size and composition of particles for oxidative damage and carcinogenic mechanisms. *J Environ Sci Health C Environ Carcinog Ecotoxicol Rev*, 26(4), 339-362.
- Valdés, A., Polvé, M., Muñoz, M., Toutain, J. P., & Morata, D. (2013). Geochemical features of aerosols in Santiago de Chile from time series analysis. *Environmental Earth Sciences*, 69(6), 2073-2090.
- Valko, M., Leibfritz, D., Moncol, J., Cronin, M. T., Mazur, M., & Telser, J. (2007). Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and human disease. *International Journal of Biochemistry & Cell Biology*, 39(1), 44-84.
- Valko, M., Rhodes, C. J., Moncol, J., Izakovic, M., & Mazur, M. (2006). Free radicals, metals and antioxidants in oxidative stress-induced cancer. *Chemico-Biological Interactions*, 160(1), 1-40.
- Vecchi, R., Chiari, M., D'Alessandro, A., Fermo, P., Lucarelli, F., Mazzei, F., Nava, S., Piazzalunga, A., Prati, P., Silvani, F., & Valli, G. (2008). A mass closure and PMF source apportionment study on the sub-micron sized aerosol fraction at urban sites in Italy. *Atmospheric Environment*, 42(9), 2240-2253.
- Velali, E., Papachristou, E., Pantazaki, A., Choli-Papadopoulou, T., Planou, S., Kouras, A., Manoli, E., Besis, A., Voutsas, D., & Samara, C. (2016). Redox activity and in vitro bioactivity of the water-soluble fraction of urban particulate matter in relation to particle size and chemical composition. *Environmental Pollution*, 208, 774-786.
- Venkatachari, P., & Hopke, P. K. (2008). Development and Laboratory Testing of an Automated Monitor for the Measurement of Atmospheric Particle-Bound Reactive Oxygen Species (ROS). *Aerosol Science and Technology*, 42(8), 629-635.
- Venkatachari, P., Hopke, P. K., Brune, W. H., Ren, X., Leshner, R., Mao, J., & Mitchell, M. (2007). Characterization of Wintertime Reactive Oxygen Species Concentrations in Flushing, New York. *Aerosol Science and Technology*, 41, 97-111.
- Venkatachari, P., Hopke, P. K., Grover, B. D., & Eatough, D. J. (2005). Measurement of Particle-Bound Reactive Oxygen Species in Rubidoux Aerosols [journal article]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 50(1), 49.
- Verma, V., Fang, T., Guo, H., King, L., Bates, J. T., Peltier, R. E., Edgerton, E., Russell, A. G., & Weber, R. J. (2014). Reactive oxygen species associated with water-soluble PM_{2.5} in the southeastern United States: Spatiotemporal trends and source apportionment [Article]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(23), 12915-12930.

- Verma, V., Fang, T., Xu, L., Peltier, R. E., Russell, A. G., Ng, N. L., & Weber, R. J. (2015). Organic Aerosols Associated with the Generation of Reactive Oxygen Species (ROS) by Water-Soluble PM_{2.5}. *Environmental Science & Technology*, 49(7), 4646-4656.
- Verma, V., Pakbin, P., Cheung, K. L., Cho, A. K., Schauer, J. J., Shafer, M. M., Kleinman, M. T., & Sioutas, C. (2011). Physicochemical and oxidative characteristics of semi-volatile components of quasi-ultrafine particles in an urban atmosphere. *Atmospheric Environment*, 45(4), 1025-1033.
- Verma, V., Polidori, A., Schauer, J. J., Shafer, M. M., Cassee, F. R., & Sioutas, C. (2009). Physicochemical and Toxicological Profiles of Particulate Matter in Los Angeles during the October 2007 Southern California Wildfires. *Environmental Science & Technology*, 43(3), 954-960.
- Verma, V., Rico-Martinez, R., Kotra, N., King, L., Liu, J., Snell, T. W., & Weber, R. J. (2012). Contribution of Water-Soluble and Insoluble Components and Their Hydrophobic/Hydrophilic Subfractions to the Reactive Oxygen Species-Generating Potential of Fine Ambient Aerosols. *Environmental Science & Technology*, 46(20), 11384-11392.
- Verma, V., Shafer, M. M., Schauer, J. J., & Sioutas, C. (2010). Contribution of transition metals in the reactive oxygen species activity of PM emissions from retrofitted heavy-duty vehicles. *Atmospheric Environment*, 44(39), 5165-5173.
- Viana, M., Chi, X., Maenhaut, W., Querol, X., Alastuey, A., Mikuška, P., & Večeřa, Z. (2006). Organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols during summer and winter sampling campaigns in Barcelona, Spain. *Atmospheric Environment*, 40, 2180.
- Viana, M., Maenhaut, W., Chi, X., Querol, X., & Alastuey, A. (2007). Comparative chemical mass closure of fine and coarse aerosols at two sites in south and west Europe: Implications for EU air pollution policies. *Atmospheric Environment*, 41(2), 315-326.
- Visentin, M., Pagnoni, A., Sarti, E., & Pietrogrande, M. C. (2016). Urban PM_{2.5} oxidative potential: Importance of chemical species and comparison of two spectrophotometric cell-free assays. *Environmental Pollution*, 219, 72-79.
- Vodička, P., Schwarz, J., Cusack, M., & Ždímal, V. (2015). Detailed comparison of OC/EC aerosol at an urban and a rural Czech background site during summer and winter. *Science of the Total Environment*, 518-519, 424-433.
- Vreeland, H., Weber, R., Bergin, M., Greenwald, R., Golan, R., Russell, A. G., Verma, V., & Sarnat, J. A. (2017). Oxidative potential of PM_{2.5} during Atlanta rush hour: Measurements of in-vehicle dithiothreitol (DTT) activity. *Atmospheric Environment*, 165, 169-178.
- Wang, X., Sato, T., Xing, B., Tamamura, S., & Tao, S. (2005). Source identification, size distribution and indicator screening of airborne trace metals in Kanazawa, Japan. *Journal of Aerosol Science*, 36(2), 197-210.
- Wang, X., Wang, W., Yang, L., Gao, X., Nie, W., Yu, Y., Xu, P., Zhou, Y., & Wang, Z. (2012). The secondary formation of inorganic aerosols in the droplet mode through heterogeneous aqueous reactions under haze conditions. *Atmospheric Environment*, 63, 68-76.

- Wang, Z., Li, Y., Chen, T., Zhang, D., Sun, F., Wei, Q., Dong, X., Sun, R., Huan, N., & Pan, L. (2015). Ground-level ozone in urban Beijing over a 1-year period: Temporal variations and relationship to atmospheric oxidation. *Atmospheric Research*, 164-165, 110-117.
- Weckwerth, G. (2001). Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany). *Atmospheric Environment*, 35(32), 5525-5536.
- WHO. (2006) Air quality guideline. Global update 2005. Particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide,
- Wilson, W. E., & Suh, H. H. (1997). Fine particles and coarse particles: concentration relationships relevant to epidemiologic studies. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 47(12), 1238-1249.
- World Health Organisation. (2016) International Agency for Research on Cancer, Agents Classified by the IARC Monographs., (1-125),
- Wu, D., Zhang, F., Lou, W., Li, D., & Chen, J. (2017). Chemical characterization and toxicity assessment of fine particulate matters emitted from the combustion of petrol and diesel fuels. *Science of the Total Environment*, 605-606, 172-179.
- Xiang, P., Zhou, X., Duan, J., Tan, J., He, K., Yuan, C., Ma, Y., & Zhang, Y. (2017). Chemical characteristics of water-soluble organic compounds (WSOC) in PM_{2.5} in Beijing, China: 2011–2012. *Atmospheric Research*, 183, 104-112.
- Yamasoe, M. A., Artaxo, P., Miguel, A. H., & Allen, A. G. (2000). Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of vegetation fires in the Amazon Basin: water-soluble species and trace elements. *Atmospheric Environment*, 34(10), 1641-1653.
- Yang, H., Yu, J. Z., Ho, S. H. H., Xu, J., Wu, W. S., Wan, C. H., Wang, X., Wang, X., & Wang, L. (2005). The chemical composition of inorganic and carbonaceous materials in PM_{2.5} in Nanjing, China. *Atmospheric Environment*, 39, 3735.
- Yu, L., Wang, G., Zhang, R., Zhang, L., Song, Y., Wu, B., Li, X., An, K., & Chu, J. (2013). Characterization and Source Apportionment of PM_{2.5} in an Urban Environment in Beijing. *Aerosol and Air Quality Research*, 13(2), 574-583.
- Yue, D. L., Hu, M., Wu, Z. J., Guo, S., Wen, M. T., Nowak, A., Wehner, B., Wiedensohler, A., Takegawa, N., Kondo, Y., Wang, X. S., Li, Y. P., Zeng, L. M., & Zhang, Y. H. (2010). Variation of particle number size distributions and chemical compositions at the urban and downwind regional sites in the Pearl River Delta during summertime pollution episodes. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(19), 9431-9439.
- Zhang, L., Huang, Y., Liu, Y., Yang, F., Lan, G., Fu, C., & Wang, J. (2015). Characteristics of Carbonaceous Species in PM_{2.5} in Wanzhou in the Hinterland of the Three Gorges Reservoir of Northeast Chongqing, China. *Atmosphere*, 6(4), 534.
- Zhang, R., Suh, I., Zhao, J., Zhang, D., Fortner, E. C., Tie, X., Molina, L. T., & Molina, M. J. (2004). Atmospheric new particle formation enhanced by organic acids. *Science*, 304(5676), 1487-1490.
- Zhang, X., Liu, Z., Hecobian, A., Zheng, M., Frank, N. H., Edgerton, E. S., & Weber, R. J. (2012). Spatial and seasonal variations of fine particle water-soluble organic carbon (WSOC) over

the southeastern United States: implications for secondary organic aerosol formation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(14), 6593-6607.

Zhang, Y., Schauer, J. J., Shafer, M. M., Hannigan, M. P., & Dutton, S. J. (2008). Source Apportionment of in Vitro Reactive Oxygen Species Bioassay Activity from Atmospheric Particulate Matter. *Environmental Science & Technology*, 42(19), 7502-7509.

Zhao, J., & Hopke, P. K. (2012). Concentration of Reactive Oxygen Species (ROS) in Mainstream and Sidestream Cigarette Smoke. *Aerosol Science and Technology*, 46(2), 191-197.

Zhao, X. J., Zhao, P. S., Xu, J., Meng, W., Pu, W. W., Dong, F., He, D., & Shi, Q. F. (2013). Analysis of a winter regional haze event and its formation mechanism in the North China Plain. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(11), 5685-5696.

Zhu, C.-S., Chen, C.-C., Cao, J.-J., Tsai, C.-J., Chou, C. C. K., Liu, S.-C., & Roam, G.-D. (2010). Characterization of carbon fractions for atmospheric fine particles and nanoparticles in a highway tunnel. *Atmospheric Environment*, 44(23), 2668-2673.

7. PRILOG

Biografski podaci

Maja (Vladimir) Jovanović rođena je u Beogradu, 14. novembra 1986. godine. Hemijski fakultet, Univerziteta u Beogradu, upisala je školske 2005/06. godine, a diplomirala 2011. godine. Školske 2011/12. godine upisala je master studije na Hemijskom fakultetu, koje je završila 2012. godine sa prosečnom ocenom 9.75 i ocenom 10 na master radu. Doktorske studije na Hemijskom fakultetu upisala je školske 2012/13. godine. Od decembra 2016. je zaposlena kao istraživač pripravnik u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“, Univerziteta u Beogradu. Od aprila 2017. godine do danas radi kao istraživač saradnik na istom institutu, u Laboratoriji za fizičku hemiju. Do sada je objavila sedam naučnih radova u međunarodnim časopisima, kao i dva saopštenja štampana u celini i dva saopštenja štampana u izvodu na međunarodnim skupovima. Iz doktorske disertacije proistekla su dva rada koja su objavljena u časopisima kategorije M21, jedno saopštenje štampano u celini i jedno saopštenje štampano u izvodu na međunarodnom skupu.

Naučni radovi u kojima su publikovani rezultati iz doktorske disertacije

Radovi u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21)

Jovanović M., Savić J., Kovačević R., Tasić V., Todorović Ž., Stevanović S., Manojlović D., Jovašević-Stojanović M. (2019). Comparison of fine particulate matter level, chemical content and oxidative potential derived from two dissimilar urban environments. *Science of the Total Environment*, 708: 135209. (M21, IF2018=5,589, Environmental Sciences 27/251) <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135209>

Jovanović, M.V., Savić, J.Z., Salimi, F., Stevanović, S., Brown, R.A., Jovasević-Stojanović, M., Manojlović, D., Bartonova, A., Bottle, S., Ristovski, Z.D. (2019). Measurements of Oxidative Potential of Particulate Matter at Belgrade Tunnel; Comparison of BPEAnit, DTT and DCFH Assays. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(24): 4906. (M21, IF2018=2,468, Public, Environmental & Occupational Health 82/276) <https://doi.org/10.3390/ijerph16244906>

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini (M33)

Jovanović M., Jovašević-Stojanović M., Ristovski Z.D., Topalović D., Davidović M., Savić J., Stevanović S. (2017). Preliminary characterization of carbonaceous aerosols collected close to a busy tunnel in Belgrade. Proceedings from the 6th WeBIOPATR Workshop & Conference, Belgrade, 06-08.09.2017., pp. 140, ISBN 978-86-7306-152-8.

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M34)

Jovanović M., Savić J., Kovačević R., Tasić V., Todorović Ž., Jovašević-Stojanović M. (2019). Identification of the sources of fine particles collected in an urban-industrial site in Bor, Serbia. Abstracts of Keynote Invited Lectures and Contributed Papers from the Seventh International WeBIOPATR Workshop & Conference, Particulate Matter: Research and Management, Belgrade, 01-03.10.2019., pp. 83, ISBN 978-86-83069-56-9.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Маја Јовановић

Број индекса ДХ 45/2012

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом **„Хемијски састав и оксидативни потенцијал респирабилних честица у урбаној средини и у индустријском окружењу“**

резултат сопственог истраживачког рада;

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

да су резултати коректно наведени и

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

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о коришћењу

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

„Хемијски састав и оксидативни потенцијал респирабилних честица у урбаној средини и у индустријском окружењу“

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство (CC BY)

2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)

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

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

5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)

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

Потпис аутора

У Београду, _____
