

UNIVERZITET U NOVOM SADU
FAKULTET TEHNIČKIH NAUKA



Jelena Radonić

ATMOSFERSKI TRANSPORT I
MODELOVANJE RASPODELE
IZMEĐU ČVRSTE I GASOVITE FAZE
POLICIKLIČNIH AROMATIČNIH UGLJOVODONIKA

Doktorska disertacija

Novi Sad, 2009.

ZAHVALJUJEM SE MOM MENTORU, PROFESORICI DR MIRJANI VOJINOVIĆ MILORADOV, KOJA MI JE, SVOJIM ZNANJEM, ISKUSTVOM I NESVAKIDAŠNIM ENTUZIJAZMOM, PRUŽILA IZUZETNU POMOĆ PRILIKOM IZRADE DOKTORSKE DISERTACIJE.

VELIKU ZAHVALNOST DUGUJEM KOLEGINICI MR MAJI TURK SEKULIĆ NA KREATIVNIM IDEJAMA I BROJNIM KORISNIM SUGESTIJAMA U TOKU PISANJA RADA.

KOLEGA ZVONKO RAKARIĆ MI JE SVESRDNO POMOGAO PRILIKOM KOREKCIJE TEORNSKIH MODELA ATMOSFERSKE DISTRIBUCIJE, I JA MU SE, OVOM PRILIKOM, NA TOME ZAHVALJUJEM.

NA TEHNIČKOJ POMOĆI TOKOM PISANJA RADA ŽELIM DA SE ZAHVALIM KOLEGAMA ZORANU, SRĐANU, DUŠANU, MAJI I MILENI.

POSEBNO SE ZAHVALJUJEM SVOJIM RODITELJIMA I SUPRUGU, ČIJA ME LJUBAV, PODRŠKA I RAZUMEVANJE PRATE VEĆ GODINAMA.

MARKU

UNIVERZITET U NOVOM SADU
FAKULTET TEHNIČKIH NAUKA
KLJUČNA DOKUMENTACIONA INFORMACIJA

Redni broj:
RDB

Identifikacioni broj:
IBR

Tip dokumentacije: Monografska dokumentacija
TD

Tip zapisa: Tekstualni štampani materijal
TZ

Vrsta rada: Doktorska disertacija
VR

Autor: mr Jelena Radonić
AU

Mentor: dr Mirjana Vojinović Miloradov, prof.
MN emeritus

Naslov rada: Atmosferski transport i modelovanje
NR raspodele između čvrste i gasovite faze
policikličnih aromatičnih ugljovodonika
Srpski (latinica)

Jezik (i pismo) publikacije: JP

Jezik izvoda: srpski / engleski
JI

Zemlja publikovanja: Srbija
ZP

Uže geografsko područje: Vojvodina
UGP

Godina: 2009.
GO

Izdavač: Autorski reprint
IZ

Mesto i adresa: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 6
MA

Fizički opis rada: Poglavlja 11/ Stranica 164/ Slika 14/
FO Grafikona 49/ Tabela 26/ Referenci 116/
Priloga 8

Naučna oblast: Tehničke nauke
NO

Naučna disciplina:

ND

Ključne reči:

KR

Inženjerstvo zaštite životne sredine

Policiklični aromatični ugljovodonici, raspodela između čvrste i gasovite faze, atmosferski transport, metoda aktivnog uzorkovanja vazduha

Univerzalna decimalna klasifikacija:

UDK

Čuva se:

ČU

Važna napomena:

VN

Izvod:

IZ

Biblioteka Fakulteta tehničkih nauka, Novi Sad

Nema

Sprovedeno istraživanje u okviru disertacije obuhvata procenu distribucije 16 EPA primarnih policikličnih aromatičnih ugljovodonika između gasovite i čvrste faze u atmosferi, na selektovanim lokalitetima urbanog, industrijskog i ruralnog područja na teritoriji Zapadnog Balkana. Rezultati eksperimentalnog određivanja predstavljali su osnovu za evaluaciju reprezentativnih modela rasprostiranja poluisparljivih organskih jedinjenja kroz površinski atmosferski sloj i raspodele gas/suspendovane čestice, čime je dat uvid u mehanizme koji dominiraju atmosferskom distribucijom policikličnih aromatičnih ugljovodonika. Metodom dijagnostičkih odnosa realizovana je kvalitativna karakterizacija izvora emisije PAH u atmosferu. Korekcijom postojećih empirijskih i teorijskih izraza koji opisuju gas/čestičnu particiju PAH, razvijen je matematički model raspodele policikličnih aromatičnih ugljovodonika u ambijentalnom vazduhu.

Datum prihvatanja teze od strane NN

veća:

DP

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije:
KO

Predsednik: dr Dušan Gvozdenac, redovni profesor, Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad

Član (mentor): dr Mirjana Vojinović Miloradov, profesor emeritus, Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad

Član: dr Radmila Marinković Nedučin, redovni profesor, Tehnološki fakultet, Novi Sad

Član: dr Radmila Kovačević, redovni profesor, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad

Član: dr Slobodan Sokolović, redovni profesor, Tehnološki fakultet, Novi Sad

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF TECHNICAL SCIENCES
KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number:
ANO
Identification number:
INO
Document type: Monograph documentation
DT
Type of record: Textual printed material
TR
Contents code: PhD Thesis
CC
Author: Jelena Radonić, MSc
AU
Mentor: dr Mirjana Vojinović Miloradov, professor
emeritus
MN
Title: Atmospheric transport and modelling of
TL gas-particle partitioning of polycyclic
aromatic hydrocarbons
Language of text: Serbian (Latin)
LT
Language of abstract: Serbian / English
LA
Country of publication: Serbia
CP
Locality of publication: Vojvodina
LP
Publication year: 2009
PY
Publisher: Author's reprint
PU
Publication place: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 6
PP
Physical description: Chapters 11/ Pages 164/ Pictures 14/
PD Figures 49/ Tables 26/ Literatures and
sources 116/ Supplements 8
Scientific field: Technical sciences
SF

Scientific discipline:

SD

Key words:

KW

Universal decimal classification:

UDC

Holding data:

HD

Note:

N

Abstract:

AB

Environmental engineering

Polycyclic aromatic hydrocarbons, Gas-particle partitioning, Atmospheric transport, Active air sampling method

The library of the Faculty of Technical Sciences, Novi Sad

None

Gas-particle distribution of 16 EPA primary polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere at the selected sampling sites in urban, industrial and rural area of the Western Balkan countries has been analyzed within the doctoral dissertation. On the basis of obtained experimental data, representative models of transport through surface atmospheric layer and gas-particle partitioning of the semivolatile organic compounds have been evaluated, giving the overview on mechanisms which govern atmospheric distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons. Using the method of diagnostic ratio, qualitative characterization of emission sources of PAHs in the atmosphere has been realized. Through correction of actual empirical and theoretical expressions, explaining gas-particle partitioning of PAHs, mathematical model of distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air has been developed.

Accepted by the Scientific Board on:

ASB

Defended:

DE

Thesis Defend Board:

DB

President: dr Dušan Gvozdenac, full professor, Faculty of Technical Sciences, Novi Sad

Member (mentor): dr Mirjana Vojinović Miloradov, professor emeritus, Faculty of

Technical Sciences, Novi Sad

Member: dr Radmila Marinković Nedučin,
full professor, Faculty of Technology, Novi
Sad

Member: dr Radmila Kovačević, full
professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Member: dr Slobodan Sokolović, full
professor, Faculty of Technology, Novi Sad

SADRŽAJ:

1.	UVOD.....	1
I	TEORIJSKI DEO.....	5
2.	PROCESI U ATMOSFERI.....	7
2.1.	Hemijska degradacija organskih jedinjenja u atmosferi.....	9
2.2.	Atmosferska depozicija organskih jedinjenja u atmosferi.....	12
2.2.1.	Suva depozicija.....	12
2.2.2.	Vlažna depozicija.....	12
2.3.	Procena vremena boravka supstanci u atmosferi.....	14
3.	ATMOSFERSKI AEROSOL. IZVORI I KARAKTERISTIKE.....	17
4.	POLICIKLIČNI AROMATIČNI UGLJOVODONICI.....	23
4.1.	Procesi formiranja i poreklo policikličnih aromatičnih ugljovodonika.....	27
4.2.	Osnovne fizičko-hemijske karakteristike.....	30
4.3.	Perzistencija i hemijska transformacija policikličnih aromatičnih ugljovodonika.....	37
4.4.	Raspodela policikličnih aromatičnih ugljovodonici u atmosferi.....	37
4.5.	Toksičnost i kancerogenost policikličnih aromatičnih ugljovodonika.....	39
5.	MODELOVANJE RASPODELE PAH U ATMOSFERI.....	41
5.1.	Kvantifikacija raspodele između gasovite i čestične faze u atmosferi.....	44
5.2.	Jung-Pankov (Junge-Pankow) adsorpcioni model (1970. i 1987. godina).....	46
5.3.	Pankov (Pankow) apsorpcioni model (1994. godina).....	49
5.4.	K_{OA} apsorpcioni model (1997-1998. godina).....	50

5.5.	Dahs-Ajsenrajh (Dachs-Eisenreich) dualni model (2000. godina).....	53
5.6.	Ekperimentalni modeli raspodele.....	56
II	EKSPERIMENTALNI DEO.....	59
6.	MATERIJAL I METODE.....	61
6.1.	Lokacije uzorkovanja i opis mernih mesta.....	63
6.2.	Metoda uzorkovanja.....	68
6.3.	Konfiguracija uzorkivača ambijentalnog vazduha.....	69
6.4.	Priprema modula za uzorkovanje.....	71
6.5.	Analiza uzoraka.....	71
6.6.	Potvrda kvaliteta/kontrola kvaliteta.....	72
6.7.	Određivanje masene koncentracija analita u ambijentalnom vazduhu.....	72
6.8.	Analiza eksperimentalnih podataka.....	73
6.8.1.	Metoda dijagnostičkih odnosa.....	74
7.	REZULTATI I DISKUSIJA.....	77
7.1.	Raspodela PAH između gasovite faze i atmosferskih čestica.....	79
7.1.1.	Atmosferski nivoi PAH u gasovitoj i čestičnoj fazi atmosfere...	79
7.1.2.	Poređenje eksperimentalno dobijenih udela PAH u čestičnoj fazi sa literaturnim podacima.....	92
7.1.3.	Faktori koji utiču na raspodelu između gasovite i čestične faze u atmosferi.....	92
7.2.	Testiranje postojećih modela raspodele supstanci između gasovite i čestične faze.....	97
7.2.1.	Ekperimentalni modeli raspodele.....	98
7.2.1.1.	Korelacija $\log K_p - \log p_L^0$	98
7.2.1.2.	Korelacija $\log K_p - \log K_{OA}$	102

7.2.1.3.	Poređenje literaturnih vrednosti koeficijenta linearne regresije sa koeficijentima linearne regresije dobijenim u istraživanju.....	105
7.2.2.	Teorijski modeli raspodele.....	108
7.2.2.1.	Jung-Pankov adsorpcioni model.....	108
7.2.2.2.	K_{OA} apsorpcioni model.....	112
7.2.2.3.	Dahs-Ajsenrajh dualni model.....	116
7.2.2.4.	Definisanje modela koji najtačnije procenjuje atmosfersku raspodelu PAH.....	121
7.3.	Određivanje dominantnih izvora emisije PAH.....	127
8.	RAZVOJ MODELA ATMOSFERSKE RASPODELE PAH.....	131
8.1.	Matematička osnova.....	133
8.2.	Korekcija Jung-Pankov adsorpcionog modela atmosferske distribucije.....	136
8.3.	Korekcija K_{OA} apsorpcionog modela atmosferske distribucije.....	139
8.4.	Korekcija Dahs-Ajsenrajh dualnog modela atmosferske distribucije.....	142
8.5.	Testiranje korigovanih modela atmosferske distribucije.....	151
9.	ZAKLJUČNA RAZMATRANJA.....	157
III	LITERATURA.....	167
IV	PRILOZI.....	179

1. UVOD

Intenzivan razvoj industrijske i privredne proizvodnje, saobraćaja i poljoprivrede, dovodi do emisije mnogih neorganskih i organskih jedinjenja u vazduh ambijenta, menjajući, na taj način, sastav atmosfere i atmosferskog depozita. Do nedavno su, zbog intenzivnog prisustva kiselih kiša, istraživanja sprovedena sa ciljem neorganske analize ambijentalnog vazduha. Tokom druge polovine dvadesetog veka, atmosfersko zagađenje organskim supstancama koje se svakodnevno koriste ili se formiraju kao nusprodukti u industrijskoj proizvodnji i procesima sagorevanja, fokusira istraživanja na detekciju i kvantifikaciju organskih polutanata u raznim medijima životne sredine.

Napon pare poluisparljivih organskih supstanci (semi volatile organic compounds - SVOC) kreće se u intervalu od 10^{-10} - 10^{-6} Pa na ambijentalnoj temperaturi. SVOC uključuju brojne prioritetne polutante različitih fizičko-hemijskih karakteristika kao što su policiklični aromatični ugljovodonici (PAH), polihlorovani dibenzodioksini (PCDD) i dibenzofurani (PCDF) i hlorovani ugljovodonici (CHC). Poluisparljive organske supstance se, najčešće, emituju u životnu sredinu tokom procesa sagorevanja (PCDD/F, PAH) ili direktnom upotrebom u poljoprivredi (CHC) i hemijskoj proizvodnji (PCB).

Dosadašnja istraživanja su pokazala da je veliki broj poluisparljivih organskih supstanci, uključujući i toksične policiklične aromatične ugljovodonike (PAH), distribuiran u svim fazama životne sredine, predstavljajući rizik po ljudsko zdravlje i stabinost ekosistema (Fernandez et al., 2002).

U suvoj atmosferi i pri ambijentalnim uslovima, poluisparljive organske supstance su, u zavisnosti od napona pare, raspodeljene između gasovite i fine čestične faze ($d < 1 \mu\text{m}$), što znatno olakšava atmosferski *long-range* transport polutanata. Raspodela poluisparljivih organskih supstanci između gasovite i čestične faze u atmosferi je ključni parametar koji, pored atmosferskog transporta, kontroliše i depoziciju polutanata na vodene površine, vegetaciju i zemljište, utiče na reaktivnost organskih jedinjenja u vazduhu ambijenta i, samim tim, na perzistenciju supstanci u životnoj sredini. SVOC akumulirane na površinu vode ili zemljišta isparavaju u atmosferu brzinom koja zavisi od isparljivosti pojedinačnih komponenti, karakteristika površine i ambijentalne temperature. Na ovaj način, (polu)isparljiva organska jedinjenja prolaze kroz nekoliko ciklusa depozicije i re-emisije tokom transporta kroz atmosferu. Na nižim temperaturama, dominantan proces je kondenzacija, tako da SVOC lako migriraju prema hladnijim regijama površine Zemlje gde nikada nisu bili korišćeni i/ili emitovani (Jakšić, 2006). Stoga je karakterizacija fenomena gas-čestične raspodele poluisparljivih organskih supstanci u atmosferi od suštinskog značaja za poznavanje sudbine SVOC u životnoj sredini.

U skladu sa definisanim zadatkom i ciljem, istraživanje sprovedeno u okviru doktorske disertacije uključuje:

- Kvantifikaciju koncentracija PAH u gasovitoj i čestičnoj fazi na urbanim lokalitetima sa saobraćajem visoke frekvencije i/ili industrijskim izvorima zagađenja;
- Karakterizaciju 16 prioritetnih policikličnih aromatičnih ugljovodonika;
- Ispitivanje odnosa koncentracija karakterističnih supstanci sa stanovišta dominantnih izvora emisije;
- Prikaz postojećih adsorpcionih, apsorpcionih i dualnih (kombinovanih) modela predikcije atmosferske raspodele PAH između gasovite i čestične faze;
- Poređenje atmosferske distribucije PAH na posmatranim lokalitetima sa reprezentativnim modelima raspodele gas-čvrsto;
- Korekciju postojećih teorijskih modela raspodele između gasovite i čestične faze u atmosferi primenom numeričkih metoda, sa ciljem adekvatne predikcije atmosferske distribucije PAH na ispitivanim lokacijama.

Veoma dugotrajna istraživanja u okviru doktorske disertacije korišćenjem savremenih, novih metoda obrade dobijenih eksperimentalnih podataka, su, po prvi put, sprovedena na odabranim lokalitetima u Srbiji i regionu Zapadnog Balkanaⁱ.

ⁱ Doktorska disertacija "Atmosferski transport i modelovanje raspodele između čvrste i gasovite faze policikličnih aromatičnih ugljovodonika" deo je istraživanja u okviru Petog okvirnog programa Evropske Unije INCO COPERNICUS - ICFP501A2PR02, "Assessment of the selected POPs (PCBs, PCDDs/Fs, OCPs) in the atmosphere and water ecosystems from the waste materials generated by warfare in former Yugoslavia, APOPSBAL", kao i delimično projekta finansiranog od strane Pokrajinskog sekretarijata za nauku i tehnološki razvoj Autonomne Pokrajine Vojvodine "Determining the Persistent Organic Pollutants in Abiotic and Biotic Matrix of Southern Backa".

I TEORINSKI
DEO

2. PROCESI U ATMOSFERI

Policiklični aromatični ugljovodonici su polutanti primarno emitovani u atmosferu, u gasovitoj fazi ili čestičnom obliku. Sudbina i ponašanje u životnoj sredini, vreme boravka, perzistencija i dugoročni prekogranični transport PAH prvenstveno su definisani složenim procesima koji se simultano odvijaju u atmosferi - fazna raspodela određena koeficijentima particije i prenosa mase unutar medija, hemijska i biološka degradacija i procesi transporta koji obuhvataju horizontalnu i vertikalnu turbulentnu difuziju, kao i procese suve i vlažne depozicije.

2.1. Hemijska degradacija organskih jedinjenja u atmosferi

Atmosfera je visoko oksidaciona sredina u kojoj se polutanti transformišu sukcesivnim koracima. Organski polutanti se, u atmosferi, ili u potpunosti oksiduju, ili konvertuju u delimično oksidovano jedinjenje koje se dalje „uklanja“ iz vazduha vlažnom i/ili suvom depozicijom na površinu zemljišta, vode i vegetacije.

Direktna fotoliza, reakcije u gasovitoj fazi i u rastvorima i heterogene reakcije imaju veoma važnu ulogu u atmosferskoj hemiji. Pogonska sila za veći deo hemijskih reakcija koje se javljaju u troposferi je formiranje hidroksil (OH^*) radikala fotolizom ozona, čime se dobija pobuđeni atom kiseonika $\text{O}(^1\text{D})$. Reakcijom pobuđenog atoma kiseonika sa vodenom parom formiraju se OH^* radikali:



gde je $h\nu$ foton talasne dužine λ .

OH^* radikali reaguju sa gotovo svim supstancama emitovanim u atmosferu (Shatalov i Gusev, 1999). U atmosferi, koncentracija hidroksil radikala varira sa lokalitetom, periodom dana, sezonom i meteorološkim uslovima.

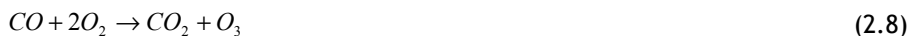
Postoje dva izvora ozona u troposferi: 1) transport iz stratosfere i 2) reakcije hidroperoksil radikala u kojima dolazi do oksidacije NO u NO_2 (na primer, oksidacija CO inicirana hidroksil radikalima koji se regenerišu reakcijom H

ⁱⁱ Singletni kiseonik nastaje termičkim ili fotohemijskim reakcijama premeštanja jednog nesparenog elektrona iz razvezujuće π^* orbitale molekula kiseonika. Postoje dva oblika singlet kiseonika: stabilniji, $\text{O}_2(^1\Delta_g)$, koji nema nesparene elektrone, i rektivniji, $\text{O}_2(^1\Sigma_g)$, koji, u razvezujućim π^* orbitalama, ima dva nesparena elektrona suprotnih spinova. Singletni atom kiseonika, $\text{O}(^1\text{D})$, je slobodan atom kiseonika koji se nalazi u specifičnom pobuđenom stanju.

atoma sa molekulom O_2 u prisustvu trećeg jedinjenja, M, neophodnog da ukloni energiju oslobođenu formiranjem veze, za kojom sledi sukcesivna, radikalna reakcija HO_2^\bullet sa NO):



Fotoliza NO_2 dovodi do formiranja ozona sledećim nizom reakcija:



Analogne reakcione šeme, u kojima dolazi do formiranja O_3 , mogu se napisati i za troposfersku fotooksidaciju metana i drugih organskih jedinjenja u prisustvu oksida azota, NO_x . Rezultati istraživanja ukazuju da je izvor 90% ozona u troposferi fotohemijska formacija (Klečka et al., 2000).

Tokom noći, dominantna grupa radikala koja inicira reakcije degradacije su nitratni, NO_3^\bullet , radikali. Nitratni radikali se formiraju reakcijom NO i NO_2 , iz prirodnih i antropogenih izvora, sa O_3 (reakcije 2.9 i 2.10) i brzo fotolizuju tokom dana. Stoga su značajnije količine NO_3^\bullet radikala prisutne samo tokom noći.

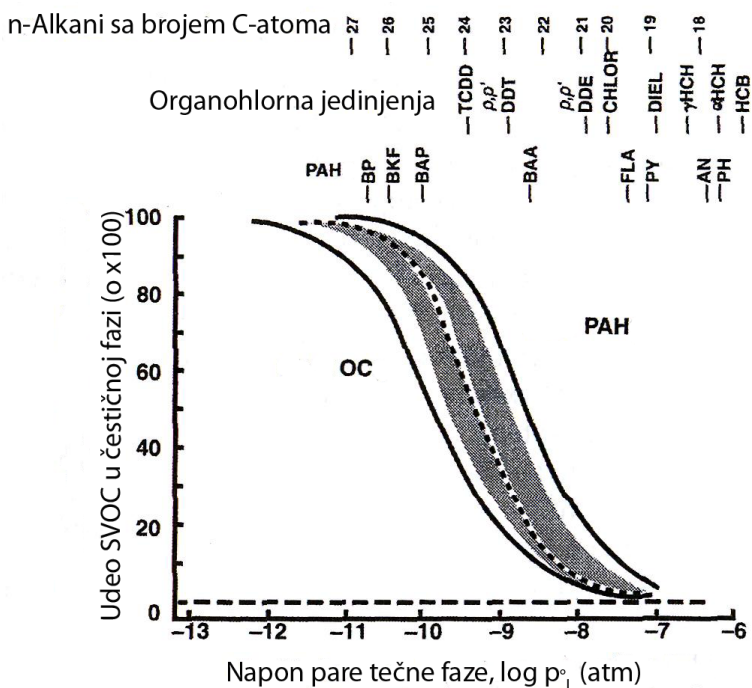


Organska jedinjenja prisutna u troposferi mogu se transformisati reakcijama fotolize, reakcijom sa OH^\bullet radikalima (primarno tokom trajanja dnevnog svetla), reakcijom sa NO_3^\bullet radikalima (tokom noći) i reakcijom sa O_3 . Sa hidrosil radikalima reaguju brojna organska jedinjenja prisutna u najnižem atmosferskom sloju, sa izuzetkom hlorofluorouglenika (chlorofluorocarbons - CFC) i ostalih zasićenih organskih jedinjenja koja ne sadrže atome vodonika. Reakcijama sa NO_3^\bullet radikalima transformišu se nezasićena organska, organosumporna i fenolna jedinjenja, kao i organska jedinjenja koja sadrže azot. Troposferski ozon u značajnoj meri reaguje samo sa nezasićenim

organskim jedinjenjima kao što su alkeni, halogenovani alkeni i alkini, i sa pojedinim organskim jedinjenjima koja sadrže azot (Klečka et al., 2000).

Brzina pri kojoj organske supstance reaguju sa fotooksidantima zavisi od prirode reaktanata i proizvoda reakcije, temperature i koncentracije fotooksidanta i posmatranog jedinjenja. Koncentracija OH^{\bullet} radikala varira sa hemijskim sastavom vazdušnih masa, periodom dana (najviša je u podne), geografskim položajem, solarnim fluksom, kao i sa vlagom ambijenta, tako da i vreme poluživota organskog jedinjenja koje reaguje sa hidroksil radikalima može značajno varirati u zavisnosti od lokacije, perioda godine i doba dana.

Mnoge SVOC su delimično ili potpuno sorbovane na čvrste čestice prisutne u atmosferi. Sorpcija polutanata na atmosferskim česticama ima značajan uticaj na reaktivnost supstanci u atmosferi, procese vlažne i suve depozicije i transportni potencijal jedinjenja. Na slici 2.1 prikazan je udeo SVOC koji nastaje na česticama u funkciji od napona pare tečnosti, odnosno napona pare pothlađene tečnosti u slučaju jedinjenja koja se nalaze u čvrstom stanju na ambijentalnoj temperaturi, za različite organske polutante i n-alkane:



Slika 2.1 Udeo SVOC na česticama u funkciji od p_L^0 za različite supstance (Klečka et al., 2000)

Proces hidrolize nema značaja za supstance prisutne u gasovitoj fazi, dok je hidroliza supstanci u kondenzovanoj fazi značajna samo za ograničen broj jedinjenja koja imaju veoma reaktivnu funkcionalnu grupu, kao što su estri, karbamati, epoksidi i organofosfati.

2.2. Atmosferska depozicija organskih jedinjenja u atmosferi

Teorijski procesi suve i vlažne depozicije su veoma složeni. Ipak, atmosferski putevi i karakteristike standardnih i nestandardnih polutanata su, kako za vlažnu, tako i za suhu depoziciju, mnogo bolje opisani za aerosole nego za gasovite supstance.

2.2.1. Suva depozicija

Suva depozicija se odvija bez precipitacije i predstavlja direktan transfer gasovitih i čestičnih aeropolutanata na površinu Zemlje.

Suva depozicija gasova se može opisati kao niz procesa: 1) turbulentna difuzija kroz površinski sloj atmosfere, 2) difuzija kroz laminarni sloj iznad površine i 3) adsorpcija, adsorpcija ili hemijska reakcija na površini. Prva dva procesna koraka zavise od karakteristika atmosfere i terena, dok je treći korak funkcija tipa površine i karakteristika supstance (reaktivnost, rastvorljivost supstance).

Suva depozicija atmosferskih čestica se odvija pod dejstvom gravitacione sile i Braunove (Brown) difuzije (Götz et al., 2008). Depozicija čestica takođe zavisi od osobina atmosfere i terena, koje imaju uticaj na prva dva koraka depozicije gasova iz atmosfere. Međutim, depozicija atmosferskih čestica je u znatnoj meri određena i veličinom čestica. Čestice većih dimenzija se deponuju pod uticajem gravitacionog taloženja i sila inercije. Veoma male čestice se talože Braunovim kretanjem u neposrednoj blizini površine. Čestice prečnika u opsegu od 0,1-1 μm se deponuju najsporije, pošto ne podležu Braunovom kretanju i nisu pod uticajem inercionih i gravitacionih sila.

Vreme poluživota ($t_{1/2}$) supstance u slučaju suve depozicije može se proceniti korišćenjem brzine depozicije, v_d , ako se pretpostavi visina, h , na kojoj je supstanca dobro izmešana:

$$t_{1/2} = 0,693 \cdot h / v_d \quad (2.11)$$

2.2.2. Vlažna depozicija

Gasovi prisutni u atmosferi se mogu ukloniti atmosferilijama, precipitacijom kišom, snegom i ledom. Vlažna depozicija gasova je funkcija rastvorljivosti u

vodi i karakteriše se Henrijevom konstantom. Pretpostavljajući dinamičku ravnotežu između gasovite faze i kapi, koncentracija posmatrane supstance u kapi kiše, c_w (u jedinicama g/m^3 vode), može se izračunati iz koncentracije u vazduhu, c_A (u jedinicama g/m^3 vazduha):

$$c_w = c_A / K_{AW} \quad (2.12)$$

gde je K_{AW} temperaturno zavisni koeficijent raspodele vazduh-voda. Opisan pristup se pokazao kao pogodan za mnoga organska jedinjenja.

Vlažna depozicija čestica se odvija procesima ispiranja, u slučaju da su čestice inkorporisane u kapljice oblaka ili imaju ulogu centara za kondenzaciju i nukleaciju u oblacima, i pranja, kada se atmosferske čestice sudaraju sa kapima kiše (Götz et al., 2008). Brzina uklanjanja čestica procesom vlažne depozicije, kao i u slučaju suve atmosferske depozicije, zavisi od veličine čestica.

Koeficijent ispiranja predstavlja brzinu ispiranja gasa ili čestice precipitacijom, izraženu u jedinicama vreme^{-1} , i funkcija je intenziteta precipitacije. Koncentracija supstance u vazduhu tada se može izraziti kao funkcija vremena:

$$c_A(t) = c_A(t=0) \exp(-St) \quad (2.13)$$

gde je S koeficijent ispiranja i t je vreme. Odnos ispiranja predstavlja odnos količine supstance u precipitatu i u ambijentalnom vazduhu, i recipročan je vrednosti koeficijenta raspodele vazduh-voda. Podrazumeva se da je između gasovite i vodene faze tokom procesa precipitacije uspostavljena ravnoteža. Odnos ispiranja (W) izražava se preko relacije:

$$W = K_{WA} = \frac{1}{K_{AW}} = \frac{c_w}{c_A} \quad (2.14)$$

Za slabo rastvorljive gasove, uklanjanje vlažnom depozicijom je veoma sporo.

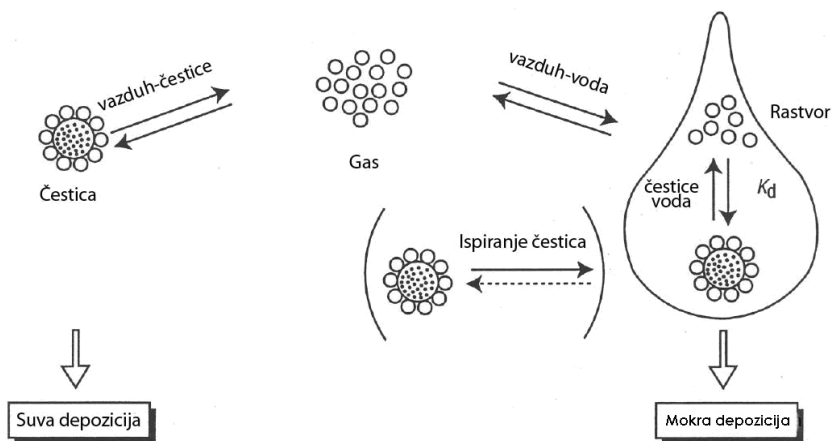
Vreme poluživota supstance u slučaju vlažne depozicije može se proceniti korišćenjem odnosa ispiranja, uz pretpostavku određene brzine precipitacije (P) i prosečne visine (h) na kojoj je supstanca homogena:

$$t_{1/2} = 0,693 \cdot h / (WP) \quad (2.15)$$

Ako se koristi brzina ispiranja, S , vreme poluživota supstance se može proceniti pretpostavljajući vreme trajanja kišne padavine, f_r :

$$t_{1/2} = 0,693 / (Sf_r) \quad (2.16)$$

Na slici 2.2 je dat šematski prikaz opisanih procesa suve i vlažne atmosfereke depozicije:



Slika 2.2 Osnovni procesi atmosfereke depozicije (Holoubek i Klanova, 2008)

2.3. Procena vremena boravka supstanci u atmosferi

Za supstancu koja se emitovala u atmosferu ili se formirala hemijskom reakcijom, i koja je uklonjena iz atmosfere hemijskom reakcijom ili procesom suve i/ili vlažne depozicije, bilans mase u atmosferi iznosi:

$$\frac{dM}{dt} = P - R \quad (2.17)$$

Gde je:

- P - brzina generisanja supstance u atmosferi (jedinice: masa/vreme)
- R - brzina generisanja supstance iz atmosfere (jedinice: masa/vreme)
- M - masa supstance u atmosferi
- t - vreme

U stacionarnom stanju, brzina generisanja i uklanjanja supstance su jednake, a masa supstance je konstantna:

$$P = R, \quad \frac{dM}{dt} = 0 \Rightarrow M = const \quad (2.18)$$

Vreme boravka (t_r) supstance u atmosferi se definiše na sledeći način:

$$t_r = \frac{M}{P} = \frac{M}{R} \quad (2.19)$$

Često korišćeni izrazi za t_r su i vreme života i vreme zadržavanja. U vazduhu ambijenta, neki molekuli posmatrane supstance će provesti više, a neki manje vremena. Vreme boravka predstavlja srednje vreme koje supstanca provodi u atmosferi.

Brzina uklanjanja supstance iz atmosfere se izražava kao suma brzina prvog reda za hemijsku reakciju, suhu i vlažnu depoziciju:

$$R = k_c M + k_d M + k_w M \quad (2.20)$$

gde su k_c , k_d i k_w koeficijenti brzine prvog reda (jedinice: vreme⁻¹) za hemijsku degradaciju, suhu i vlažnu depoziciju, respektivno. Tada je vreme boravka supstance u atmosferi definisano relacijom:

$$t_r = \frac{M}{k_c M + k_d M + k_w M} = \frac{1}{k_c + k_d + k_w} \quad (2.21)$$

Vreme boravka se može definisati i za svaki pojedinačan proces uklanjanja posebno:

$$t_{rc} = \frac{1}{k_c} \quad t_{rd} = \frac{1}{k_d} \quad t_{rw} = \frac{1}{k_w} \quad (2.22)$$

gde su t_{rc} , t_{rd} i t_{rw} vremena boravka supstance za hemijsku reakciju, suhu i vlažnu depoziciju, respektivno. Ukupno vreme boravka se definiše i kao funkcija vremena boravka supstance za pojedinačne procese:

$$t_r = \frac{1}{\frac{1}{t_{rc}} + \frac{1}{t_{rd}} + \frac{1}{t_{rw}}} \quad (2.23)$$

Treba istaći, da se vreme boravka razlikuje od vremena poluživota supstance. Vreme poluživota odgovara vremenu potrebnom da se koncentracija supstance smanji na polovinu inicijalne vrednosti, u odsustvu ostalih procesa produkcije i uklanjanja supstance. Vreme poluživota supstance za reakciju prvog reda iznosi:

$$t_{1/2} = 0,693 / k_c \quad (2.24)$$

Vreme poluživota se analogno definiše i za procese suve i vlažne depozicije. Ukupno vreme poluživota za sve atmosferske procese uklanjanja iznosi:

$$t_{1/2} = 0,693t_r \quad (2.25)$$

Ako je supstanca raspodeljena između gasovite i čestične faze, ukupno vreme poluživota se računa korišćenjem izraza:

$$t_{1/2} = \frac{1}{\frac{1-\phi}{t_{1/2,g}} + \frac{\phi}{t_{1/2,p}}} \quad (2.26)$$

gde je ϕ maseni udeo supstance u čestičnoj fazi, $t_{1/2,g}$ vreme poluživota supstance u gasovitoj fazi i $t_{1/2,p}$ vreme poluživota supstance u čestičnoj fazi.

3. ATMOSFERSKI AEROSOL. IZVORI I KARAKTERISTIKE

Atmosferski aerosol su fine, mikro/nanometarske suspendovane čestice u vazduhu koje mogu biti u tečnoj ili čvrstoj fazi, ili kao smeša dve faze. Tokom proteklih nekoliko decenija, proučavanje suprafinskih čestica u atmosferi postalo je sve češće na globalnom i regionalnom nivou, zbog uticaja prisustva aerosola na kvalitet vazduha u gradovima, ljudsko zdravlje, posebno respiratorni i kardiovaskularni sistem, kao i na smanjenje vidljivosti u urbanim oblastima (Xia, 2006).

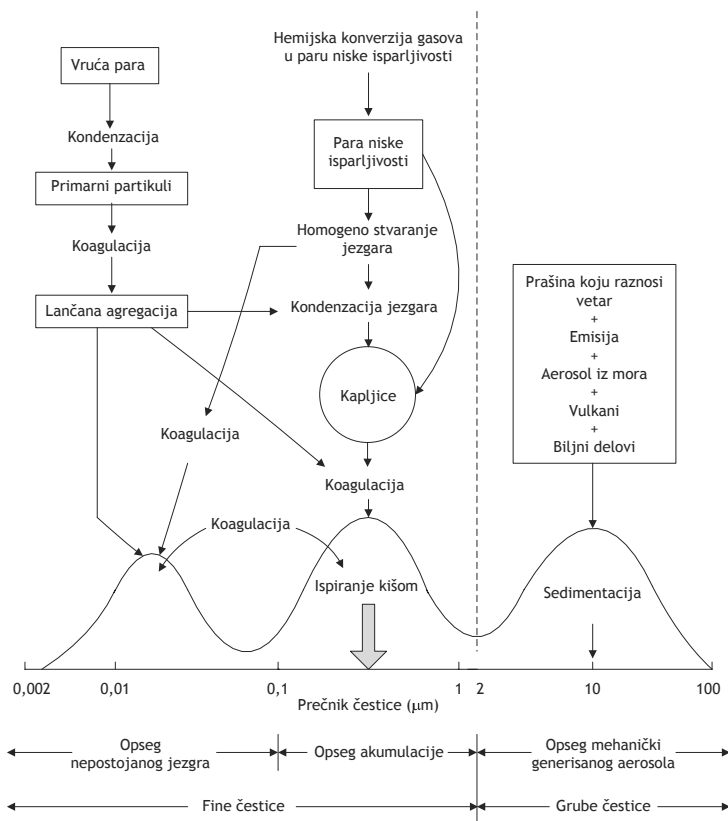
Sudbina i ponašanje supstanci u životnoj sredini zavise od fizičko-hemijskih karakteristika same supstance i sredine u kojoj se posmatrana supstanca nalazi. Atmosfera sadrži znatnu količinu aerosola, od kapljica magle ili oblaka, do čestica prašine sa zemljišta i dima od sagorevanja, koje u velikoj meri utiču na sudbinu i ponašanje pojedinih supstanci u životnoj sredini. Čestice u atmosferi mogu imati različite fizičke i hemijske karakteristike kao što su veličina, koncentracija, hemijski sastav, higroskopija, gustina, morfologija, električne i optičke karakteristike; iako je uočena značajna varijabilnost u veličini čestica, njihov prečnik, u najvećem broju slučajeva, iznosi nekoliko μm .

Na osnovu klasifikacije po Vitbiju (Whitby i Sverdrup, 1980), veličinska raspodela aerosola može se posmatrati kao adicija tri modula (slika 3.1). Fine čestice se emituju sagorevanjem i formiraju ultrafine i akumulativne čestice. Ultrafine čestice prečnika, D_p , ispod $0,1 \mu\text{m}$ nastaju u atmosferi homogenom nukleacijom ili koagulacijom manjih čestica, dok se akumulativne čestice ($0,1 < D_p < 2,0 \mu\text{m}$) formiraju kondenzacijom na manjim česticama. Krupne čestice, veće od $2 \mu\text{m}$, nastaju mehaničkim putem, odvajanjem sa većih čvrstih i tečnih površina.

Koncentracija aerosola se, najčešće, izražava u $\mu\text{g}/\text{m}^3$. U ruralnim predelima, koncentracija najčešće ne prelazi vrednost od $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, dok u zagađenim urbanim sredinama koncentracija aerosola iznosi oko $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Mackay, 2001).

Atmosferski aerosol potiče, kako od prirodnih izvora, kao što su „morska prašina“, čestice zemljišta emitovane u atmosferu dejstvom vetra, prekogranični transport prašine iz Sahare, vulkanske i biogene emisije, tako i od antropogenih aktivnosti, kao što su sagorevanje fosilnih goriva u industriji, saobraćaju i domaćinstvima. U zavisnosti od načina emisije iz navedenih izvora, aerosol je klasifikovan na primarni i sekundaran - primarni aerosol se emituje direktno u atmosferu, dok se sekundarni aerosol formira kondenzacijom, praćenom koagulacijom, kao rezultat oksidacije ugljovodonika u atmosferi do manje isparljivih jedinjenja. U vazduhu sa dominantnom emisijom primarnog aerosola, prisutna je značajna količina ultrafinskih čestica, dok će u vazduhu koji sačinjava sekundarni aerosol dominirati akumulativne čestice obložene tečnim organskim i neorganskim filmom.

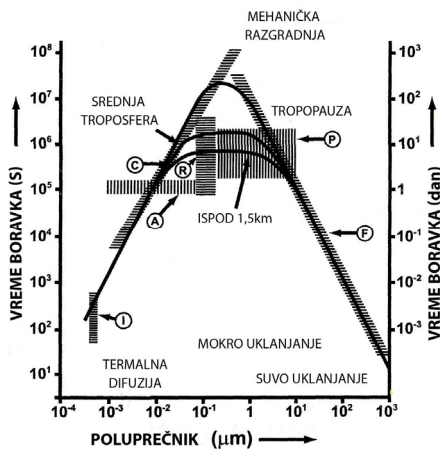
Vreme boravka aerosola u atmosferi u znatnoj meri zavisi od dimenzije čestica, kao što je prikazano na slici 3.2. Čestice čiji se poluprečnik kreće od 0,05-3 μm imaju vreme zadržavanja u troposferi duže od jedne nedelje, što odgovara prenosu čestica od nekoliko hiljada km, kako je i utvrđeno u slučaju transporta prašine iz Sahare i radioaktivnih padavina uzrokovanih akcidentom u Černobilu. Sa porastom prečnika, čestice se brže talože, dok se manje čestice takođe brzo uklanjaju iz atmosfere Braunovom difuzijom i podležu koagulaciji, što vodi ka rastu čestica (Klečka et al., 2000).



Slika 3.1 Prikaz raspodele aerosola prema veličini (Whitby i Sverdrup, 1980)

Najveći udeo atmosferskog aerosola čini NaCl iz kapljica mora i okeana. sumporna i azotna kiselina koje se formiraju iz gasovite faze fotooksidacijom dimetilsulfida (koji, takođe, potiče iz mora i okeana) i SO_2 i NO_x poreklom iz antropogenih izvora. Sumporna kiselina ima nizak napon pare i kondenzuje u atmosferi, dok se nitratna kiselina kondenzuje kada se neutrališe sa amonijakom. Odvijanjem opisanih procesa formiraju se kondenzaciona jezgra,

što dovodi do akumulacionog moda aerosola kada nastaju ultrafine i fine čestice. Sledeći važan izvor neorganskog aerosola je zemljište, dok je oko 10% atmosferskog mineralnog aerosola antropogenog porekla. Čestice emitovane iz postrojenja za proizvodnju električne energije, izduvnih gasova motornih vozila i usled grejanja domaćinstava su dominantan aerosol u industrijskim zonama.

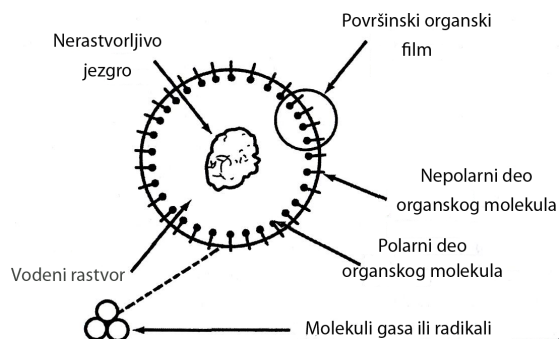


Slika 3.2 Vreme boravka aerosola u atmosferi u zavisnosti od veličine čestica (Jaenicke, 1987, u Klečka et al., 2000)

Čađ koju emituju dizel motori i sagorevanje fosilnih goriva za potrebe grejanja domaćinstava je izvor primarnog organskog elementarnog ugljenika u aerosoli. Elementarni ugljenik (EC) ima hemijsku strukturu sličnu nečistom grafitu i emituje se tokom procesa sagorevanja kao primarna čestica. Oksidacioni procesi u gasovitoj fazi prevode reaktivne ugljovodonike (terpene i aromatična jedinjenja) u poluisparljiva organska jedinjenja, koja se tada vezuju za čestice aerosola, prvenstveno u urbanim oblastima gde dominiraju pomenuti izvori emisije.

Šematski prikaz čestice atmosferskog aerosola prikazan je na slici 3.3. Nerastvorljivo jezgro, na primer čestica prašine ili leteći pepeo, je uronjeno u rastvor elektrolita koji je okružen organskim slojem. Polarni supstituenti molekula prisutnih u organskom sloju su usmereni prema rastvoru elektrolita i na taj način se hidrofilne karakteristike aerosola konvertuju u hidrofobne. Molekuli gasa (O_3) ili $\text{HO}_2^\bullet/\text{RO}_2^\bullet$, OH^\bullet i NO_3^\bullet radikali će se sudarati sa česticama aerosola i mogu ili reagovati sa organskim slojem ili penetrirati u česticu i tako dovesti do degradacije i delimične oksidacije poluisparljivih ili rastvorenih organskih jedinjenja i perzistentnih organskih polutanata u česticama, kao što su PAH, dioksini/furani, kisela/fenolna jedinjenja, plastifikatori, pesticidi i druge industrijske hemikalije. Opisani procesi oksidacije delimično neutrališu

hidrofobne karakteristike čađi i ostalih organskih čestica i, na taj način, manjaju reaktivnost perzistentnih organskih polutanata.



Slika 3.3 Šematski prikaz čestice atmosferskog aerosola (Weschler i Graedel, 1982, u Klečka et al., 2000)

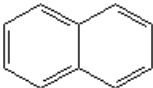
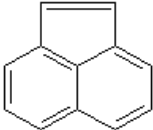
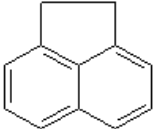
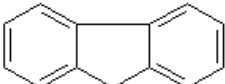
Poslednjih godina su, usled urbanizacije mnogih zemalja i velikog broja vozila, kao i izvora sagorevanja, dominantni antropogeni izvori aerosola koji emituju čestice dinamičkog prečnika ispod $2,5 \mu\text{m}$, tako da je u centar interesovanja i ekstenzivnih istraživanja stavljena čvrsta čestična faza $\text{PM}_{2,5}$ zbog ozbiljnih rizika po ljudsko zdravlje. Čestice čiji je dinamički prečnik $2,5 \mu\text{m}$ ili manji mogu direktno penetrirati u pluća, što ih čini izuzetno opasnim. Zbog zaštite ljudskog zdravlja, standardi kvaliteta vazduha širom sveta propisuju dozvoljene koncentracije za $\text{PM}_{2,5}$ i PM_{10} , čestice čiji aerodinamički prečnik iznosi do $10 \mu\text{m}$ (Lazaridis et al., 1999).

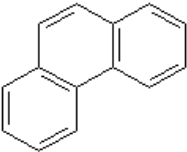
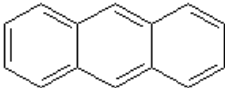
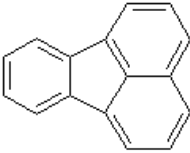
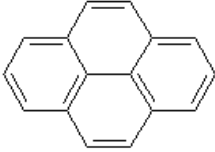
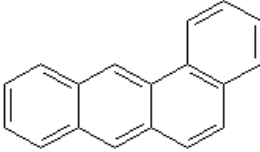
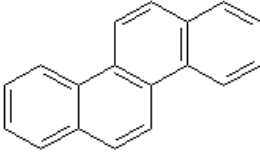
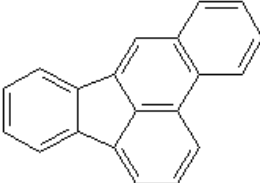
4. POLICIKLIČNI AROMATIČNI UGLJOVODONICI

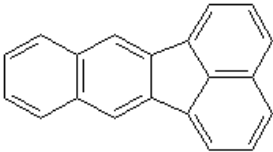
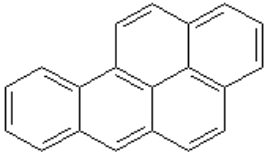
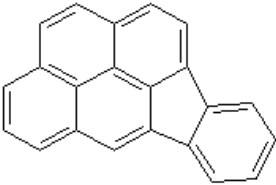
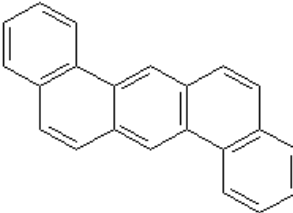
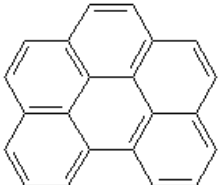
Policiklični aromatični ugljovodonici (polycyclic aromatic hydrocarbons - PAH) su grupa kompleksnih organskih jedinjenja, planarne strukture, sastavljenih od ugljenika i vodonika organizovanih u prstenastu strukturu sa najmanje dva aromatična prstena. PAH mogu sadržati i dodatne prstenove koji nisu šestougaoni (tabela 4.1) tako da je broj teorijski mogućih policikličnih aromatičnih ugljovodonika veoma velik. Osnovne dve grupe PAH su nesupstituisani i supstituisani policiklični aromatični ugljovodonici, najčešće nitro-PAH, oks-PAH, hidroksi-PAH, policiklični aromatični karboksialdehidi i karboksilne kiseline. Nesupstituisani PAH se mogu eliminisati ili transformisani u toksičnija jedinjenja hemijskim reakcijama poput sulfonovanja, nitrovanja ili fotooksidacije.

Policiklični aromatični ugljovodonici su kontaminanti čiji se koncentracioni nivoi i ponašanje u životnoj sredini u poslednjem periodu često proučavaju zbog perzistencije, dugoročnog transporta, globalne distribucije i visoke toksičnosti nekih predstavnika PAH (Venkataraman et al., 1999; Lohmann et al., 2000; Mandalakis et al., 2002; Lohmann i Lammel, 2004; Prevedourous et al., 2004; Terzi E, Samara C 2004; Vojinović Miloradov et al., 2005; Galarneau et al., 2006; Odabasi et al., 2006; Su et al., 2006; Cincinelli et al., 2007; Cindoruk i Tasdemir 2007; Tasdemir i Esen, 2007; Vasilakos et al., 2007; Radonić et al., 2008; Ravindra et al., 2008; Vojinović Miloradov et al., 2008; Radonic et al., 2009).

Tabela 4.1 Strukture selektovanih PAH (Mackay et al., 2006)

PAH	Formula	Struktura
Naftalen	$C_{10}H_8$	
Acenaftilen	$C_{12}H_8$	
Acenaften	$C_{12}H_{10}$	
Fluoren	$C_{13}H_{10}$	

Fenantren	$C_{14}H_{10}$	
Antracen	$C_{14}H_{10}$	
Fluoranten	$C_{16}H_{10}$	
Piren	$C_{16}H_{10}$	
Benz(a)antracen	$C_{18}H_{12}$	
Krizen	$C_{18}H_{12}$	
Benzo(b)fluoranten	$C_{20}H_{12}$	

Benzo(k)fluoranten	$C_{20}H_{12}$	
Benzo(a)piren	$C_{20}H_{12}$	
Indeno(1,2,3-cd)piren	$C_{22}H_{12}$	
Dibenzo(ah)antracen	$C_{22}H_{14}$	
Benzo(ghi)perilen	$C_{22}H_{12}$	

Na osnovu toksikološkog profila, Agencija za toksične supstance i registar bolesti (Agency for Toxic Substances and Disease Registry - ATSDR) je 16 prikazanih policikličnih aromatičnih ugljovodnika uključila u prioritetnu listu polutanata.

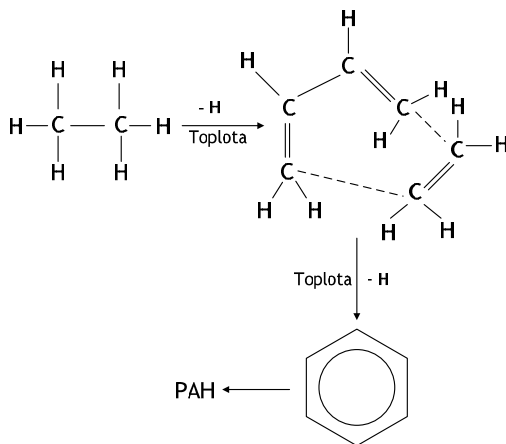
4.1. Procesi formiranja i poreklo policikličnih aromatičnih ugljovodnika

Policiklični aromatični ugljovodnici predstavljaju najstabilniji oblik ugljovodnika, pošto imaju mali odnos atoma vodonika i ugljenika i najčešće se

javljaju u kompleksnim mešavinama, pre nego kao izdvojena jedinjenja (Ravindra et al., 2008).

Policiklični aromatični ugljovodonici se formiraju tokom termalne razgradnje organske materije koja dominantno sadrži ugljenik i vodonik, u procesima pirolize i nepotpunog sagorevanja (Allen et al., 1997a; Müller et al., 1998; Lohmann et al., 2000; Mandalakis et al., 2002; Terzi i Samara, 2004; Galarneau et al., 2006; Odabasi et al., 2006; Cincinelli et al., 2007; Vasilakos et al., 2007; Ravindra et al., 2008). Iako PAH dospevaju u životnu sredinu i prirodnim putem, požarima i vulkanskim erupcijama, smatra se da najveći doprinos prisustvu PAH u životnoj sredini potiče od antropogene aktivnosti.

PAH se relativno lako u laboratorijskim uslovima sintetišu iz zasićenih ugljovodonika u anaerobnim uslovima. Piro sinteza i piroliza su dva glavna mehanizma koja mogu objasniti formiranje policikličnih aromatičnih ugljovodonika (Gaga i Tuncel, 2003; Ravindra et al., 2008). Niži ugljovodonici (na primer metan, etan i druga jedinjenja) formiraju PAH pirosintezom. Kada temperatura pređe 500°C, ugljovodonične i ugljenične veze se kidaju i formiraju se slobodni radikali. Radikali se kombinuju do acetilena, koji se dalje kondenzuje sa aromatičnim prstenastim strukturama otpornim na termalnu degradaciju. Slika 4.1 ilustruje formiranje policikličnih aromatičnih ugljovodonika, sa etanom kao početnim jedinjenjem.



Slika 4.1 Piro sinteza PAH sa etanom kao početnim jedinjenjem (Ravindra et al., 2008)

Formiranje PAH u pirolitičkim uljima se pripisuje Dils-Alderovim (Diels-Alder) reakcijama formiranja cikličnih alkena iz alkena. Nakon reakcija dehidrogenacije cikličnih alkena, formiraju se stabilni prstenovi aromatičnih jedinjenja, što dalje vodi do formiranja PAH. Fenil radikali takođe igraju bitnu

ulogu u intermedijarnim jedinjenjima pri reakcijama na visokim temperaturama, obezbeđujući mehanizam za formiranje i rast PAH.

Policiklični aromatični ugljovodonici se, takođe, nalaze u katranu kamenog uglja i mazutu, dok se neki PAH koriste i u medicini, proizvodnji boja, plastike i pesticida. PAH koji se proizvode u komercijalne svrhe su naftalen, fluoren, antracen, fenantren, fluoranten i piren (Ravindra et al., 2008).

Izvori policikličnih aromatičnih ugljovodonika se mogu klasifikovati na: antropogene, koji uključuju emisije iz domaćinstva, mobilne, industrijske i poljoprivredne izvore, i prirodne izvore.

- Izvori PAH koji uključuju emisije iz domaćinstva

„Domaće“ emisije policikličnih aromatičnih ugljovodonika su, uglavnom, rezultat sagorevanja kamenog uglja, nafte, gasa ili drugih organskih supstanci sa ciljem zagrevanja domaćinstava (Venkataraman et al., 1999; Prevedouros et al., 2004; Terzi i Samara, 2004; Su et al., 2006; Cincinelli et al., 2007; Tasdemir i Esen, 2007; Vasilakos et al., 2007; Ravindra et al., 2008). „Domaće“ sagorevanje čvrstih goriva značajno doprinosi ukupnoj emisiji PAH. Usled klimatskih razlika i potrebe za korišćenjem kućnih grejnih sistema, uočene su geografske varijacije u emisijama policikličnih aromatičnih ugljovodonika iz domaćinstava.

- Mobilni izvori emisije

Mobilni izvori uključuju emisiju iz vozila poput automobila, aviona, brodova i vozova. Emisija PAH iz mobilnih izvora zavisi od tipa, nosivosti i starosti motora, tipa i kvaliteta goriva, sagorevanja ulja za podmazivanje, načina vožnje. Većina studija ukazuje da emisije izduvnih gasova motornih vozila koje potiču od sagorevanja dizela, kao i olovnog i bezolovnog benzina, najviše doprinose koncentracijama PAH u urbanim oblastima (Venkataraman et al., 1999; Prevedouros et al., 2004; Terzi i Samara, 2004; Su et al., 2006; Cincinelli et al., 2007; Tasdemir i Esen, 2007; Vasilakos et al., 2007; Ravindra et al., 2008). Dizel vozila imaju veće čestične emisije u odnosu na vozila na benzin.

- Industrijski izvori emisije

Industrijski izvori PAH su primarna proizvodnja aluminijuma korišćenjem Soderbergovog (Söderberg) procesa, produkcija koksa, spaljivanje otpada, proizvodnja cementa, rafinerije nafte, petrohemijska industrija, industrija bitumena i asfalta, proizvodnja guma i komercijalna termo-elektro produkcija (Venkataraman et al., 1999; Feilberg i Nielsen, 2000; Prevedouros et al., 2004; Terzi i Samara, 2004; Su et al., 2006; Cincinelli et al., 2007; Vasilakos et al., 2007; Ravindra et al., 2008). Na emisiju policikličnih aromatičnih ugljovodonika

utiče proizvodni proces, korišćeno gorivo, kao i kontrolni uređaji za aerozagađenje.

- Poljoprivredni izvori emisije

Spaljivanje biomase je najčešći način uklanjanja ostataka useva u pripremi zemljišta, ali i izvor emisije značajne količine atmosferskih policikličnih aromatičnih ugljovodonika, sa najvećim sadržajem fenantrena. Iako je emisiju PAH iz poljoprivrednih izvora teško kvantifikovati, istaknut je doprinos sagorevanja biomase koncentracionim nivoima polutanata na određenim lokacijama.

- Prirodni atmosferski izvori emisije

Prirodni izvori PAH su neantropogeni šumski požari, kao i akcidentalni požari za vreme suvih i toplih leta, vulkanske erupcije i sinteza mikroorganizama (Feilberg i Nielsen, 2000; Prevedouros et al., 2004; Su et al., 2006; Ravindra et al., 2008). Bitnu ulogu u stepenu prirodne produkcije policikličnih aromatičnih ugljovodonika imaju i meteorološki uslovi, poput brzine i pravca vetra, temperature i vlažnosti vazduha.

- Kosmičko poreklo policikličnih aromatičnih ugljovodonika

Kosmički izvori PAH su ugljenični hondriti koji nastaju u osnovnom asteroidnom pojasu i nisu povezani sa životom (Ravindra et al., 2008). PAH u hondritima su, najverovatnije, proizvod sinteze C i H na visokim temperaturama. Ipak, PAH mogu biti i termalna alteracija već postojećih alifatičnih komponenti koja, za formiranje, iziskuje prisustvo mineralne faze na niskoj temperaturi, poput magnetita i hidratizanih filosilikata.

Ispitivanje uticaja izvora emisije policikličnih aromatičnih ugljovodonika najčešće podrazumeva navedene primarne izvore PAH, iako sekundarni izvori, kao što su re-isparavanje polutanata prethodno emitovanih u zemljište, vegetaciju, vodu i urbane površine, takođe mogu biti značajni, posebno za PAH niske molekulske mase (Prevedouros et al., 2004).

4.2. Osnovne fizičko-hemijske karakteristike

Distribucija i transport atmosferskih policikličnih aromatičnih ugljovodonika u značajnoj meri zavise od fizičko-hemijskih karakteristika različitih molekula PAH. Ključnu fizičko-hemijsku karakteristiku predstavlja napon pare zasićenja supstance. Vrednosti napona pare policikličnih aromatičnih ugljovodonika su relativno niske, ali i pri takvim vrednostima, PAH mogu isparavati i lako se transportovati na velike udaljenosti kroz atmosferu. Napon pare na liniji zasićenja, p^0 , zapravo opisuje ravnotežnu raspodelu supstance između čiste i

gasovite faze i predstavlja pritisak pare čiste supstance koja je u ravnoteži sa čistom tečnom, odnosno čistom čvrstom fazom.ⁱⁱⁱ

Vrednosti p^0 za organska jedinjenja kreću se u intervalu od $10^5 - 10^6$ Pa. Napon pare supstance zavisi od temperature, a veza između p^0 i temperature može se izraziti Klauzijus-Klapejronovom (Clausius-Clapeyron) jednačinom:

$$d \ln p^0 / dT = \Delta H_{vap}(T) / RT^2 \quad (4.1)$$

gde je T temperatura, R univerzalna gasna konstanta ($8,314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) i H_{vap} je entalpija isparavanja koja se neznatno menja u funkciji od temperature. Integrisanjem jednačine 4.1 dobija se sledeći izraz:

$$\ln p^0 = A - \Delta H_{vap} / RT \quad (4.2)$$

gde je A konstanta.

U intervalu vrednosti od ambijentalne temperature do normalne tačke ključanja, T_b , temperaturna zavisnost toplote isparavanja može se izraziti sledećom relacijom:

$$\Delta H_{vap}(T) = \Delta H_{vap}(T_b) + \Delta C_p(T_b)(T - T_b) \quad (4.3)$$

gde je $\Delta C_p(T_b)$ razlika u toplotnom kapacitetu između organske pare i tečnosti na temperaturi ključanja. Kombinacijom jednačina 4.2 i 4.3 i njihovim integrisanjem, dobija se pojednostavljeni izraz:

$$\ln p^0 = - \frac{\Delta H_{vap}(T_b)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_b} \right) \quad (4.4)$$

Dobijena relacija daje vezu između tačke ključanja, napona pare tečnosti i temperature ambijenta. Jednačinu 4.4 je potrebno modifikovati da bi se opisala temperaturna zavisnost za čvrsto stanje. Najjednostavnija modifikacija se postiže povezivanjem napona pare čvrste faze sa naponom pare pothlađene tečnosti. Stanje pothlađene tečnosti je hipotetičko stanje koje se dobija ekstrapolacijom odnosa opisanog jednačinom 4.4 ispod tačke topljenja čvrste faze, T_m . Rezultat ekstrapolacije je relacija:

$$\ln p_S^0 = \ln p_L^0 - \frac{\Delta S_{fus}(T_m)}{R} \frac{T_m}{T - 1} \quad (4.5)$$

ⁱⁱⁱ Napon pare na liniji zasićenja za čvrstu fazu je pritisak sublimacije. Pritisak pare supstance u smeši više isparljivih komponenti predstavlja parcijalni pritisak pare.

Gde je:

p_S^0 - napon pare na liniji zasićenja organske čvrste materije

p_L^0 - napon pare na liniji zasićenja čiste pothlađene tečnosti

$\Delta S_{fus}(T_m)$ - entropija fuzije na temperaturi tačke topljenja organske čvrste faze

Opisan termodinamički postupak je jedan od najčešće korišćenih polu-empirijskih metoda za procenu napona pare supstanci (Mackay et al., 2006).

Rastvorljivost supstance u vodi, S , ima veoma važnu ulogu u kontroli raspodele supstance između vazduha, vode, zemljišta i biotskog matriksa i može se definisati kao koncentracija vodenog rastvora koja je u ravnoteži sa čistom supstancom.

Podaci o temperaturnoj zavisnosti rastvorljivosti organskih jedinjenja u vodi, posebno za supstance koje se nalaze u čvrstoj ili gasovitoj fazi pri ambijentalnim temperaturama od -30°C do 40°C (kao što su policiklični aromatični ugljovodonici), nisu dostupni u literaturi. U eksperimentalno dobijenim vrednostima mogu postojati znatna međusobna odstupanja, posebno u slučaju supstanci sa rastvorljivostima manjim od oko 10^{-6} mol/l.

Rastvorljivost u vodi, odnosno molski udeo organskih supstanci (tečnosti, čvrstih supstanci i gasova) u vodenom rastvoru, može se izraziti jednačinama 4.6-4.8:

$$x_w = \frac{1}{\gamma_w} \quad (4.6)$$

$$x_w = \frac{p_S^0}{\gamma_w p_L^0} \quad (4.7)$$

$$x_w = \frac{p_G}{\gamma_w p_L^0} \quad (4.8)$$

Gde je:

γ_w - koeficijent aktivnosti organskog jedinjenja u zasićenom vodenom rastvoru

p_G - parcijalni pritisak gasovite faze

Koeficijent aktivnosti je dat u odnosu na standardno stanje prema Raulovom (Raoult) zakonu (na primer, kada je $x=0$, razblaživanje je beskonačno veliko, odnosno kada je $x=1$, koeficijent aktivnosti je 1).

Temperaturna zavisnost molskog udela organske supstance rastvorene u vodi može se opisati relacijom:

$$\frac{d \ln x_W}{dT} = \frac{\Delta H_S}{RT^2} \quad (4.9)$$

gde je ΔH_S entalpija rastvaranja.

Eksperimentalni podaci ukazuju da rastvorljivost organskih tečnosti u vodi neznatno zavisi od temperature i, stoga se, često zanemaruje, dok je zavisnost od temperature u slučaju organskih gasova i čvrstih supstanci značajna.

Ravnotežna raspodela supstance između dve faze kao što su vazduh i čista supstanca, vazduh i voda ili voda i lipidi, može se opisati odnosom ravnotežnih koncentracija tj, koeficijentom raspodele posmatrane supstance, K . Koeficijent raspodele se može aproksimirati i odnosom maksimalne rastvorljivosti supstanci u obe faze, tako da je, za supstancu koja se raspodeljuje između faza i i j , koeficijent raspodele dat sledećom relacijom:

$$K_{i,j} = \frac{C_i}{C_j} \cong \frac{S_i}{S_j} \quad (4.10)$$

Gde su:

C_i i C_j - ravnotežne koncentracije supstance u fazama i i j (mol m^{-3})

S_i i S_j - maksimalne rastvorljivosti supstance u fazama i i j (mol m^{-3})

Maksimalne rastvorljivosti su temperaturno zavisne, tako da se i koeficijent raspodele menja sa promenom temperature.

Nepolarna organska jedinjenja imaju tendenciju da se raspodeljuju iz vodene u prirodnu organsku fazu, uključujući i biofilme, alge i više organizme prisutne u zemljištu, sedimentu ili površinskim vodama. Udeo organske faze u životnoj sredini na globalnom nivou je veoma nizak, ali pokazuje značajan specifični kapacitet skladištenja hidrofobnih organskih kontaminanata.

Koeficijenti particije nepolarne organske supstance između različitih prirodnih organskih faza i vode variraju unutar relativno uskog intervala, kada su normalizovani sadržajem organskog ugljenika u posmatranoj organskoj fazi; karakteristike različitih tipova organske materije su veoma slične sa aspekta raspodele nepolarnih organskih supstanci, što omogućava upotrebu standardizovanog surogata umesto različitih prirodnih organskih faza. Primarni amfifiličan alkohol 1-oktanol često se, u istraživanjima, koristi kao simulacija biotske lipidne faze, tako da koeficijent particije 1-oktanol-voda, K_{OW} , služi za

opis raspodele supstance između lipidne faze i vode. Koeficijent raspodele između n-oktanolu i vode je definisan na sledeći način:

$$K_{OW} = \frac{C_o}{C_w} = \frac{S_o}{S_w} \quad (4.11)$$

Gde su:

C_o i C_w - ravnotežne koncentracije supstance u 1-oktanolu i vodi
 S_o i S_w - maksimalne rastvorljivosti supstance u 1-oktanolu i vodi

Vrednosti koeficijenta K_{OW} su najčešće bezdimenzione, pošto su koncentracije supstanci u oktanolu (C_o) i vodi (C_w) date u istim jedinicama (na primer, mol/l). Eksperimentalno određene K_{OW} vrednosti su dostupne za veliki broj organskih polutanata (Mackay et al., 2006).

Korišćenjem termodinamičkih veličina, koeficijent raspodele K_{OW} može se opisati relacijom:

$$K_{OW} = \frac{C_o}{C_w} = \frac{v_w \gamma_w}{v_o \gamma_o} \quad (4.12)$$

gde su γ_w i γ_o koeficijenti aktivnosti supstance u vodi i oktanolu, respektivno, a v_w i v_o vrednosti molarnih zapremina vode i oktanolu, respektivno. Vrednosti γ_o za nepolarne organske supstance su veoma slične i kreću se oko jedinice (vrednost koja odgovara idealnim smešama), tako da na vrednost K_{OW} presudan uticaj ima koeficijent γ_w koji predstavlja meru nekompatibilnosti organske supstance sa vodom.

Sniženje temperature i/ili porast saliniteta povećava vrednosti K_{OW} i tako se favorizuje particija polutanata u prirodnu organsku fazu. Promene pritiska unutar intervala vrednosti koje se najčešće javljaju u životnoj sredini nema značajan uticaj na vrednosti koeficijenta K_{OW} .

Koeficijent raspodele vazduh-voda, K_{AW} , može se izraziti kao bezdimenzionalan odnos koncentracija C_A/C_w ili preko Henrijeve (Henry) konstante, H ($\text{Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$), koja predstavlja odnos parcijalnog pritiska i koncentracije supstance u vodenom rastvoru, p_G/C_w . Bezdimenzioni koeficijent raspodele vazduh-voda opisuje se relacijom:

$$K_{AW} = \frac{S_A}{S_w} = \frac{p_G}{S_w RT} = \frac{H}{RT} \quad (4.13)$$

Gde je:

R - univerzalna gasna konstanta ($8,3145 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T - apsolutna temperatura (K)

Supstance velike molekulske mase, kao što su neki policiklični aromatični ugljovodonici, često imaju i nizak napon pare i malu rastvorljivost i vrednost H se, za takve supstance, ne menja značajno. Stoga su koeficijent K_{AW} i konstanta H , pre nego napon pare p^0 , pravi indikatori isparljivosti supstanci iz vodenog rastvora.

Istraživanja su pokazala da je koeficijent raspodele 1-oktanol-vazduh (K_{OA}) veoma koristan u predikciji raspodele nepolarnih organskih supstanci između vazduha i organske faze. Kao simulacija kondenzovane organske faze se, i u ovom slučaju, koristi 1-oktanol. Koeficijent K_{OA} se veoma često koristi za predikciju raspodele između matriksa vazduh-zemljište, vazduh-biljke i vazduh-aerosol:

$$K_{OA} = \frac{S_O}{S_A} = \frac{S_O RT}{p_G} \quad (4.14)$$

Iako su eksperimentalno određene vrednosti K_{OA} sada dostupne za veliki broj supstanci (Mackay et al., 2006), u nekim slučajevima je još uvek neophodno računanje vrednosti koeficijenta raspodele korišćenjem sledeće jednačine:

$$K_{OA} = \frac{K_{OW}}{K_{AW}} = \frac{K_{OW} RT}{H} \quad (4.15)$$

Temperaturna zavisnost koeficijenta K_{OA} je značajna. Za većinu supstanci, vrednost K_{OA} se poveća 2,5-3,5 puta sa svakim porastom temperature za 10°C .

Proces isparavanja ima značajan uticaj na perzistenciju i dugoročni transport policikličnih aromatičnih ugljovodonika kroz atmosferu i funkcija je faze iz koje supstanca isparava. Tako se isparljivost čiste supstance opisuje naponom pare, p^0 . Za supstancu u vodenom rastvoru, koeficijent K_{AW} korektno definiše isparljivost, dok je za supstancu u zemljištu ili vezanu za organski materijal, isparljivost opisana sa K_{AO} .

Osnovne fizičko-hemijske karakteristike 16 prioriternih PAH date su u tabeli 4.2. Može se uočiti da vrednosti za napon pare pothlađene tečnosti (p_L^0), rastvorljivost u vodi, H , K_{OW} i K_{OA} variraju i po nekoliko redova veličine za različite pripadnike ove grupe jedinjenja.

Tabela 4.2. Osnovne fizičko-hemijske karakteristike 16 prioritetnih PAH (Mackay et al., 2006)

PAH	Hemijsko ime	Molekulska formula	M (g/mol)	T _m (°C)	T _b (°C)	log K _{ow} na 25°C	log K _{oa} na 25°C	log K _{oc} na 25°C	p ^o _L na 25°C (Pa)	S (g/m)	H (Pa·m ³ /mol)
Naftalen	naftalen	C ₁₀ H ₈	128,171	80,26	217,9	3,37	5,13	3,11	10	31	43
Acenaftilen	acenaftilen	C ₁₂ H ₈	150,192	91,8	280	4,07	6,23	3,83	9·10 ⁻¹	16,1	8,396
Acenaften	1,8 - hidroacenaftilen	C ₁₂ H ₁₀	154,207	93,4	279	3,92	6,22	5,38	3·10 ⁻¹	3,8	12,17
Fluoren	difenilenmetan	C ₁₃ H ₁₀	166,218	114,77	295	4,18	6,68	3,95	5·10 ⁻¹	1,9	7,873
Fenantren	fenantren	C ₁₄ H ₈	178,229	99,24	340	4,46	7,45	4,36	8·10 ⁻²	1,1	3,240
Antracen	antracen	C ₁₄ H ₁₀	178,229	215,76	339,9	4,45	7,34	4,42	7·10 ⁻²	4,5·10 ⁻²	3,961
Fluoranten	1,2 - benzacenaften	C ₁₆ H ₁₀	202,250	0,146	384	5,22	8,6	6,38	6·10 ⁻³	2,6·10 ⁻¹	9,57·10 ⁻¹
Piren	piren	C ₁₆ H ₁₀	202,250	150,62	404	4,90	8,61	4,92	5·10 ⁻⁴	1,3·10 ⁻¹	9,19·10 ⁻¹
Benz(a)antracen	1,2 - benzantracen	C ₁₈ H ₁₂	228,288	160,5	438	5,61	9,54	4,52	5·10 ⁻⁴	1,1·10 ⁻²	5,81·10 ⁻¹
Krizen	krizen	C ₁₈ H ₁₂	228,288	255,5	448	5,79	10,44	6,27	1,7·10 ⁻⁴	2·10 ⁻³	6,5·10 ⁻²
Benzo(b)fluoranten	2,3 - benzo(1,2,3-cd)piran	C ₂₀ H ₁₂	252,309	168	481	5,78	10,98	6,182	1·10 ⁻⁶	1,5·10 ⁻³	5,1·10 ⁻²
Benzo(k)fluoranten	8,9 - benzo(1,2,3-cd)piran	C ₂₀ H ₁₂	252,309	217	480	6,84	11,19	5,99	1·10 ⁻⁶	8·10 ⁻³	1,6·10 ⁻²
Benzo(a)piren	benzo(a)piren	C ₂₀ H ₁₂	252,309	181,1	0,0294	6,04	10,77	5,95	3·10 ⁻⁶	3,8·10 ⁻³	4,6·10 ⁻²
Indeno(1,2,3-cd)piren	indeno(1,2,3-cd)piren	C ₂₂ H ₁₂	276,330	162	nd	6,72	11,56	8,00	1·10 ⁻⁹	1,9·10 ⁻⁴	2,9·10 ⁻²
Dibenz(ah)antracen	1,2:5,6 - dibenzantracen	C ₂₂ H ₁₄	278,346	269,5	524	6,50	13,9	6,31	1·10 ⁻⁸	6·10 ⁻⁴	7,4·10 ⁻³
Benzo(ghi)perilen	1,12 - benzoperilen	C ₂₂ H ₁₂	272,5	276,330	525	7,10	11,01	6,70	1·10 ⁻⁸	2,6·10 ⁻⁴	2,7·10 ⁻²

nd - vrednost nije dostupna

Transport i rasprostiranje PAH kroz atmosferu određeni su fizičkim i hemijskim karakteristikama. Iako se fizičko-hemijske karakteristike svakog pojedinačnog jedinjenja koje se sastoji od dva ili više kondenzovana aromatična prstena međusobno znatno razlikuju, njihova zajednička osobina, polu ili laka isparljivost, čini PAH visoko mobilnim kroz životnu sredinu, omogućavajući im depoziciju i ponovno isparavanje i, na taj način, distribuirajući PAH između svih medija životne sredine - vazduh, zemljište i vodu. PAH se transportuju kroz vazduh na velike udaljenosti i zato prisustvo PAH u atmosferi predstavlja univerzalni, globalni problem.

4.3. Perzistencija i hemijska transformacija policikličnih aromatičnih ugljovodonika

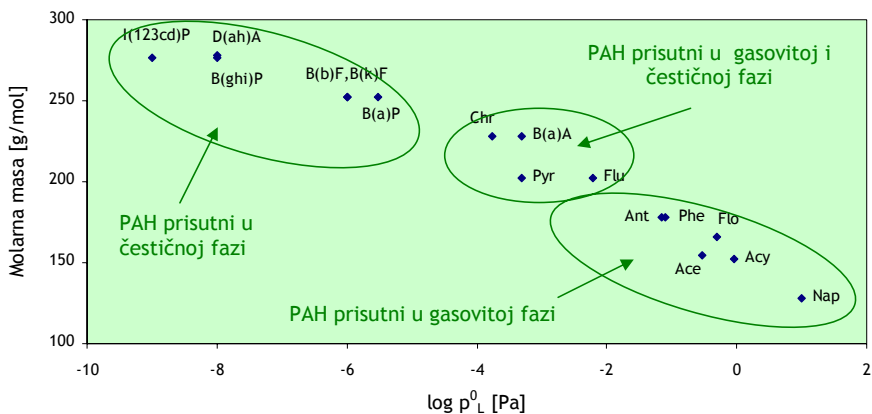
Perzistencija supstance u životnoj sredini može se opisati konstantom brzine transformacije, k_t (h^{-1}), ili vremenom poluživota supstance, $t_{1/2}$ (h). Brzina transformacije supstance u životnoj sredini se, najčešće, aproksimira jednačinom prvog reda, tako da se odnos između vremena poluživota i konstante brzine transformacije opisuje relacijom: $t_{1/2} = \ln 2/k_t$.

Degradacija i procesi hemijske transformacije PAH u atmosferi uključuju direktnu fotooksidaciju, kao i reakcije između PAH i gasova kao što su NO_2 , O_3 i SO_3 . U gasovitoj fazi, osnovni degradacioni proces za policiklične aromatične ugljovodonike je reakcija sa OH^\bullet i NO_3^\bullet radikalima. OH^\bullet radikal vezuje aromatični prsten pri čemu nastaje OH-adukt koji dalje može reagovati sa molekulom O_2 ili odavanjem H atoma ili adicijom O_2 u procesu formiranja peroksil radikala (ROO^\bullet). U prvom slučaju se formira hidroksi-PAH, dok u drugom slučaju nastaju različiti produkti. Ako je koncentracija NO_2 dovoljno visoka, tada OH-adukt može aromatičnom prstenu „dodati” NO_2 , uz eliminaciju molekula vode, pri čemu nastaju nitro-derivati (Feilberg i Nielsen, 2000). PAH sorbovani na leteći pepeo i ostale atmosferske čestice pokazuju manji potencijal za hemijsku transformaciju nego supstance prisutne u gasovitoj fazi (Müller et al., 1998). Eksperimentalni podaci koji karakterišu procese transformacije PAH nisu dostupni u dovoljnoj meri, ali su autori, kompilirajući brzine transformacije organskih supstanci u životnoj sredini, uspeli da definišu donje i gornje granice vremena poluživota supstanci u različitim fazama. Mackay i saradnici (2006) su sakupili podatke o brzinama hemijske transformacije i, korišćenjem semikvantitativne metode, izvršili klasifikaciju supstanci na devet kategorija poluživota unutar četiri različita matriksa životne sredine (vazduh, voda, zemljište i sediment).

4.4. Raspodela policikličnih aromatičnih ugljovodonika u atmosferi

U atmosferi, policiklični aromatični ugljovodonici perzistiraju u gasovitoj fazi i/ili sorbovani na čvrste čestice. Primarno, prilikom emisije, policiklični

aromatični ugljovodonici se nalaze u gasovitoj fazi, na visokim temperaturama sagorevanja. Opadanjem temperature, dolazi do kondenzacije gasa i vezivanja, taloženja PAH na česticama letećeg pepela (Gaga i Tuncel, 2003). Tako su, na temperaturi ambijenta, policiklični aromatični ugljovodonici koji imaju dva ili tri prstena (naftalen, acenaftilen, acenaftene, fluoren, fenantren, antracen) prisutni prvenstveno u gasovitoj fazi; PAH koji se sastoje iz četiri prstena (fluoranten, piren, benz(a)antracen, krizen) perzistiraju u obe faze, dok su PAH koji imaju pet ili više prstenova (benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, indeno(1,2,3-cd)piren, dibenzo(ah)antracen, benzo(ghi)perilen) prvenstveno sorbovani na čvrste čestice. Na slici 4.2 prikazana je disfunkcija raspodele policikličnih aromatičnih ugljovodonika u atmosferi u zavisnosti od napona pare i molarne mase. Vreme boravka u atmosferi u atmosferi i udaljenost transporta polutanata zavisi od veličine čestica na kojima su sorbovani, kao i od eksternih faktora. Vreme boravka u atmosferi čestica čiji se prečnik nalazi u opsegu od 0,1-3,0 μm i za koje se PAH uglavnom i vezuju, je nekoliko dana i, otuda se, policiklični aromatični ugljovodonici mogu transportovati na velike udaljenosti (Jakšić, 2006). Procenjeno je da se 70-90% svih čestičnih policikličnih aromatičnih ugljovodonika u životnoj sredini nalazi u respiratornom rangu, $d_p < 5\mu\text{m}$.



Slika 4.2. Distribucija PAH u atmosferi u zavisnosti od napona pare i molarne mase pojedinačnih članova

Raspodela PAH između gasovite i čestične faze u atmosferi zavisi od ambijentalne temperature, prirode aerosola (poreklo i karakteristike), interakcija između supstanci i aerosola i fizičko-hemijskih karakteristika supstance (Vasilakos et al., 2007).

Ispitivanje raspodele čestične faze PAH po veličini čestica ukazuje da se isparljiviji PAH ($M < 228$ g/mol) inicijalno raspodeljuju u gasovitu fazu, isparavaju sa primarnih, manjih čestica i kondenzuju se kako na manje, tako i na veće čestice, što dovodi do ravnomerne distribucije između manjih čestica prečnika $d < 1,9$ μm i većih čestica prečnika $d > 1,9$ μm (Venkataraman et al., 1999). Manje isparljiviji PAH ($M \geq 228$ g/mol) su primarno sorbovani na manjim česticama prečnika $d < 1,9$ μm .

4.5. Toksičnost i kancerogenost policikličnih aromatičnih ugljovodonika

Policiklični aromatični ugljovodonici su sveprisutni u atmosferi i jedni su od prvih atmosferskih polutanata koji su identifikovani kao suspektno i visoko kancerogeni, toksični i mutageni, indukujući stabilne genetske alteracije sa sposobnošću kontrole ireverzibilne ćelijske deobe, što rezultuje pojavom i rastom tumora i kancera. Neki od PAH imaju i dokazane kancerogene i/ili mutagene karakteristike, tako da je prisustvo i ponašanje policikličnih aromatičnih ugljovodonika u urbanim i industrijskim oblastima postalo neophodan i imperativan predmet istraživanja (Venkataraman et al., 1999; Cincinelli et al., 2007; Vasilakos et al., 2007; Ravindra et al., 2008).

Benzo(a)piren, izolovan iz ugljenog katrana početkom prošlog veka, je poznat kao prvi hemijski karcinogen. Kasnija istraživanja zasnovana na eksperimentalnim podacima dobijenim na životinjama su pokazala da je preko 30 nesupstituisanih PAH i nekoliko stotina derivata pokazalo neke od kancerogenih efekata, što čini PAH najvećom grupom poznatih potencijalnih kancerogena (Müller et al., 1998). Ipak, samo se nekoliko policikličnih aromatičnih ugljovodonika (PAH sa četiri, pet i šest aromatičnih prstenova) smatra veoma aktivnim kancerogenim supstancama. Sa povećanjem molarne mase raste i kancerogenost PAH, dok se akutna toksičnost smanjuje (Ravindra et al., 2008). Nova istraživanja ukazuju da dibenzo(ah)antracen ima kancerogeni potencijal i do 10 puta veći od benzo(a)pirena (Cincinelli et al., 2007).

Osnovni putevi izloženosti ljudi su inhalacija aerosola, odnosno čestica koje sadrže PAH, ingestija kontaminirane hrane ili vode i direktan kontakt preko kože sa materijalom koji sadrži PAH. Kancerogeni policiklični aromatični ugljovodonici su detektovani u respirabilnim česticama dobijenim sagorevanjem iz primarnih izvora emisije, poput izduvnih gasova motornih vozila i sagorevanja drveta, kao i u letećem pepelu iz elektrana koje koriste kameni ugalj (IARC 1984, 1985), što omogućava da se B(a)P i srodni kancerogeni distribuiraju kroz vazduh ambijenta putem finog urbanog aerosola. Venkataraman et al. (1999) ističu vezu koja je uočena između porasta smrtnosti kod ljudi i porasta koncentracije finih čestica u ambijentalnom vazduhu.

Brojna epidemiološka istraživanja su pokazala da ljudi koji žive u urbanim regionima, usled zagađenja vazduha, imaju povećan rizik od pojave raka pluća u poređenju sa stanovnicima ruralnih oblasti. U epidemiološkim istraživanjima je primećeno da pojedinci koji su profesionalno izloženi izduvnim gasovima dizel motora ili čija su radna mesta zagađena PAH (na primer radnici u čeličanama), pokazuju povećan rizik za pojavu raka pluća i bešike (Feilberg i Nielsen, 2000).

Međunarodna agencija za istraživanje kancera (International Agency for Research on Cancer), IARC (1983), formirala je dve grupe policikličnih aromatičnih ugljovodonika - grupa A uključuje kancerogene PAH (benzo(a)antracen, benzo(a)piren, dibenz(ah)antracen), dok su u grupu B svrstani suspektno kancerogeni PAH (benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, indeno(1,2,3-cd)piren i dr.).

Ekspertna komisija za kvalitet vazduha (Expert Panel on Air Quality - EPAQS) je predložila standard za koncentracije B(a)P u vazduhu od 0,25 ng/m³. Pravilnikom o graničnim vrednostima, metodama merenja imisije, kriterijumima za uspostavljanje mernih mesta i evidenciji podataka (Službeni glasnik Republike Srbije 54, 1992.), određena je granična vrednost imisije za benzo(a)piren koja iznosi 0,1 ng/m³ u naseljenim mestima. Granične vrednosti za ostale prioritete policiklične aromatične ugljovodonike u Republici Srbiji nisu propisane.

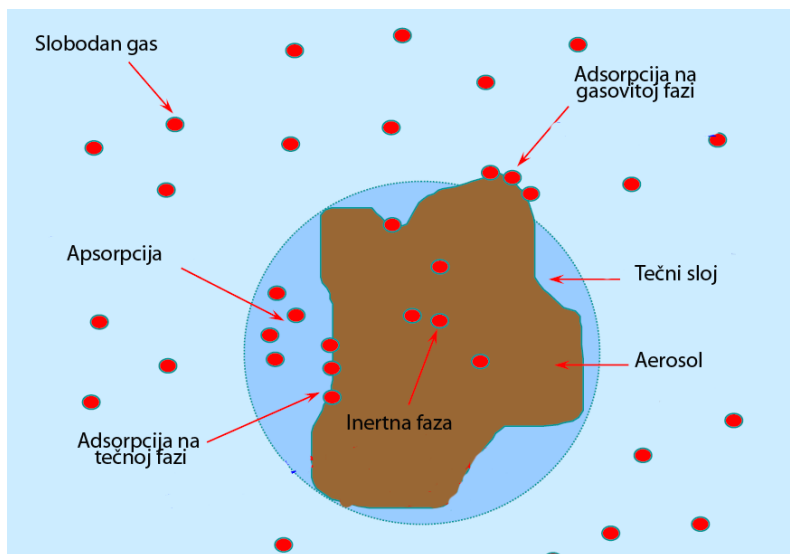
5. MODELOVANJE
RASPODELE PAH U
ATMOSFERI

Atmosfera se sastoji, dominantno, od gasovite faze vazduha u kojoj su suspendovane različite kondenzovane faze, uključujući čvrstu (pustinjska prašina, pepeo, čađ, sneg, grad) i tečnu fazu (kiša, magla, „morska prašina“) (Mackay, 2001). Poluisparljive organske supstance emitovane u životnu sredinu će se, u skladu sa svojim fizičko-hemijskim karakteristikama, distribuirati između različitih faza životne sredine (Bidleman, 1988). Distribucija polutanata u atmosferi je proces kontrolisan prirodom aerosola (poreklo, karakteristike), interakcijom između supstanci i atmosferskih čestica i različitim meteorološkim faktorima, uključujući ambijentalnu temperaturu i vlažnost vazduha (Bidleman, 1988; Pankow, 1994; Lohmann et al., 2000; Sitaras et al., 2004; Su et al., 2006).

Dugoročni atmosferski transport i globalno prisustvo polutanata, transformacija, kao i uklanjanje iz atmosfere putem depozicije ili degradacije, zavisi od distribucije supstance između gasovite i čvrste faze (Junge, 1977; Pankow, 1987; Bidleman, 1988; Finizio et al., 1997; Kaupp i McLachlan, 1999; Dachs i Eisenreich, 2000; Lohmann et al., 2000; Oh et al., 2001; Mandalakis et al., 2002; Offenbergh i Baker, 2002; Yeo et al., 2003; Lohmann i Lammel 2004; Sitaras et al., 2004; Terzi i Samara, 2004; Odabasi et al., 2006; Cindoruk et al., 2007; Götz et al., 2007; Radonić et al., 2008; Vojinović Miloradov et al., 2008; Radonić et al., 2009). Poznavanje raspodele poluisparljivih organskih supstanci između gasovite i čestične faze u atmosferi je ključna komponenta za razumevanje efekata polutanata na zdravlje ljudi, posebno u slučaju PAH srednje isparljivosti (Su et al., 2006), tako da se intenzivna istraživanja na polju parametrizacije i kvantifikacije gas-čestične raspodele SVOC sprovede tokom protekle dve decenije.

Modeli raspodele gas-čvrsto su krucijalni deo multimedijalnih transportnih modela koji opisuju dugoročnu sudbinu SVOC u životnoj sredini. Pankow (Pankow) je objavio serije radova u kojima je razvijen okvir za modelovanje sorpcionih procesa na kome su zasnovana kasnija istraživanja (Pankow, 1987; Pankow 1994; Pankow, 1998). Smatra se da procesom raspodele u atmosferi upravljaju dva osnovna mehanizma - adsorpcija i apsorpcija (slika 5.1). Ad- i apsorpcija su dva istovremena, kompetitivna, simultana procesa, čija dominacija zavisi od fizičko-hemijskih karakteristika sorbenta i sorbovanih jedinjenja, kao i parametara okruženja, medija. Tokom odvijanja mehanizma adsorpcije, molekuli gasa se akumuliraju na površini i u porama atmosferskih čestica, rezultujući formiranjem mono ili multi (maksimalno 10) slojeva. Sa druge strane, tokom apsorpcije, molekuli gasa ulaze direktno u zapreminsku fazu čestice (Xia, 2006). Različiti eksperimentalni i teorijski pristupi su proučavani sa ciljem da se na jednostavan način pretpostavi gas-čestična raspodela. Razvijena su dva modela koja opisuju distribuciju između gasovite i čestične faze, jedan zasnovan na adsorpciji na aktivnim mestima površine atmosferskih čestica (Junge 1977; Yamasaki et al., 1982; Pankow, 1987), a drugi na apsorpciji u „tečnosti-sličnom“ filmu aerosola (Pankow, 1994). U početku je

napon pare pothlađene tečnosti (p_L^0) korišćen za opis raspodele zasnovane na oba mehanizma (Junge 1977; Yamasaki et al., 1982; Pankow, 1987; Pankow, 1994), dok su kasnija istraživanja pokazala da se apsorpciona raspodela takođe može uspešno interpretirati korišćenjem koeficijenta raspodele oktanol-vazduh, K_{OA} (Finizio et al., 1997; Harner i Bidleman, 1998; Pankow, 1998; Falconer i Harner, 2000). Za predikciju distribucije između gasovite i čestične faze tokom poslednjih nekoliko godina se, pored koeficijenta K_{OA} , koristi i koeficijent raspodele čađ-vazduh, K_{SA} (Dachs i Eisenreich, 2000).



Slika 5.1 Ad/Apsorpciona interakcija gasa i atmosfere čestice (Bidleman TF, 2007)

Autori se još uvek ne mogu složiti oko osnovnog mehanizma koji kontroliše proces raspodele (Pankow, 1994; Allen et al., 1997b; Finizio et al., 1997; Mader i Pankow 2001; Wei et al., 2007), tako da su, na osnovu dosadašnjih istraživanja, moguće samo grube procene gas-čestične distribucije (Kaupp i McLachlan, 1999).

5.1. Kvantifikacija raspodele između gasovite i čestične faze u atmosferi

Bez obzira na primarni i dominantni mehanizam odvijanja raspodele, čest je slučaj da se stepen sorpcije molekula polutanta na atmosfersku česticu izražava korišćenjem izraza (Yamasaki et al., 1982):

$$K_p = \frac{1}{K_v} = \frac{F}{A} \quad (5.1)$$

Gde su:

K_p - koeficijent raspodele između čestične i gasovite faze u atmosferi ($\text{m}^3 \mu\text{g}^{-1}$)
 K_v - koeficijent raspodele između gasovite i čestične faze u atmosferi ($\mu\text{g m}^{-3}$)
 A i F - izmerene atmosferske koncentracije supstance u gasovitoj (A - supstanca se zadržava na adsorbentu) i čestičnoj fazi (F - supstanca se zadržava na filteru), respektivno (ng m^{-3} vazduha)
 TSP - koncentracija ukupnih suspendovanih čestica ($\mu\text{g aerosola m}^{-3}$ vazduha)

Validnost predloženog pristupa za kvantifikaciju raspodele je i eksperimentalno potvrđena.

U stanju ravnoteže $A=C_G$ i $F=C_p$, što se svodi na relaciju:

$$K_p = \frac{C_p}{C_G} \quad (5.2)$$

Gde su:

C_p - koncentracija supstance u čestičnoj fazi (mol m^{-3} vazduha)
 C_G - koncentracija supstance u gasovitoj fazi (mol m^{-3} vazduha)

Koeficijent K_p se takođe može izraziti i u bezdimenzionoj formi (K_p'), množenjem izraza (5.2) sa koncentracijom ukupnih suspendovanih čestica, TSP ($\mu\text{g aerosola m}^{-3}$ vazduha):

$$K_p' = K_p \cdot TSP = \frac{C_p}{C_G} \quad (5.3)$$

K_p' je odnos molova supstance na česticama aerosola i molova supstance u gasovitoj fazi, u istoj zapremini vazduha.

Gas-čestična raspodela organskih polutanata u atmosferi može se opisati i udelom ukupne količine supstance u vazduhu koja je sorbovana na atmosferske čestice, ϕ , primenom sledeće jednačine:

$$\phi = \frac{C_p}{C_G + C_p} = \frac{K_p'}{1 + K_p'} = \frac{K_p \cdot TSP}{1 + K_p \cdot TSP} \quad (5.4)$$

5.2. Jung-Pankov (Junge-Pankow) adsorpcioni model (1970. i 1987. godina)

Sa ciljem da proceni udeo organskih polutanata na atmosferskim česticama, Jung je, korišćenjem linearne Langmirove (Langmuir) izotermske adsorpcione teorije, razvio teorijski model raspodele između gasovite i čestične faze u atmosferi (Junge, 1977). Raspodelu gas-čvrsto, Jung je opisao sledećom relacijom:

$$\phi = \frac{C_p}{C_G + C_p} = \frac{c\theta}{(p^0 + c\theta)} \quad (5.5)$$

Gde su:

ϕ - frakcija (udeo) posmatrane supstance na atmosferskim česticama

p^0 - napon pare posmatrane supstance na liniji zasićenja

c - Jungova konstanta

θ - površina atmosferskih čestica u određenoj zapremini vazduha ($\text{cm}^2 \text{cm}^{-3}$ vazduha)

Prema Jungovoj teoriji raspodele, adsorpcija supstanci na aerosol je kontrolisana jedino naponom pare organskog jedinjenja i raspoloživom površinom atmosferskih čestica.

Drugi oblik jednačine (5.5) glasi:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\phi} &= 1 + \frac{C_G}{C_p} = 1 + \frac{p^0}{c\theta} \\ \frac{C_G}{C_p} &= \frac{p^0}{c\theta} \end{aligned} \quad (5.6)$$

Jungov adsorpcioni model se primenjuje uz sledeće pretpostavke:

- Broj mesta na adsorbentu na kojima može doći do adsorbovanja molekula gasa je fiksna.
- Pri niskim parcijalnim pritiscima, broj zauzetih mesta na adsorbentu proporcionalan je parcijalnom pritisku koji se izražava kao frakcija pritiska zasićenja, p/p^0 .
- Pri visokim parcijalnim pritiscima, sva mesta na adsorbentu su pokrivena i adsorpcija je maksimalna.

Prema Langmiru, adsorpcija prestaje u trenutku kada se na površini adsorbenta formira monomolekulski sloj adsorbata. Brzina adsorpcije u svakom trenutku je

srazmerna nepokrivenom delu površine adsorbenta, dok je brzina desorpcije srazmerna delu pokrivene površine adsorbenta.

Jung nije precizirao koji je napon pare na liniji zasićenja najtačniji za predikciju raspodele gas-čvrsto (napon pare na liniji zasićenja pothlađene tečnosti, p^0_L , ili čvrstog stanja, p^0_S). Istraživanja su pokazala da se, za većinu poluisparljivih organskih supstanci, adsorpcija bolje opisuje naponom pare pothlađene tečnosti i da je malo verovatno da čvrst kristalni sorbat perzistira na površini čestice.

Pankov je teorijski razmotrio Jungovu konstantu, c , koja zavisi od apsolutne temperature, razlike između entalpije desorpcije sa površine atmosferske čestice i entalpije isparavanja sa površine čiste ili pothlađene tečnosti i molekulske mase supstance, pretpostavljajući da je entropija desorpcije jednaka entropiji isparavanja čiste supstance (Pankow, 1987):

$$c[Pa \cdot s] = 10^6 N_S RT \exp[(Q_d - Q_v) / RT] \quad (5.7)$$

Gde su:

N_S - površinska koncentracija adsorpcionih mesta (mol cm^{-2} aerosola)

Q_d - toplota desorpcije supstance sa površine aerosola (J mol^{-1})

Q_v - toplota isparavanja supstance (J mol^{-1})

$R = 8,31 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

10^6 - konverzija m^3 u cm^3

Vrednost c se najčešće posmatra kao konstantna ($c=17,2 \text{ Pa cm}$), iako Pankov naglašava da vrednost parametra varira za različite klase supstanci, sa promenom Q_d i Q_v (Pankow, 1987).

Temperaturna zavisnost raspodele supstance između gasovite i čestične faze u atmosferi može se teorijski razmotriti posmatrajući jednačinu (5.5), gde se dva parametra menjaju u zavisnosti od temperature - Jungova konstanta, c , i napon pare zasićenja supstance, p^0 .

Napon pare supstance na liniji zasićenja povećava se sa temperaturom. Temperaturna zavisnost napona pare u uskom intervalu temperatura se može opisati integrisanim oblikom Klauzijus-Klapejronove (Clausius-Clapeyron) jednačine:

$$p^{0*} = p^0 \cdot e^{\frac{-\Delta_v H}{R} \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} \right)} \quad (5.8)$$

Gde su:

$-\Delta_v H$ - entalpija isparavanja (KJ mol^{-1}), uz pretpostavku se da je entalpija isparavanja konstantna za posmatrani interval temperature

R - Univerzalna gasna konstanta

p^0 i p^{0*} - napon pare supstance na liniji zasićenja na referentnoj temperaturi T i posmatranoj temperaturi T^*

Zamenom jednačine (5.8) u jednačinu (5.6), dobija se izraz koji opisuje zavisnost adsorpcije gasovite faze organskih polutanata od temperature:

$$\frac{C_V}{C_P} = \frac{p^0 \cdot e^{-\frac{\Delta_v H}{R} \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} \right)}}{c\theta} \quad (5.9)$$

Eksperimentalno određivanje specifične površine atmosferskih čestica, θ , je veoma složeno. Za proračune se najčešće koriste vrednosti koje su, za različite sredine, objavili autori Vitbi sa saradnicima (Whitby et al., 1978) i Bidleman (Bidleman, 1988):

Tabela 5.1 Vrednosti specifične površine atmosferskih čestica prema tipu lokaliteta (Whitby et al., 1978; Bidleman, 1988)

Tip vazduha	θ (cm^2/cm^3)
Nezagađeni referentni lokalitet	$0,42 \times 10^{-6}$
Ruralni lokalitet	$1,5 \times 10^{-6}$
Suburbani lokalitet	$3,5 \times 10^{-6}$
Urbani lokalitet	11×10^{-6}

Kada je adsorpcija prioritetni mehanizam u procesu raspodele, koeficijent K_p ($\text{m}^3 \mu\text{g}^{-1}$) je dat sledećom relacijom (Pankow, 1987):

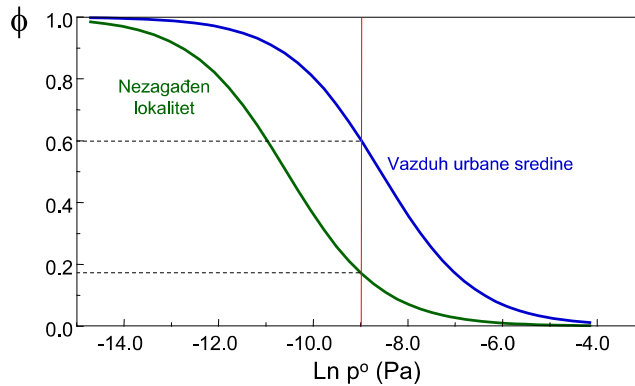
$$K_p = \frac{RTN_s A_{TSP} \exp\left[\frac{(Q_d - Q_v)}{RT}\right]}{p^0} \quad (5.10)$$

Gde je:

A_{TSP} - površina ukupnih suspendovanih čestica ($\text{cm}^2 \mu\text{g}^{-1}$)

Nakon predstavljanja Jung-Pankovog modela raspodele organskih supstanci između gasovite i čestične faze, postignut je značajan napredak na polju terenskih i laboratorijskih merenja, kao i razvoja korelacija i teorijskih pristupa modelovanju distribucije poluisparljivih organskih supstanci u atmosferi (Cousins i Mackay, 2001).

Slika 5.2 prikazuje uticaj isparljivosti (p^0) i specifične površine aerosola (θ) na udeo ϕ :



Slika 5.2 Zavisnost udela supstance na česticama od napona pare i specifične površine čestica

5.3. Pankov (Pankow) apsorpcioni model (1994. godina)

Prethodno diskutovani model raspodele, kategorizovan kao adsorpcioni model, ne uzima u obzir sastav same atmosferske čestice. Adsorpcija može biti dominantan proces raspodele poluisparljivih organskih polutanata na površinu neorganskih čestica kao što je prašina poreklom iz zemljišta, ali, u urbanim uslovima, atmosferske čestice, kako primarne, tako i sekundarne, u značajnoj meri sadrže organski materijal koji, procesima rastvaranja, transformiše SVOC. Supstance koje se inicijalno adsorbuju na površinu čestica, mogu difundovati unutar same čestice. Neki od razmatranih organskih polutanata formiraju sa čestičnim materijalom inertne komplekse koji ne razmenjuju materiju sa okolnim vazduhom.

Alternativni apsorpcioni model raspodele organske supstance između gasovite i čestične faze podrazumeva da je atmosferska aerosol „obložena“ organskim filmom. Poluisparljiva organska jedinjenja se apsorbuju u organski film čestica prema Raulovom (Raoult) zakonu:

$$p_i = p_i^0 \cdot X_i \cdot \gamma_i \quad (5.11)$$

$$\gamma_i \rightarrow 1 \Rightarrow X_i \rightarrow 1$$

Gde su:

X_i - molski udeo supstance i u tečnoj smeši

γ_i - koeficijent aktivnost supstance i

Pankov je pokazao da je napon pare pothlađene tečnosti na liniji zasićenja, p_L^0 , ključni parametar za opis koeficijenta raspodele između gasovite i čestične faze, K_p , kako u slučaju adsorpcije, tako i u slučaju apsorpcije SVOC (Pankow, 1994). Kada procesom raspodele dominira mehanizam apsorpcije u organsku materiju čestica, koeficijent K_p ($\text{m}^3 \mu\text{g}^{-1}$) se može prikazati sledećom relacijom:

$$K_p = \frac{RTf_{OM}}{10^6 M_{OM} \gamma_{OM} p_L^0} \quad (5.12)$$

Gde su:

M_{OM} - srednja molarna masa organske materije u aerosolu (g mol^{-1})

f_{OM} - masena frakcija (udeo) organske materije u aerosolu

γ_{OM} - koeficijent aktivnosti supstance u organskom filmu

10^{-6} - konverzija g u μg

Koeficijent aktivnosti, γ_{OM} , zavisi od karakteristika supstance i sastava aerosola i mera je neidealnosti interakcije između supstance i organske materije u čestici. Nedostatak Pankovog apsorpcionog modela raspodele je što koeficijent γ_{OM} često nije poznat, dok istraživanja pokazuju da vrednost γ_{OM} može značajno varirati za različite klase supstanci (Harner i Bidleman, 1998).

Proces sorpcije organskih supstanci na atmosfersku aerosol može se posmatrati kao kombinacija adsorpcije na površinu čestice i apsorpcije u površinski organski sloj i rezimirati sledećom jednačinom (Pankow, 1994):

$$K_p = \frac{1}{p_L^0} \left\{ RTN_s A_{TSP} \exp[(Q_d - Q_v)/RT] + \frac{RTf_{OM}}{10^6 M_{OM} \gamma_{OM}} \right\} \quad (5.13)$$

Pankov je pokazao da oba pristupa predikciji gas-čestične raspodele izražavaju inverznu proporcionalnost između K_p i p_L^0 i veoma je složeno odrediti dominantni mehanizam sorpcije samo na osnovu zavisnosti $K_p=f(p_L^0)$. Provera validnosti modela predloženih jednačinama (5.10) i (5.12) je, takođe, neprecizna zbog prisustva parametara kao što su N_s , A_{TSP} , M_{OM} i γ_{OM} , čije su vrednosti nepoznate ili nepouzdate, ako su poznate, za atmosfersku aerosol (Cousins i Mackay, 2001; Offenbergl i Baker, 2002).

5.4. K_{OA} apsorpcioni model (1997-1998. godina)

Tokom prethodnih nekoliko decenija, koeficijent K_{OA} se uspešno koristio u opisu raspodele između biotskog materijala i vazduha, ali se tek tokom poslednje dve

decenije pokazao kao veoma koristan u opisu raspodele između gasovite i čestične faze u atmosferi (Harner i Bidleman, 1998).

Logaritamski oblik relacije koja opisuje koeficijent K_p ($\text{m}^3 \mu\text{g}^{-1}$) u slučaju da procesom raspodele dominira mehanizam apsorpcije u organsku materiju čestica (jednačina 5.12), glasi:

$$\log K_p = \log f_{OM} + \log 10^{-6} RT / M_{OM} \gamma_{OM} p_L^0 \quad (5.14)$$

gde izraz $10^{-6} RT / M_{OM} \gamma_{OM} p_L^0$ ukazuje na koeficijent raspodele supstance između organske materije i vazduha.

Fugacitet ili parcijalni pritisak poluisparljivih organskih supstanci u vazduhu je opisan relacijom $C_A RT$, gde je C_A (mol m^{-3}) koncentracija posmatrane supstance u vazduhu. Fugacitet supstance u oktanolu iznosi $X_{oct} \gamma_{oct} p_L^0$ ili $C_{oct} M_{oct} \gamma_{oct} p_L^0 / (10^3 \rho_{oct})$, gde su X_{oct} i C_{oct} molski udeo i koncentracija (mol m^{-3}) SVOC u oktanolu, γ_{oct} je koeficijent aktivnosti, dok su ρ_{oct} (kg m^{-3}) i M_{oct} gustina i molarna masa oktanola, respektivno. Koeficijent raspodele oktanol-vazduh, $K_{OA} = C_{oct} / C_A$, može se tada dobiti izjednačavanjem fugaciteta u dve posmatrane faze, pri ravnotežnim uslovima:

$$K_{OA} = \frac{10^3 \rho_{oct} RT}{M_{oct} \gamma_{oct} p_L^0} \quad (5.15)$$

ili

$$p_L^0 = \frac{10^3 \rho_{oct} RT}{M_{oct} \gamma_{oct} K_{OA}} \quad (5.16)$$

Zamenom jednačine (5.16) za p_L^0 u jednačinu (5.12), dobija se:

$$K_p = 10^{-9} K_{OA} f_{OM} M_{oct} \gamma_{oct} / M_{OM} \gamma_{OM} \rho_{oct} \quad (5.17)$$

Sličnost koeficijenata aktivnosti poluisparljivih organskih supstanci u oktanolu i organskoj materiji, kao i odgovarajućih molarnih masa, koje su uočili Harner (Harner) i Bidlman (Bidleman), dovodi do pojednostavljenja jednačine 5.17 uvođenjem pretpostavki da je: $M_{oct} / M_{OM} = 1$ i $\gamma_{oct} / \gamma_{OM} = 1$ (Harner i Bidleman, 1998):

$$K_p = (10^{-9} / \rho_{oct}) K_{OA} f_{OM} \quad (5.18)$$

Na 20°C, ρ_{oct} iznosi 820 kg/m³. Zamenom vrednosti za gustinu oktanola u jednačinu (5.18), dobija se teorijska veza između koeficijenata raspodele K_p i K_{OA} (Finizio et al., 1997; Harner i Bidleman, 1998; Pankow, 1998):

$$K_p = 1,22 \times 10^{-12} K_{OA} f_{OM} \quad (5.19)$$

Ako je vrednost f_{OM} konstantna za različite izvore aerosola, tada logaritamski oblik jednačine (5.19) glasi:

$$\log K_p = \log K_{OA} + \log f_{OM} - 11,91 \quad (5.20)$$

Log-log dijagram zavisnosti $K_p=f(K_{OA})$ bi trebao da bude linearan, sa nagibom 1 i odsečkom koji zavisi od vrednosti udela f_{OM} .

Međutim, nova istraživanja su opravdanost uvedenih pretpostavki dovela u pitanje. Pojedini autori sugerišu da je odnos koeficijenata aktivnosti poluisparljivih organskih supstanci u oktanolu i organskom filmu veći od 1 ($\gamma_{oct} / \gamma_{OM} \approx 2$), što podrazumeva da, imajući u vidu da je rastvorljivost recipročna vrednost koeficijenta aktivnosti, organska supstanca ima veći afinitet ka organskoj materiji nego ka oktanolu (Chandramouli et al., 2003). Takođe, prosečna vrednost M_{OM} najverovatnije je veća od M_{oct} , koja iznosi 130 g/mol (Lohmann i Lammel, 2004)

Uticaj temperature na koeficijent raspodele K_{OA} uzet je u obzir korišćenjem relacije:

$$\log K_{OA} = A + B/T \quad (5.21)$$

Izmerene temperaturno zavisne vrednosti koeficijenta raspodele K_{OA} su dostupne samo za mali broj policikličnih aromatičnih ugljovodonika.

Opisan K_{OA} apsorpcioni model raspodele podrazumeva poznavanje vrednosti samo dva parametra (koeficijenta K_{OA} i frakcije f_{OM}) koji se lakše određuju nego parametri modela Jung-Pankov. Vrednosti K_{OA} su objavljene za nekoliko grupa organskih supstanci.

Ispitujući sekundarnu organsku aerosol i čađ od sagorevanja drveta, Jang (Jang) je pokazao da ista supstanca ima različite koeficijente aktivnosti u polarnim i nepolarnim aerosolama (Jang et al., 1997). Mogućnost oktanola da adekvatno reprezentuje i polarnu i nepolarnu vrstu organske materije, a što bi predstavljalo bitno ograničenje u primeni K_{OA} modela, nije, još uvek, dovoljno ispitana (Cousins i Mackay, 2001).

5.5. Dahs-Ajsenrajh (Dachs-Eisenreich) dualni model (2000. godina)

Povišene koncentracije policikličnih aromatičnih ugljovodonika u odnosu na vrednosti modelovane korišćenjem apsorpcione teorije, detektovane su u akvatičnom sedimentu. Neadekvatnost jednostavne apsorpcione teorije raspodele PAH između vode i sedimenta istraživači su pripisali interakcijama između hidrofobnih organskih supstanci i čađi koja ima snažan afinitet ka policikličnim aromatičnim ugljovodonicima i ostalim poluisparljivim organskim supstancama (Dachs i Eisenreich, 2000; Lohmann i Lammel, 2004). Izvor čađi u sedimentu je, u najvećoj meri, posledica atmosferske depozicije čestica, tako da se fazna distribucija između PAH i čađi javlja u atmosferskoj aerosoli pre depozicije u akvatični sistem.

Čestice čađi su nusprodukti sagorevanja tečnog i gasovitog goriva i njihovo formiranje zavisi od odnosa sadržaja ugljenika i kiseonika tokom sagorevanja. Istovremeno sa česticama čađi formiraju se i policiklični aromatični ugljovodonicima koji imaju važnu ulogu u rastu atmosferskog aerosola. Kako je uočeno u eksperimentima adsorpcije na aktivnom uglju i gasnoj čađi, kao i u teorijskim razmatranjima, PAH imaju visok afinitet ka karbonizovanim materijalima. Opisano ponašanje policikličnih aromatičnih ugljovodonika je konzistentno sa uočenom korelacijom između koncentracije PAH i sadržaja čađi u aerosoli i zaključeno je da adsorpcija policikličnih aromatičnih ugljovodonika na čađ ili ugljenik u primarnoj atmosferskoj aerosoli može biti veoma važan proces koji upravlja procesom raspodele PAH između gasovite i čestične faze (Dachs i Eisenreich, 2000).

Koeficijent raspodele čađ-vazduh je neophodan za kvantifikaciju sadržaja PAH u atmosferskim karbonizovanim česticama. Dahs i Ajsenrajh su pretpostavili da se, u proračunima, ugljenik iz čađi (*soot carbon*) može simulirati sa elementarnim ugljenikom (EC), i da ne postoje značajne razlike između njih (Dachs i Eisenreich, 2000). U praksi, ugljenik iz čađi, sadrži, pored elementarnog, i frakciju organskog ugljenika. Suprotno apsorpciji polutanata u organsku materiju posmatrane sredine, površina čađi koja je na raspolaganju za distribuciju je ograničena i očekuje se nelinearna adsorpcija. Interval mesta na površini elementarnog ugljenika, sa različitim afinitetima ka molekulima SVOC, je ograničen. Najatraktivnija mesta raspoloživa za adsorpciju će se prva popunjavati, tako da će, pri malim koncentracijama organskih polutanata, mehanizam adsorpcije upravljati procesom raspodele. Sa povećanjem koncentracije, sve više atraktivnih površinskih mesta biće popunjeno i, polako, apsorpcija u organsku materiju čestice postaje mehanizam koji dominira procesom raspodele.

Koeficijent raspodele čađ-vazduh, K_{SA} ($\text{dm}^3 \text{kg}^{-1}$), na temperaturi T , opisan je relacijom:

$$K_{SA} = \frac{K_{SW}}{H'} \quad (5.22)$$

Gde su:

K_{SW} - koeficijent raspodele između čađi i vode ($\text{dm}^3 \text{kg}^{-1}$)

H' - bezdimenziona Henrijeva konstanta

Uticaj temperature na Henrijevu konstantu H' uzet je u obzir korišćenjem relacije:

$$\log H' = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT} + \frac{\Delta S_{vap}}{R} \quad (5.23)$$

Gde su:

ΔH_{vap} - toplota isparavanja (kJ mol^{-1})

ΔS_{vap} - entropija isparavanja ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

Vrednosti koeficijenata K_{SW} i K_{SA} se mogu dobiti u eksperimentima adsorpcije na aktivnom uglju i veće su oko dva reda veličine od koeficijenata raspodele K_{OW} i K_{OA} , respektivno. Otuda potiče i veća tendencija sorpcije policikličnih aromatičnih ugljovodonika na fazu čađi u odnosu na organsku materiju.

Da bi se opisala raspodela organskih polutanata između gasovite i čestične faze, uz pretpostavku da je elementarni ugljenik adekvatna simulacija faze čađi u čestici, Dahs i Ajsenrajh sumiraju dva procesa - adsorpciju u organsku materiju i adsorpciju na elementarni ugljenik aerosola (Dachs i Eisenreich, 2000):

$$K_p = 10^{-12} [(f_{OM} M_{oct} \gamma_{oct} / \rho_{oct} M_{OM} \gamma_{OM}) K_{OA} + f_{EC} (a_{EC} / a_{AC}) K_{SA}] \quad (5.24)$$

Gde su:

K_p - koeficijent raspodele između čestične i gasovite faze u atmosferi ($\text{m}^3 \mu\text{g}^{-1}$)

f_{OM} i f_{EC} - frakcije organske materije i elementarnog ugljenika u atmosferskim česticama, respektivno

ρ_{oct} - gustina oktanola, $0,82 \text{ kg/dm}^3$

a_{EC} i a_{AC} - specifične površine ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) elementarnog ugljenika i aktivnog uglja koji se koriste za eksperimentalno određivanje koeficijenta K_{SA}

$10^{-12} = 10^{-9} \text{ kg}/\mu\text{g} \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{dm}^3$

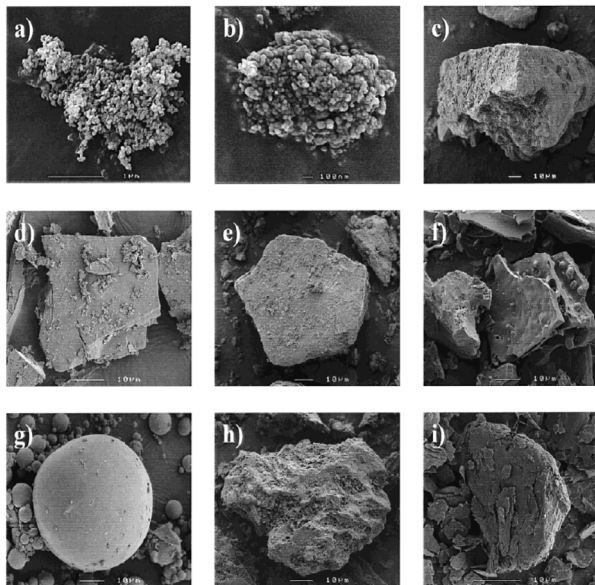
Vrednosti koeficijenata K_{OA} i K_{SA} su temperaturno zavisne; zavisnost K_{OA} vrednosti od temperature opisana je relacijom 5.21, dok je uticaj temperature

na koeficijent K_{SA} uzet u obzir temperaturnom korekcijom vrednosti konstante H' definisanom jednačinom 5.23.

Dahs i Ajsenrajh su u dualni model atmosferske distribucije uveli pretpostavku da su specifične površine elementarnog ugljenika i aktivnog uglja približno jednake, kao i da su molekulske mase organske materije i oktanola i koeficijenti aktivnosti SVOC u organskoj materiji i oktanolu takođe, kao i u K_{OA} apsorpcionom modelu, jednaki (Dachs i Eisenreich, 2000):

$$K_p = 10^{-12} \left[\frac{f_{OM}}{\rho_{ocf}} K_{OA} + f_{EC} K_{SA} \right] \quad (5.25)$$

Međutim, snimci čestica čađi napravljeni elektronskim mikroskopom (slika 5.3) ukazuju da specifične površine pomenutih čestica nisu jednake, tako da se pretpostavke uvedene u model mogu dovesti u pitanje:



Slika 5.3 Snimci čestica čađi: a) čađa u izduvnim gasovima mornih vozila; b) čađa od sagorevanja nafte; c) čađa od sagorevanja drveta; d) čađa od sagorevanja uglja; e) uglj; f) drveni ugljen; g) leteći pepeo; h) aktivni uglj; i) grafit (Jonker i Koelmans, 2002)

Procena atmosferske distribucije primenom Dahs-Ajsenrajh dualnog modela raspodele je ograničena nedostatkom podataka o temperaturnoj zavisnosti koeficijenta raspodele čađ-vazduh, K_{SA} , kao i informacijom koja vrsta čađi

najbolje opisuje ugljenik prisutan u atmosferskim česticama (Galarneau et al., 2006). Za većinu policikličnih aromatičnih ugljovodonika, vrednosti direktnih merenja koeficijenta K_{SA} nisu poznate. Dachs je predložio korišćenje termodinamičkog modela opisanog relacijom 5.26 (van Noort, 2003) za procenu vrednosti K_{SA} u slučaju PAH (Dachs et al., 2004):

$$\log K_{SA} = -0,85 \log p_L + 8,94 - \log\left(\frac{998}{a_{EC}}\right) \quad (5.26)$$

Gde su:

p_L - napon pare pothlađene tečnosti (Pa)

a_{EC} - specifična površina elementarnog ugljenika ($m^2 g^{-1}$)

Zavisnost vrednosti napona pare p_L od temperature procenjuje se primenom jednačine:

$$\log p_L = \frac{m_L}{T} + b_L \quad (5.27)$$

U proračunima se najčešće koristi vrednost od $62,7 m^2/g$ za a_{EC} (Jonker i Koelmans, 2002).

5.6. Eksperimentalni modeli raspodele

Koeficijent raspodele K_P često se koreliše sa naponom pare pothlađene tečnosti na liniji zasićenja, p_L^0 , korišćenjem sledeće relacije (Harner i Bidleman, 1998):

$$\log K_P = m_{p_L} \log p_L^0 + b_{p_L} \quad (5.28)$$

Pri ravnotežnoj raspodeli, vrednost nagiba m_{p_L} , bilo da je adsorpcija ili apsorpcija dominantni mehanizam, trebao bi da bude blizu -1,0 pod pretpostavkom da je, u slučaju adsorpcije, razlika između entalpija desorpcije i isparavanja i broj raspoloživih adsorpcionih mesta na čestici konstantan za posmatranu grupu supstanci, dok je, u slučaju apsorpcije, koeficijent aktivnosti konstantan za određenu klasu jedinjenja. Interpretacija odsečka b_{p_L} zavisi od pretpostavljenog mehanizma interakcije čestica-gas. Ako je supstanca adsorbovana na aktivnim mestima površine adsorbensa, odsečak je određen specifičnom površinom čestica i viškom toplote desorpcije sa površine čestice. Ako je preovlađujući mehanizam raspodele apsorpcija u film oko aerosola, odsečak zavisi od frakcije organske materije u čestici koja učestvuje u procesu raspodele i koeficijenta aktivnosti supstance u organskom filmu.

U dosadašnjim istraživanjima policikličnih aromatičnih ugljovodonika, vrednost koeficijenta m_{p_L} se kretala između -0,52 i -1,04 u urbanim i industrijskim zonama, i od -0,32 do -1,00 na ruralnim i nezagađenim lokalitetima (Yamasaki et al., 1982; Lagocki i Pankow, 1989; Baker i Eisenreich, 1990; Foreman i Bidleman, 1990; Ngabe i Bidleman, 1992; Pankow i Bidleman, 1992; Cotham i Bidleman, 1995; Gustafson i Dickhut, 1997; Simcik et al., 1998; Lohmann et al., 2000; Mandalakis et al., 2002; Naumova et al., 2003; Sitaras et al., 2004; Terzi i Samara, 2004; Vardar et al., 2004; Cincinelli et al., 2007). Mogući razlozi uočenog odstupanja od teorijske vrednosti su greške prilikom uzorkovanja vazduha, neravnotežna gas-čestična raspodela, kao i varijacije vrednosti toplote desorpcije i koeficijena aktivnosti za posmatranu grupu supstanci.

Finicio (Finizio) je opisao dvoparametarsku korelaciju korišćenjem koeficijenta K_{OA} za opis gas-čestične raspodele PAH u atmosferi na 298 K (Finizio et al., 1997):

$$\log K_p = m_{K_{OA}} \log K_{OA} + b_{K_{OA}} \quad (n=10, R^2=0,97) \quad (5.29)$$

gde je $m_{K_{OA}} = 0,79$ i $b_{K_{OA}} = 10,01$. Teorijska osnova modela raspodele ukazuje da vrednost nagiba treba da bude +1,0. Razlog odstupanja eksperimentalne vrednosti nagiba je, najverovatnije, promenljiv odnos $\gamma_{oct} / \gamma_{OM}$ za posmatranu grupu jedinjenja.

Opisane jednoparametarske zavisnosti koeficijenta K_p od, na primer, p_L^0 ili koeficijenta K_{OA} , mogu se koristiti za grube procene atmosferske raspodele između gasovite i čestične faze. Za tačniju procenu K_p , neophodno je koristiti dvoparametarsku korelaciju sa p_L^0 ili K_{OA} , specificiranu tipom aerosola. Najtačnije korelacije uključuju i procenu koeficijena aktivnosti kao funkciju prirode interakcija između supstance i organske materije (u slučaju adsorpcije) ili supstance i površine aerosola (u slučaju adsorpcije). Konačno, takve korelacije mogu da uključe i efekat relativne vlažnosti vazduha, koji je direktno povezan sa sadržajem vode u atmosferskim česticama.

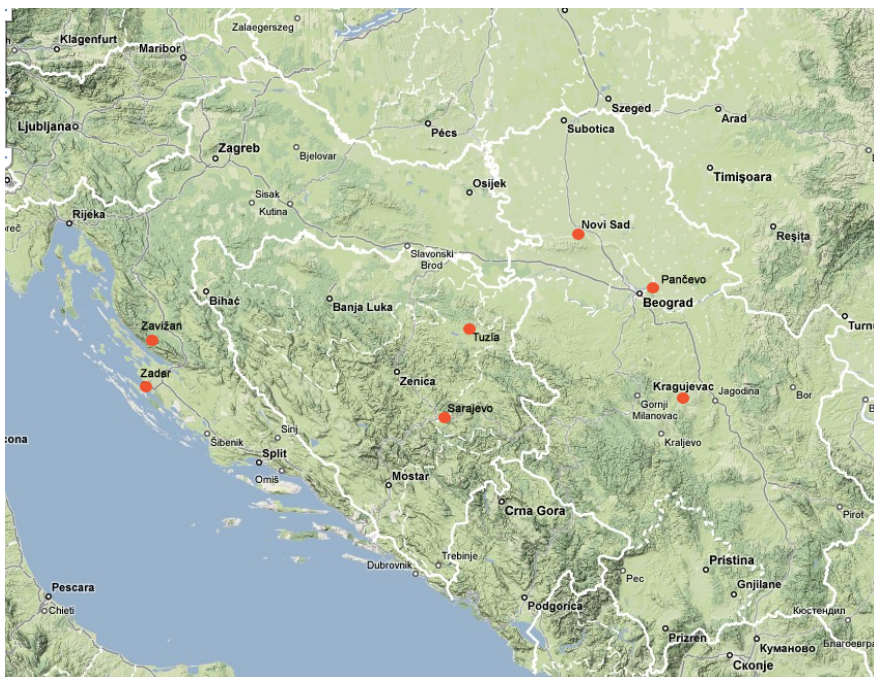
II EKSPERIMENTALNI DEO

6. MATERIAL I METODE

6.1. Lokacije uzorkovanja i opis mernih mesta

Kampanja uzorkovanja ambijentalnog vazduha je realizovana na 24 odabrane lokacije na teritoriji Republike Srbije, Hrvatske i Bosne i Hercegovine, u okviru Petog okvirnog programa Evropske Unije INCO COPERNICUS - ICFP501A2PR02, "Assessment of the selected POPs (PCBs, PCDDs/Fs, OCPs) in the atmosphere and water ecosystems from the waste materials generated by warfare in former Yugoslavia, APOPSBAL", kao i delimično projekta finansiranog od strane Pokrajinskog sekretarijata za nauku i tehnološki razvoj Autonomne Pokrajine Vojvodine "Determining the Persistent Organic Pullutants in Abiotic and Biotic Matirx of Southern Backa". Lokaliteti uzorkovanja su obuhvatili različite oblasti, od nezagađenih i ruralnih, preko urbanih, do industrijskih i veoma kontaminiranih područja.

Slika 6.1 prikazuje prostorni raspored lokacija odabranih za realizaciju kampanje uzorkovanja ambijentalnog vazduha. Oznake, GPS koordinate i opis lokaliteta uzokovanja ambijentalnog vazduha dati su u tabeli 6.1.



Slika 6.1 Lokaliteti mernih mesta na kojima je realizovana kampanja uzorkovanja vazduha

Tabela 6.1 Oznake, GPS koordinate i opis lokaliteta uzorkovanja ambijentalnog vazduha

Mesto uzorkovanja	Oznaka	GPS koordinate	Nadmorska visina [m]	Karakteristike lokaliteta
Hrvatska Zadar - istorijski centar	Z1	N 44°06'45,5" E 15°13'43,3"	33	Urbani
Hrvatska Zadar - Adrija, industrijska zona	Z2	N 44°05'47,6" E 15°15'38,9"	1	Industrijski
Hrvatska Zadar - oštećen transformator	Z3	N 44°06'23,9" E 15°15'48,9"	18	Veoma kontaminiran
Hrvatska Zadar - meteorološka stanica	Z4	N 44°07'48,3" E 15°12'21,2"	6	Urbani
Hrvatska Planina Velebit - Zavižan	ZAV	N 44°48'52,6" E 14°58'31,0"	1 598	Referentni
Bosna i Hercegovina Sarajevo - fabrika nameštaja Standard	S1	N 43°50'41,0" E 18°19'50,1"	509	Industrijski
Bosna i Hercegovina Sarajevo - Hidrometeorološki Institut	S2	N 43°52'04,0" E 18°25'22,3"	645	Urbani
Bosna i Hercegovina Sarajevo - fabrika automobila VW	S3	N 43°53'59,6" E 18°25'59,6"	531	Industrijski
Bosna i Hercegovina Sarajevo - Tenax Vlakovo	S4	N 43°51'28,0" E 18°15'03,4"	526	Ruralno-industrijski

Tabela 6.1 Oznake, GPS koordinate i opis lokaliteta uzokovanja ambijentalnog vazduha (nastavak)

Mesto uzorkovanja	Oznaka	GPS koordinate	Nadmorska visina [m]	Karakteristike lokaliteta
Bosna i Hercegovina Sarajevo – meteorološka stanica Ivan sedlo	S5	N 43° 45'04,1" E 18°02'10,6"	972	Referentni
Bosna i Hercegovina Tuzla – hotel Tuzla, blizina transformatora	T1	N 44° 31'48,4" E 18° 41'08,9"	249	Urbano-industrijski
Bosna i Hercegovina Tuzla – skladište iskorišćenih transformatora	T2	N 44° 31'54,9" E 18° 39'18,3"	247	Veoma kontaminiran
Bosna i Hercegovina Tuzla - rudnik soli	T3	N 44° 32'50,1" E 18° 39'55,8"	253	Urbani
Bosna i Hercegovina Tuzla - meteorološka stanica	T4	N 44° 32'31,5" E 18° 41'06,6"	313	Referentni
Bosna i Hercegovina Tuzla - Bukinje električna centrala	T5	N 44°31'25,2" E 18° 36'01,6"	227	Urbano-industrijski
Srbija Kragujevac - Zastava, Energetika	K1	N 44° 0'10,5" E 20° 54'46,6"	205	Industrijski
Srbija Kragujevac - Zastava, FNP	K2	N 44° 0'13,7" E 20° 54'45,9"	204	Industrijski
Srbija Kragujevac - PMF, centar	K3	N 44° 1'4,2" E 20° 54'45,9"	199	Urbani
Srbija Pančevo - rafinerija nafte	P1	N 44° 49'56,3" E 20° 41'25,4"	82	Industrijski

Tabela 6.1 Oznake, GPS koordinate i opis lokaliteta uzorkovanja ambijentalnog vazduha (nastavak)

Mesto uzorkovanja	Oznaka	GPS koordinate	Nadmorska visina [m]	Karakteristike lokaliteta
Srbija Pančevo - hemijska industrija	P2	N 44° 49'57,0" E 20° 40'17,0"	85	Industrijski
Srbija Pančevo - Gradska skupština, centar	P3	N 44° 52'12,8" E 20° 38'24,1"	130	Urbani
Srbija Novi Sad - rafinerija nafte	N1	N 45° 16'23,3" E 19° 52'12,1"	81	Industrijski
Srbija Novi Sad - naselje Šangaj	N2	N 45° 16'22,7" E 19° 52'24,1"	78	Urbani
Srbija Novi Sad - Sekretarijat, centar	N3	N 45° 14'54,3" E 19° 50'42,9"	59	Urbani

Merno mesto Z1 u Zadru, Republika Hrvatska, locirano je u centru grada i definisano kao urbana oblast. Mesto Z2 u Zadru je smešteno u industrijskoj zoni grada. Lokalitet Z3 (Zadar), lociran u neposrednoj blizini oštećenog transformatora, označen je kao visoko kontaminirana oblast. Meteorološka stanica u Zadru koja predstavlja merno mesto Z4, pripada urbanim lokalitetima. Peti uzorkivač je smešten 150 km severno od Zadra, na planini Velebit, u mestu Zavižan (merno mesto ZAV) i predstavlja referentni lokalitet za područje grada Zadra. Na svakom mernom mestu u Republici Hrvatskoj kolektovano je po deset uzoraka ambijentalnog vazduha. U Bosni i Hercegovini, na svakom mernom mestu je kolektovano po pet uzoraka ambijentalnog vazduha. Lokalitet S1 u Sarajevu, Republika Bosna i Hercegovina, je pozicioniran u neposrednoj blizini fabrike nameštaja Standard i definisan je kao industrijska oblast. Urbano područje grada Sarajeva reprezentuje merno mesto S2, smešteno u blizini Hidrometeorološkog Instituta. Fabrika automobila VW (Sarajevo) koja predstavlja merno mesto S3, pripada industrijskoj zoni grada. Merno mesto Tenax Vlakovo (lokalitet S4, u Sarajevu) označeno je kao ruralno-industrijsko područje. Referentno merno mesto za područje grada Sarajeva je locirano u meteorološkoj stanici Ivan Sedlo (lokalitet S5). Hotel Tuzla (Tuzla, Bosna i Hercegovina), koji se nalazi u blizini transformatora, odabran je za merno mesto T1, definisano kao urbano-industrijsko područje. Veoma kontaminirano područje u Tuzli predstavlja skladište iskorišćenih transformatora, gde je locirano merno mesto T2. Lokalitet uzorkovanja T3 je smešten u rudniku soli Tuzla i označen je kao urbana zona grada. Za referentni lokalitet grada Tuzle izabrana je meteorološka stanica (merno mesto T4). Merno mesto T5 (Tuzla) locirano je u neposrednoj blizini električne centrale Bukinje i predstavlja urbano-industrijsku zonu. Na svim mernim mestima u Republici Srbiji kolektovano je po tri uzorka vazduha ambijenta, sa izuzetkom dva lokaliteta u Pančevu. Na lokalitetima P1 (Rafinerija nafte Pančevo) i P3 (centar grada), tokom kampanje je kolektovano po četiri uzorka vazduha. U Kragujevcu (Republika Srbija), dva uzorkivača su postavljena u krugu fabrike *Zastava vozila* - ispred zgrade Energetike (merno mesto K1) i ispred zgrade Fabrike namenske proizvodnje (merno mesto K2). Merna mesta K1 i K2 pripadaju industrijskim lokalitetima. Treći uzorkivač u Kragujevcu je smešten ispred zgrade Prirodno-matematičkog fakulteta u centru grada i reprezentuje urbani lokalitet K3. Merna mesta P1 i P2 u Pančevu (Srbija) su locirana u industrijskoj zoni grada - Rafinerija nafte Pančevo (P1) i Hemijska industrija Pančevo (P2). Lokaliteti su definisani kao industrijski. Treći lokalitet uzorkovanja u Pančevu, P3, smešten je u centru grada, na krovu zgrade Skupštine grada Pančeva (urbano područje). U Novom Sadu (Republika Srbija), jedan uzorkivač ambijentalnog vazduha je postavljen u krug Rafinerije nafte Novi Sad, ispred zgrade Vatrogasne stanice (merno mesto N1, označeno kao industrijska zona). Merno mesto N2 u Novom Sadu, definisano kao urbana oblast, locirano je u dvorištu predškolske ustanove u naselju Šangaj, u blizini Rafinerije nafte Novi Sad. Lokalitet N3 (Novi Sad) je smešten u dvorište Sekretarijata za zaštitu i unapređenje životne sredine, u centru grada.

Uzorci vazduha su kolektovani tokom maja i juna 2003. i 2004. godine, pri uporedivim meteorološkim uslovima na svim lokalitetima uzorkovanja. Prosečna temperatura ambijentalnog vazduha pri uzorkovanju iznosila je 19°C.

6.2. Metoda uzorkovanja

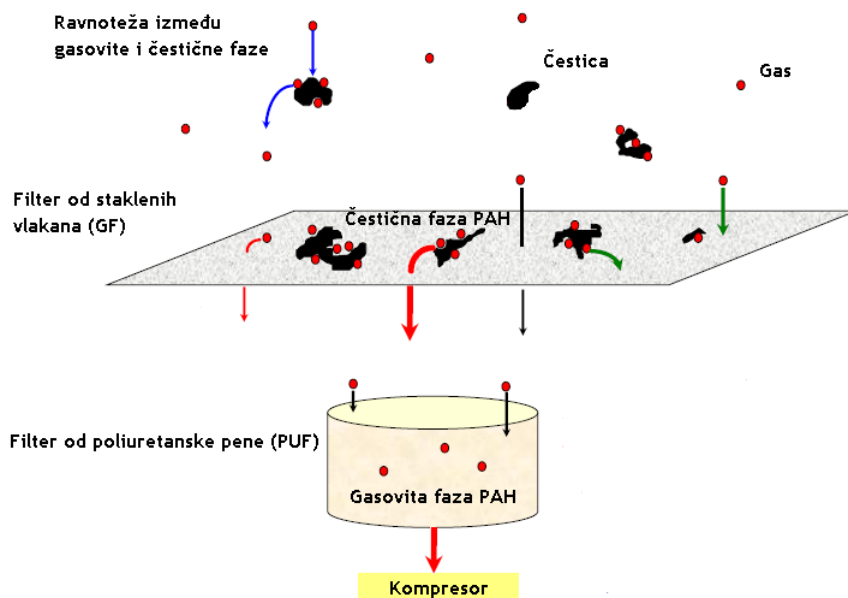
Dok je do sredine '70-tih godina prošlog veka uzorkovanje vazduha na prisustvo poluisparljivih organskih supstanci, kao što su policiklični aromatični ugljovodonici, podrazumevalo upotrebu samo filtera koji su neselektivno zadržavali atmosferske čestice, tokom poslednje četiri decenije su, pored filtera, počeli da se koriste i medijumi za kolektovanje gasovite faze isparljivih organskih supstanci (poliuretanska pena, Tenax ili XAD-2 sorbent). Separatnom analizom filtera i sorbenta, mogu se proceniti koncentracioni nivoi supstanci u gasovitoj i čestičnoj fazi, kao i gas-čestična distribucija polutanata u atmosferi. Danas se, za procenu atmosferske distribucije, koriste različiti uređaji sa filter/sorbent sistemom uzorkovanja, kao i alternativne tehnike uzorkovanja (na primer denuder sistemi). Međutim, jedan od bitnih nedostataka korišćenja denuder sistema je ostvarivanje malog protoka vazduha prilikom uzorkovanja, što znatno povećava limit detekcije polutanata (Müller et al., 1998).

Standardna metoda uzorkovanja nepolarnih aromatičnih supstanci, kao što su policiklični aromatični ugljovodonici, u atmosferi ambijenta je visoko-zapreminsko (Hi-Vol), srednje zapreminsko (Me-Vol) i nisko-zapreminsko (Low-Vol) uzorkovanje vazduha (Turk et al., 2007). Aktivno uzorkovanje vazduha podrazumeva protok poznate količine vazduha, kontrolisane kompresorom, u određenom vremenskom periodu kroz uzorkivač, odnosno module uzorkovanja (filter i sorbent). Ambijentalni vazduh se prvo, pod uglom od 90°, propušta kroz horizontalno postavljeni jednoslojni filter od staklenih vlakana gde se zadržavaju atmosferske čestice veličine iznad 0,1 µm u prečniku, a potom prolazi kroz sorbent, smešten niz tok vazduha u odnosu na filter, koji kolektuje gasovitu fazu supstance (slika 6.2).

Prednost metode aktivnog uzorkovanja vazduha je veoma precizno određivanje zapremine vazduha koja prolazi kroz module uzorkovanja, što omogućava i preciznu detekciju koncentracionih nivoa polutanata u vazduhu. Nedostaci metode su visoka cena i kompleksnost korišćene opreme za uzorkovanja, kao i neophodnost izvora električne energije za rad uzorkivača, što ograničava izbor lokacije monitoringa, period uzorkovanja vazduha i praćenja emisije i imisije polutanata.

Istraživanja sprovedena u poslednjih nekoliko godina ukazuju na greške do kojih može doći primenom aktivne metode uzorkovanja ambijentalnog vazduha; adsorpcija gasovitih supstanci na kolektovane čestice ili na filterski materijal dovodi do detekcije povišenih vrednosti udela supstanci na česticama, u odnosu na realne vrednosti čestičnih frakcija (Mader i Pankow, 2000). S druge strane,

desorpcija ili isparavanje poluisparljivih supstanci sa čestica na filteru će dovesti do detekcije nižih frakcija ispitivane supstance na česticama. U toku uzorkovanja može doći i do hemijske degradacije PAH jedinjenjima kao što su oksidi azota (NO_x - NO , NO_2), hidroksil radikali (OH^\bullet), halogena jedinjenja, azotna kiselina (HNO_3), vodonik peroksid (H_2O_2) i ozon (O_3) (Mandalakis i Stephanou, 2002; Tsapakis i Stephanou, 2003; Ravindra et al., 2008). Nivo učestalosti grešaka pri uzorkovanju i signifikantnost ostupanja od stvarnih vrednosti zavisi, u znatnoj meri, od uslova uzorkovanja kao što su temperatura ambijenta, kao i od atmosferske koncentracije polutanata i oksidanata (Mader i Pankow, 2001).



Slika 6.2 Šematski prikaz rada aktivnog uzorkivača vazduha

6.3. Konfiguracija uzorkivača ambijentalnog vazduha

Kampanja uzorkovanja ambijentalnog vazduha aktivnom metodom u okviru istraživanja sprovedena je korišćenjem visoko-zapreminskog uzorkivača firme *GV2360 Thermoandersen TSP, Graseby-Andersen USA*, dizajniranog da kolektuje ukupne suspendovane čestice (TSP) u atmosferi. Visoko-zapreminski uzorkivač *GV2360* ostvaruje protoke vazduha između 20 i 25 m^3/h , što obezbeđuje zapreminu uzorkovanog vazduha od 250-300 m^3 za period od 24 h, čime korišćen uzorkivač zadovoljava EPA standarde za određivanje koncentracionih nivoa PAH u vazduhu ambijenta (U.S. EPA, 1999).

Uzorkivač GV2360 je projektovan za simulatno kolektovanje suspendovanih čestica i gasovite faze organskih polutanata. Aluminijsko kućište sa poklopcem omogućava rad uzorkivača pri gotovo svim vremenskim uslovima. Na prednjem delu kućišta postavljena su vrata sa sigurnosnom bravom (slika 6.3-a). U gornjem delu kućišta, ispod poklopca, nalazi se ležište za jednoslojni filter od staklenih vlakana za kolektovanje suspendovanih čestica (slika 6.3-b). Unutar kućišta smeštena je čelična cilindrična cev prečnika 9 cm i visine 30 cm za sorbente od poliuretanske pene (slika 6.3-c). Merač protoka vazduha, postavljen u kućištu, prikazan je na slici 6.3-d.



(a)



(b)



(c)



(d)

Slika 6.3 Uzorkivač vazduha GV2360 Thermoandersen TSP

Tokom kampanje uzorkovanja, vazduh ambijenta je kolektovan u ciklusima od po 24 h. Za svaki ciklus uzorkovanja korišćen je po jedan jednoslojni filter od staklenih vlakana, dimenzija 20,3 x 25,4cm (*Whatman grade G653*), kao i dva sorbenta od poliuretanske pene gustine 0,03 g/m³ (*Gumotex Břeclav*), prečnika 9 cm i dužine 5 cm.

Delovi uzorkivača su konstruisani tako da je omogućen lak pristup modulima za uzorkovanje.

6.4. Priprema modula za uzorkovanje

Jednoslojni filteri od staklenih vlakana su, pre početka uzorkovanja, termički obrađeni na temperaturi od 450°C u trajanju od pet časova. Sorbenti od poliuretanske pene su ekstrahovani u Soksletovom aparatu (*Foss Tecator Soxtec 1045 HT-2*) tokom četiri časa. Za ekstrakciju je korišćen rastvor 1:1 aceton/heksan (*Merck*).

Pripremljeni filteri od staklenih vlakana i sorbenti od poliuretanske pene su upakovani u aluminijumsku foliju i smešteni u polietilenske vrećice do početka uzorkovanja.

6.5. Analiza uzoraka

Uzorci su ekstrahovani sa dihlormetanom (CH₂Cl₂) u Sokslet ekstraktoru (*Büchi System B-811 automatic extractor*). Filteri i sorbenti su, pre ekstrakcije, pokvašeni *recovery* surogat standardima (D8-naftalen, D10-fenantren, D12-perilen). Ekstrakti su koncentrisani pod blagom strujom azota i podeljeni na dva dela - jedan za hemijsku analizu, a drugi za genotoksikološko testiranje. Frakcionisanje dobijeno na koloni sa silika gelom (30 cm dužine, 1 cm i.d.) iskorišćeno je za hemijsku analizu sadržaja 16 prioriternih EPA policikličnih aromatičnih ugljovodonika. Analiza je rađena korišćenjem GC-MS sistema (*HP 6890-HP 5972*) opremljenim sa autosemplerom i *JiW Scientific silika kolonom DB-5MS* (60 m × 0,25 mm, 0,25 µm debljina filma) prevučenom sa (5%-fenil)-metilpolisiloksanom. Uzorci (po 1 µl) su injektovani na temperaturi od 80°C. Nakon 2 min, temperatura se povećavala korakom od 15°C/min do 180°C, a potom korakom od 5°C/min do 310°C i krajnja temperatura je održavana 20 min. Kao noseći gas korišćen je helijum pri protoku od 0,2 ml/min. Maseni spektr je dobijen u *scan* modu od 550 m/z za identifikaciju supstanci. Terfenil je korišćen kao interni standard. Standardni rastvor *PROMOCHEM PAH mix 27* korišćen je za kalibraciju. Po jedna slepa proba i po jedan prazan terenski uzorak (*field blank* - neiskorišćeni filter od staklenih vlakana i sorbent od poliuretanske pene) su analizirani sa svakim setom uzoraka.

Analiza uzoraka je realizovana u sertifikovanoj laboratoriji RECETOX, Univerzitet Masarik, Brno, Republika Češka.

6.6. Potvrda kvaliteta/kontrola kvaliteta

Koeficijent regresije (R^2) za kalibracione krive individualnih policikličnih aromatičnih ugljovodonika kretao se od 0,995 do 1,0. Limiti detekcije ($0,8 \text{ pg/m}^3$) i kvantifikacije ($2,5 \text{ pg/m}^3$) su postignuti za sve analite. Varijabilnost determinacije bila je manja od 2%. *Recovery* je određivan za sve uzorke, korišćenjem surogat standarda pre ekstrakcije. Količine su bile slične detektovanim količinama analita u uzorcima. *Recovery* uzoraka je iznosio preko 78%, tako da se *recovery* faktor nije primenjivao na dobijene podatke. *Recovery* prirodnog analita izmeren za referentni materijal kretao se u opsegu od 72% do 102% za PAH. Koncentracije analita na slepim probama su bile veoma male. Prazni terenski uzorci (*field blanks*) su uzeti sa svakog lokaliteta uzorkovanja. Ekstrahovani su i analizirani na koncentracione nivoe PAH na isti način kao i ostali uzorci. Koncentracija analita u *field blanks* nije prelazila 3 % od količine detektovane u uzorcima, što je ukazalo na minimalnu kontaminaciju tokom transporta, skladištenja i analize.

6.7. Određivanje masene koncentracija analita u ambijentalnom vazduhu

Ukupna zapremina uzorkovanog vazduha određuje se korišćenjem relacije:

$$V_a = \frac{\sum_{i=1}^n (T_i \cdot F_i)}{1000 \text{ l/m}^3} \quad (6.1)$$

Gde su:

V_a - ukupna zapremina uzorkovanog vazduha [m^3]

T_i - period uzorkovanja [h]

F_i - prosečni protok vazduha tokom posmatranog perioda uzorkovanja [$\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$]

Zapremina uzorkovanog vazduha koriguje se prema EPA standardima za temperaturu i pritisak (25°C i 760 mmHg) na sledeći način:

$$V_s = V_a \left(\frac{P_b - P_w}{760 \text{ mmHg}} \right) \left(\frac{298 \text{ K}}{t_a} \right) \quad (6.2)$$

Gde su:

V_s - zapremina vazduha na standardnim uslovima (25°C i 760 mmHg) [std. m³, scm]

p_b - prosečni pritisak ambijenta [mmHg]

p_w - napon pare vode na temperaturi kalibracije [mmHg]

t_A - prosečna temperatura ambijentalnog vazduha [°C + 273]

Analizom uzoraka dobija se rezultat u jedinicama mase analita po kolektovanom uzorku. Masena koncentracija analita u uzorku vazduha računa se na sledeći način:

$$C_a = \frac{(m - m_{blank})}{SE \cdot V_a} \quad (6.3)$$

Gde su:

C_a - masena koncentracija analita u vazduhu ($\mu\text{g m}^{-3}$)

m - masa analita u uzorku (μg)

m_{blank} - masa analita u *field blank* (μg)

SE - efikasnost uzorkovanja

V_a - zapremina uzorkovanog vazduha [m^3]

Kao komparativna metoda konvencionalnoj aktivnoj metodologiji, u okviru eksperimentalnog istraživanja, primenjeno je i pasivno uzorkovanje ambijentalnog vazduha. Osnovne karakteristike metode pasivnog uzorkovanja vazduha opisane su u Turk (2006). Tokom kampanje uzorkovanja ambijentalnog vazduha pasivnom metodom, korišćen je uzorkivač sačinjen od dve polusferne kalote od nerđajućeg čelika, prečnika 24 i 30 cm, povezane zajedničkom osovinom, u koju se smeštaju moduli za uzorkovanje, diskovi od poliuretanske pene.

6.8. Analiza eksperimentalnih podataka

Podaci dobijeni u toku eksperimentalnog istraživanja su matematički obrađeni i vizuelno prikazani korišćenjem programskog paketa *Microsoft Office Excel 2003*. Softver *STATISTICA 8* je korišćen za statističku obradu udela supstanci u čestičnoj fazi, kako za izmerene podatke na različitim lokalitetima uzorkovanja, tako i za literaturne vrednosti. Za testiranje teorijskih modela raspodele supstanci između gasovite i čestične faze (Jung-Pankov, K_{OA} i Dahs-Ajsenrajh model), takođe je korišćen program *STATISTICA 8*. Numerički model atmosferske distribucije PAH razvijen je primenom programskog paketa *Mathematica 5.0*.

Eksperimentalni podaci su analizirani i sa aspekta dominantnih izvora emisije, korišćenjem metode dijagnostičkih odnosa.

6.8.1. Metoda dijagnostičkih odnosa

Metoda određivanja izvora atmosferskih policikličnih aromatičnih ugljovodonika se zasniva na različitom sadržaju PAH karakterističnom za pojedine tipove emisije. Specifični policiklični aromatični ugljovodonici, nazvani izvor-markeri, predloženi su kao indikatori određenih procesa kojima se izvor-markeri emituju u životnu sredinu. Za određivanje udela različitih izvora emisije u ukupnom sadržaju PAH u vazduhu, koriste se odnosi koncentracija izvor-markera. Da bi se minimizovali faktori koji ometaju procenu dominantnog izvora emisije (na primer razlika u isparljivosti ili u rastvorljivosti u vodi), proračuni odnosa koncentracija PAH često su ograničeni na supstance sa istom molekulskom masom.

Kao izvor markeri, predloženi su sledeći PAH ili grupe PAH (Ravindra et al., 2008):

- a. Dominacija krizena i benzo(k)fluorantena u koncentracionom profilu policikličnih aromatičnih ugljovodonika ukazuje na njihovo poreklo iz sagorevanja kamenog uglja (Khalili et al., 1995; Smith i Harrison, 1998; Ravindra et al., 2007).
- b. Značajno veći nivoi benzo(ghi)perilena, koronena i fenantrena u odnosu na ostale PAH su indikovani u izduvnim gasovima motornih vozila (Smith i Harrison, 1998; Ravindra et al., 2006).
- c. Dok su dizel motori osnovni izvor emisije lakših PAH, sagorevanje benzina je dominantni izvori PAH veće molekulske mase, poput B(a)P i D(ah)A (Miguel et al., 1998).
- d. Sagorevanje nafte uzrokuje emisiju visokih koncentracija isparljivijih PAH poput fluorena, fluorantena i pirena, što je praćeno umerenom emisijom PAH veće molekulske mase, kao što su benzo(b)fluoranten i indeno(123cd)piren (Harrison et al., 1996; Ravindra et al., 2006).

Metoda dijagnostičkog odnosa za identifikaciju izvora emisije PAH podrazumeva izračunavanje odnosa koncentracija najčešćih policikličnih aromatičnih ugljovodonika. Na primer, u slučaju emisije PAH sagorevanjem uglja, nafte i drveta, odnos koncentracija koronena i benzo(a)pirena je nizak, dok je odnos koncentracija (benzo(ghi)perilen+koronen)/benzo(a)piren visok prilikom emisije policikličnih aromatičnih ugljovodonika sagorevanjem dizel goriva i nafte.

Posmatranjem samo jednog predloženog dijagnostičkog odnosa ponekad je nemoguće doneti ispravan zaključak o izvoru emisije PAH, tako da je identifikacija izvora unapređena korišćenjem više različitih dijagnostičkih odnosa predloženih u tabeli 6.2 i njihovim međusobnim poređenjem:

Tabela 6.2 Dijagnostički odnosi PAH korišćeni kao indikatori izvora emisije

Dijagnostički odnos	Vrednost	Izvori emisije	Literaturni izvor
Indeno(123cd)piren / (Indeno(123cd)piren+Benzo(ghi)perilen)	>0,18 >0,37 >0,56	Automobili Dizel Ugalj	Grimmer et al. (1983); Kavouras et al. (2001); Ravindra et al. (2006)
Fluoranten / (Fluoranten+Piren)	>0,62 0,35-0,70 >0,5	Sagorevanje drveta Sagorevanje dizel goriva Dizel	Rogge et al. (1993a ,b); Mandalakis et al. (2002); Fang et al. (2004); Ravindra et al. (2006)
Benzo(a)piren / Benzo(a)piren+Križen	0,50 0,73 0,49 0,68 0,33	Benzin Motorna vozila sa katalizatorom Dizel Benzin Benzin Dizel Motorna vozila sa katalizatorom	Khalili et al. (1995); Guo et al. (2003) Khalili et al. (1995); Gogou et al. (1996)
Benzo(b)fluoranten / Benzo(k)fluoranten Benzo(a)piren / Benzo(ghi)perilen	>0,5 0,50-0,60 >1,25	Dizel Saobraćaj Smeđi ugalj ^b	Pandey et al. (1999); Park et al. (2002) Pandey et al. (1999); Park et al. (2002)
Indeno(123cd)piren / Benzo(ghi)perilen CPAHs / TPAHs ^a	<0,40 -1 -1	Benzin Dizel Sagorevanje	Caricchia et al. (1999) Prah et al. (1984); Takada et al. (1990); Gogou et al. (1996); Mantis et al. (2005); Ravindra et al. (2006)

Tabela 6.2 Dijagnostički odnosi PAH korišćeni kao indikatori izvora emisije (nastavak)

Dijagnostički odnos	Vrednost	Izvori emisije	Literaturni izvor
Fluoranten/Benzo(e)piren	3,50±0,50	Izdurni gasovi automobila	Oda et al. (2001)
Piren/Benzo(e)piren	6±1	Dizel motor	
Piren/Benzo(a)piren	-10	Benzinski motor	
	-1	Vozni	Neilson (1998)
Fluoranten/Piren	0,60	Emisija PAH nije rezultat sagorevanja fosilnih goriva	Yunker et al. (2002)
Antracen/Antracen+Fenantren	<0,1	Emisija PAH je najvećim delom rezultat sagorevanja fosilnih goriva	

^a Suma nealkilovanih jedinjenja (Fluoren + Piren + Benzo(a)antracen + Krizen + Benzo(b)fluoranten + Benzo(k)fluoranten + Benzo(a)piren + Indeno(123cd)piren + Benzo(ghi)perilen) / Ukupne koncentracije PAH

^b Koristi se za stambeno grejanje i industrijske procese

7. REZULTATI I DISKUSIJA

Definisani ciljevi istraživačkog rada u okviru disertacije bili su karakterizacija atmosferske particije policikličnih aromatičnih ugljovodonika, testiranje postojećih modela predikcije raspodele nepolarnih aromatičnih supstanci između gasovite i čestične faze ambijentalnog vazduha, određivanje dominantnih izvora emisije PAH, kao i razvoj numeričkog modela distribucije radi korekcije teorijskih modela gas-čestične raspodele.

7.1. Raspodela PAH između gasovite faze i atmosferskih čestica

Sa ciljem procene atmosferske distribucije policikličnih aromatičnih ugljovodonika između gasovite i čestične faze atmosfere i sudbine PAH u životnoj sredini usled odvijanja atmosferskih procesa depozicije i hemijske degradacije, neophodno je determinisati koncentracione nivoe polutanata u gasovitoj i čestičnoj fazi ambijentalnog vazduha.

Eksperimentalni podaci dobijeni ukupnim analizama u toku istraživanja prikazani su separatno, za gasovitu (PUF) i čvrstu (GF) fazu atmosfere i diskutovani su sa aspekta gas-čestične atmosferske raspodele. Uticaj fizičko-hemijskih karakteristika pojedinačnih policikličnih aromatičnih ugljovodonika na atmosfersku raspodelu je analiziran.

7.1.1. Atmosferski nivoi PAH u gasovitoj i čestičnoj fazi atmosfere

Koncentracioni nivoi policikličnih aromatičnih ugljovodonika u 129 uzoraka vazduha kolektovanih u okviru istraživanja na 24 opisana lokaliteta prikazani su u tabelama datim u Prilogu I.

Prosečne koncentracije PAH u ambijentalnom vazduhu (gasovita i čestična faza) na 24 lokaliteta prikazani su u tabeli 7.1.

Histogrami koji prikazuju procenete gasovite frakcije i čvrste faze na 24 ispitivana lokaliteta, pri čemu je $U_{\text{deo u gasovitoj fazi}} + U_{\text{deo u čvrstoj fazi}} = 100\%$, služe kao grafička prezentacija atmosferske distribucije policikličnih aromatičnih ugljovodonika (dijagrami 7.1-7.24).

Varijacije udela pojedinačnih policikličnih aromatičnih ugljovodonika u čestičnoj fazi na 24 lokaliteta uzorkovanja prikazani su grafički na dijagramu 7.25. Na dijagramu 7.26 su predstavljene varijacije udela policikličnih aromatičnih ugljovodonika u čestičnoj fazi na mernim mestima u Srbiji.

Tabela 7.1 Prosečne koncentracije PAH u ambijentalnom vazduhu (gasovita i čestična faza) na 24 lokaliteta (ng/m³)

Datum uzorkovanja		23-25. 06. 2004.					
Lokalitet	K1		K2		K3		
Tip uzorka	PUF	GF	PUF	GF	PUF	GF	
Nap	1,056	0,022	1,141	0,024	0,746	0,012	
Acy	0,098	0,002	0,394	0,003	0,154	0,001	
Ace	0,172	0,006	0,156	0,007	0,035	0,003	
Flo	1,220	0,003	1,374	0,004	0,385	0,002	
Phe	16,664	0,037	20,886	0,047	7,665	0,024	
Ant	0,469	0,003	0,809	0,003	0,608	0,003	
Flu	2,984	0,080	4,053	0,098	3,943	0,049	
Pyr	1,727	0,085	2,923	0,094	4,045	0,060	
B(a)A	0,018	0,040	0,038	0,050	0,080	0,024	
Chr	0,100	0,099	0,163	0,174	0,204	0,079	
B(b)F	0,013	0,296	0,012	0,477	0,013	0,239	
B(k)F	0,006	0,122	0,012	0,206	0,010	0,100	
B(a)P	0,002	0,133	0,000	0,158	0,000	0,097	
I(1,2,3-cd)P	0,000	0,318	0,000	0,390	0,000	0,276	
D(ah)A	0,000	0,013	0,000	0,021	0,000	0,011	
B(ghi)P	0,000	0,621	0,000	0,580	0,000	0,514	
Ukupno PAH	24,530	1,880	31,960	2,335	17,888	1,494	

Tabela 7.1 Prosečne koncentracije PAH u ambijentalnom vazduhu (gasovita i čestična faza) na 24 lokaliteta (ng/m³) (nastavak)

Datum uzorkovanja		27-30. 06. 2004.					
Lokalitet	P1		P2		P3		
Tip uzorka	PUF	GF	PUF	GF	PUF	GF	
Nap	1,195	0,010	0,811	0,016	0,454	0,010	
Acy	0,065	0,003	0,050	0,001	0,044	0,001	
Ace	0,063	0,006	0,054	0,006	0,027	0,002	
Flo	1,454	0,003	1,497	0,009	0,171	0,002	
Phe	18,309	0,041	27,364	0,144	3,659	0,030	
Ant	0,679	0,001	1,152	0,007	0,187	0,002	
Flu	2,133	0,024	10,997	0,167	2,160	0,071	
Pyr	1,521	0,020	3,773	0,095	1,831	0,077	
B(a)A	0,023	0,008	0,017	0,018	0,070	0,028	
Chr	0,120	0,018	0,146	0,066	0,206	0,088	
B(b)F	0,041	0,045	0,019	0,220	0,029	0,380	
B(k)F	0,022	0,030	0,010	0,122	0,012	0,144	
B(a)P	0,021	0,016	0,006	0,102	0,000	0,130	
I(1,2,3-cd)P	0,021	0,046	0,005	0,240	0,000	0,365	
D(ah)A	0,000	0,002	0,000	0,013	0,000	0,024	
B(ghi)P	0,035	0,066	0,009	0,320	0,000	0,500	
Ukupno PAH	25,700	0,336	45,909	1,547	8,849	1,853	

Tabela 7.1 Prosečne koncentracije PAH u ambijentalnom vazduhu (gasovita i čestična faza) na 24 lokaliteta (ng/m³) (nastavak)

Datum uzorkovanja Lokalitet	2-4. 07. 2004.					
	N1		N2		N2	
Tip uzorka	PUF	GF	PUF	GF	PUF	GF
Nap	0,571	0,016	0,553	0,030	0,608	0,024
Acy	0,043	0,003	0,043	0,005	0,319	0,005
Ace	0,077	0,003	0,063	0,004	0,030	0,002
Flo	0,467	0,007	0,547	0,006	0,749	0,006
Phe	8,448	0,061	6,866	0,061	4,802	0,060
Ant	0,328	0,004	0,442	0,006	0,174	0,008
Flu	1,583	0,093	1,719	0,129	2,108	0,148
Pyr	1,265	0,095	1,094	0,136	2,077	0,140
B(a)A	0,052	0,052	0,059	0,069	0,074	0,050
Chr	0,194	0,122	0,184	0,134	0,196	0,139
B(b)F	0,023	0,466	0,021	0,428	0,029	0,429
B(k)F	0,012	0,176	0,015	0,170	0,012	0,181
B(a)P	0,000	0,163	0,002	0,189	0,005	0,197
I(1,2,3-cd)P	0,000	0,377	0,000	0,430	0,003	0,536
D(ah)A	0,000	0,037	0,000	0,026	0,000	0,038
B(ghi)P	0,000	0,486	0,000	0,564	0,012	0,737
Ukupno PAH	13,062	2,161	11,608	2,387	11,195	2,699

Tabela 7.1 Prosečne koncentracije PAH u ambijentalnom vazduhu (gasovita i čestična faza) na 24 lokaliteta (ng/m³) (nastavak)

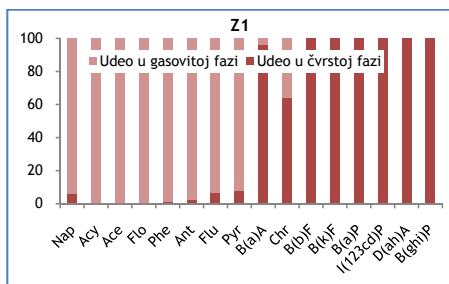
Datum uzorkovanja		13-22. 05. 2003.											
		Z1		Z2		Z3		Z4		ZAV			
Lokalitet	Tip uzorka	PUF	GF	PUF	GF	PUF	GF	PUF	GF	PUF	GF	PUF	GF
	Nap	1,292	0,062	1,273	0,048	0,431	0,040	0,424	0,040	0,476	0,035	0,476	0,035
	Acy	0,397	0,001	0,433	0,002	0,167	0,001	0,090	0,000	0,245	0,001	0,245	0,001
	Ace	0,171	0,000	0,148	0,000	0,121	0,000	0,048	0,000	0,048	0,000	0,048	0,000
	Flo	1,248	0,007	1,426	0,008	1,214	0,007	0,682	0,003	0,350	0,001	0,350	0,001
	Phe	3,969	0,044	5,097	0,045	3,823	0,036	2,030	0,022	1,171	0,015	1,171	0,015
	Ant	0,141	0,004	0,149	0,001	0,097	0,006	0,060	0,002	0,101	0,002	0,101	0,002
	Flu	0,714	0,048	0,898	0,050	0,668	0,036	0,416	0,027	0,283	0,022	0,283	0,022
	Pyr	0,568	0,043	0,755	0,050	0,523	0,034	0,312	0,024	0,212	0,020	0,212	0,020
	B(a)A	0,000	0,007	0,001	0,010	0,001	0,005	0,002	0,002	0,002	0,003	0,002	0,003
	Chr	0,025	0,041	0,035	0,055	0,045	0,036	0,021	0,020	0,011	0,015	0,011	0,015
	B(b)F	0,000	0,042	0,000	0,054	0,000	0,032	0,000	0,020	0,000	0,014	0,000	0,014
	B(k)F	0,000	0,034	0,000	0,042	0,000	0,034	0,000	0,018	0,000	0,014	0,000	0,014
	B(a)P	0,000	0,021	0,000	0,027	0,000	0,020	0,000	0,012	0,000	0,007	0,000	0,007
	I(1,2,3-cd)P	0,000	0,045	0,000	0,055	0,000	0,025	0,000	0,014	0,000	0,010	0,000	0,010
	D(ah)A	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	B(ghi)P	0,000	0,086	0,000	0,119	0,000	0,062	0,000	0,034	0,000	0,016	0,000	0,016
	Ukupno PAH	8,525	0,487	10,214	0,567	7,091	0,373	4,084	0,237	2,900	0,174	2,900	0,174

Tabela 7.1 Prosečne koncentracije PAH u ambijentalnom vazduhu (gasovita i čestična faza) na 24 lokaliteta (ng/m³) (nastavak)

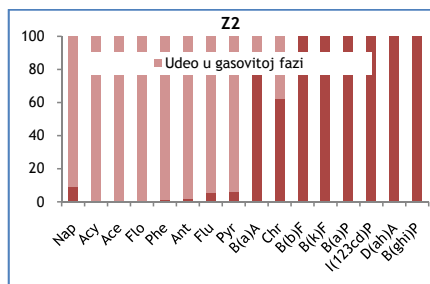
Datum uzorkovanja		7-11. 05. 2004.											
Lokalitet	S1		S2		S3		S4		S5				
Tip uzorka	PUF	GF	PUF	GF	PUF	GF	PUF	GF	PUF	GF			
Nap	2,949	0,037	2,656	0,056	0,541	0,036	0,693	0,057	0,376	0,058			
Acy	4,013	0,025	2,797	0,031	1,305	0,027	1,645	0,014	0,692	0,006			
Ace	0,691	0,005	0,324	0,007	0,252	0,006	0,257	0,002	0,156	0,001			
Flo	5,917	0,039	3,902	0,046	2,436	0,039	5,117	0,021	2,141	0,014			
Phe	17,708	0,246	15,425	0,308	8,041	0,302	20,565	0,267	6,664	0,107			
Ant	1,517	0,028	1,787	0,038	0,602	0,038	2,328	0,059	0,482	0,016			
Flu	4,503	0,578	4,759	0,571	1,958	0,601	6,426	1,008	1,678	0,275			
Pyr	3,835	0,613	4,549	0,629	1,404	0,588	5,343	1,261	1,203	0,260			
B(a)A	0,039	0,514	0,032	0,756	0,020	0,427	0,101	0,502	0,014	0,074			
Chr	0,132	0,856	0,108	1,148	0,093	0,693	0,372	0,842	0,067	0,211			
B(b)F	0,000	1,031	0,000	1,240	0,000	0,972	0,000	1,099	0,000	0,222			
B(k)F	0,000	0,458	0,000	0,573	0,000	0,384	0,000	0,635	0,000	0,144			
B(a)P	0,000	0,571	0,000	0,745	0,000	0,479	0,000	0,688	0,000	0,106			
I(1,2,3-cd)P	0,000	0,405	0,000	0,561	0,000	0,346	0,000	0,494	0,000	0,079			
D(ah)A	0,000	0,048	0,000	0,051	0,000	0,052	0,000	0,042	0,000	0,006			
B(ghi)P	0,000	0,551	0,000	0,727	0,000	0,433	0,000	0,602	0,000	0,095			
Ukupno PAH	41,304	6,006	36,339	7,488	16,651	5,424	42,847	7,594	13,473	1,675			

Tabela 7.1 Prosečne koncentracije PAH u ambijentalnom vazduhu (gasovita i čestična faza) na 24 lokaliteta (ng/m³) (nastavak)

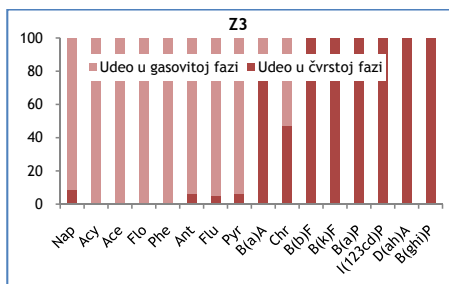
Datum uzorkovanja Lokalitet	13-17. 05. 2004.											
	T1		T2		T3		T4		T5			
Tip uzorka	PUF	GF	PUF	GF	PUF	GF	PUF	GF	PUF	GF		
Nap	2,785	0,049	2,868	0,066	2,261	0,043	1,565	0,048	1,402	0,062		
Acy	9,746	0,049	11,790	0,045	5,637	0,036	3,766	0,021	2,484	0,033		
Ace	0,782	0,005	1,065	0,006	0,591	0,005	0,526	0,003	0,399	0,005		
Flo	11,700	0,066	16,989	0,066	9,341	0,053	7,949	0,035	8,349	0,064		
Phe	32,837	0,532	38,484	0,499	26,135	0,399	22,001	0,291	25,992	0,526		
Ant	4,801	0,069	5,806	0,062	3,474	0,053	2,339	0,044	3,285	0,086		
Flu	7,990	1,493	9,216	1,623	6,381	1,074	5,231	0,811	6,882	1,141		
Pyr	6,719	1,774	8,308	1,975	5,065	1,212	4,198	0,910	5,255	1,272		
B(a)A	0,283	2,669	0,219	3,138	0,278	1,475	0,107	1,068	0,226	1,415		
Chr	0,381	3,188	0,336	3,758	0,440	1,823	0,246	1,567	0,405	2,028		
B(b)F	0,013	3,267	0,006	3,765	0,013	2,145	0,003	1,642	0,007	2,795		
B(k)F	0,006	1,549	0,004	1,736	0,008	1,048	0,002	0,825	0,005	1,163		
B(a)P	0,000	3,103	0,000	3,420	0,000	1,872	0,000	1,206	0,003	1,760		
I(1,2,3-cd)P	0,000	2,217	0,000	2,692	0,000	1,453	0,000	0,822	0,001	1,214		
D(ah)A	0,000	0,237	0,000	0,305	0,000	0,170	0,000	0,094	0,000	0,141		
B(ghi)P	0,000	2,052	0,000	2,991	0,000	1,311	0,000	0,854	0,002	1,211		
Ukupno PAH	78,044	22,317	95,092	26,149	59,623	14,172	47,933	10,241	54,697	14,916		



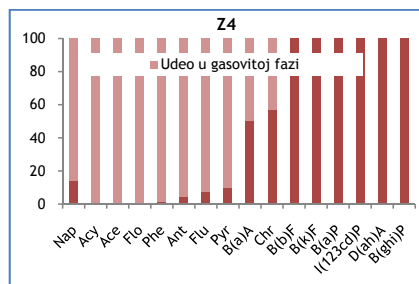
Dijagram 7.1 Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu Z1 (%)



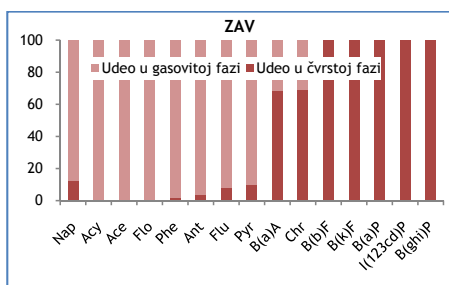
Dijagram 7.2 Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu Z2 (%)



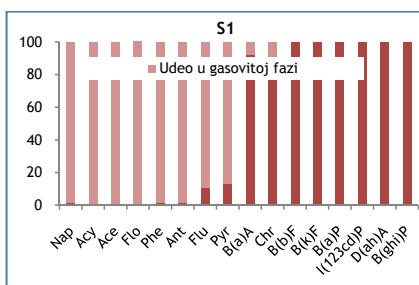
Dijagram 7.3 Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu Z3 (%)



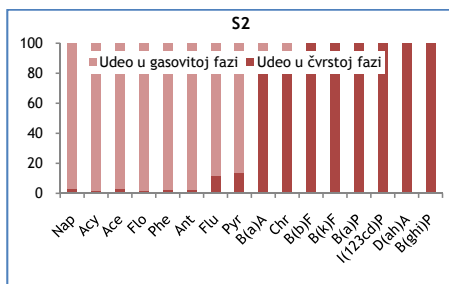
Dijagram 7.4 Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu Z4 (%)



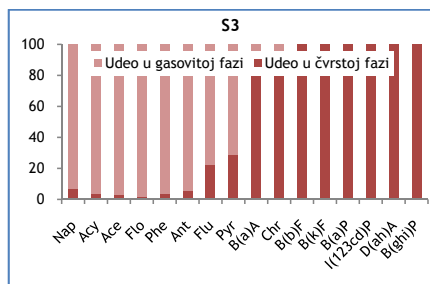
Dijagram 7.5 Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu ZAV (%)



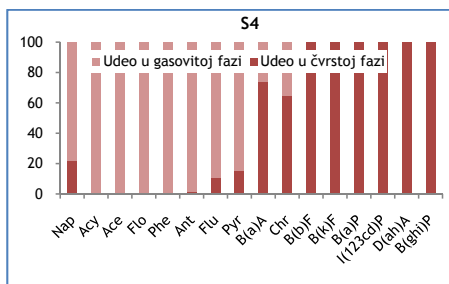
Dijagram 7.6 Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu S1 (%)



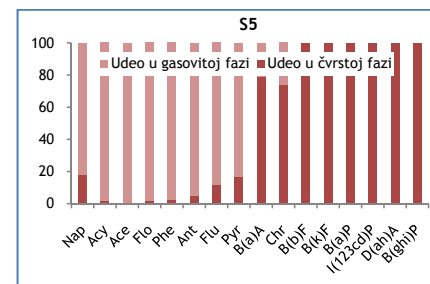
Dijagram 7.7 Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu S2 (%)



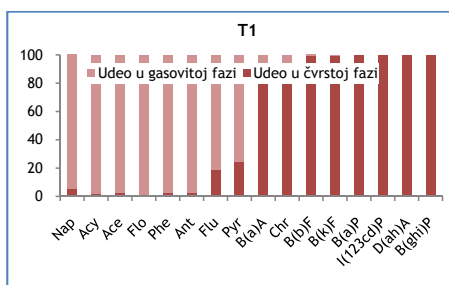
Dijagram 7.8 Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu S3 (%)



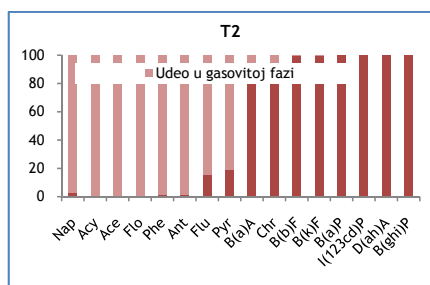
Dijagram 7.9 Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu S4 (%)



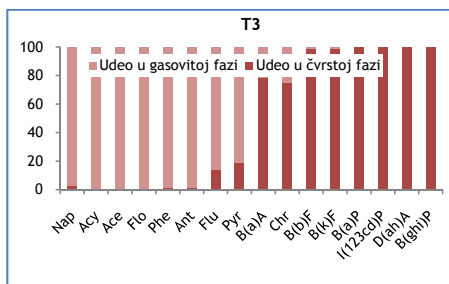
Dijagram 7.10 Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu S5 (%)



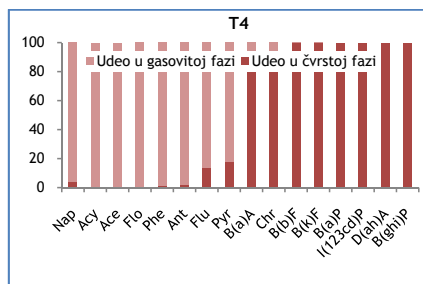
Dijagram 7.11 Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu T1 (%)



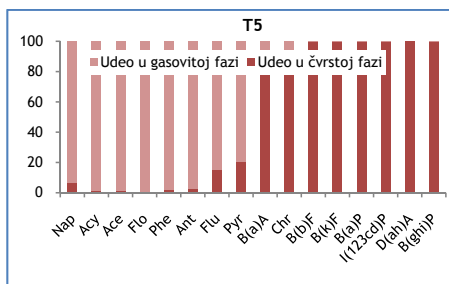
Dijagram 7.12 Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu T2 (%)



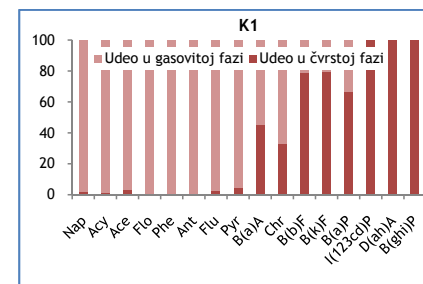
Dijagram 7.13 Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu T3 (%)



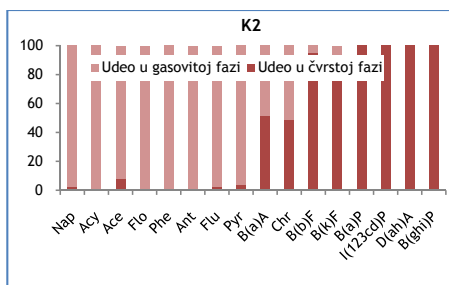
Dijagram 7.14 Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu T4 (%)



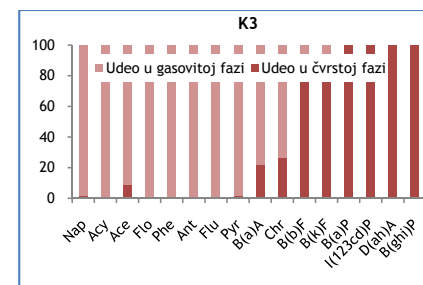
Dijagram 7.15 Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu T5 (%)



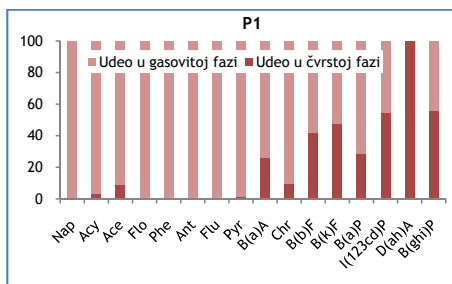
Dijagram 7.16 Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu K1 (%)



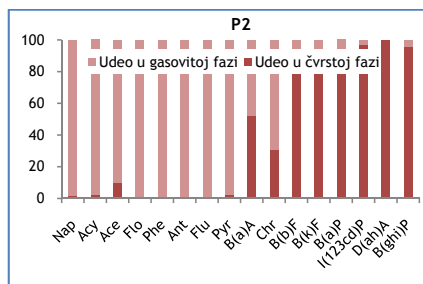
Dijagram 7.17 Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu K2 (%)



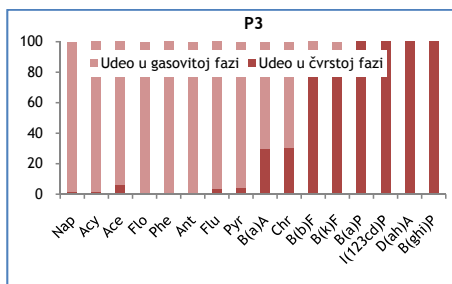
Dijagram 7.18 Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu K3 (%)



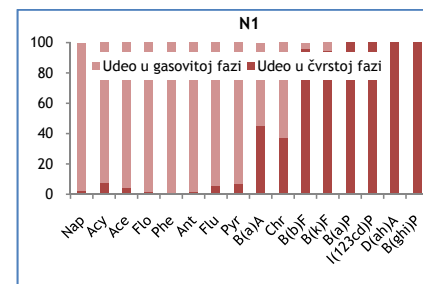
Dijagram 7.19 Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu P1 (%)



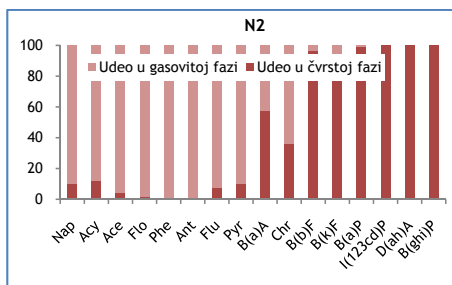
Dijagram 7.20 Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu P2 (%)



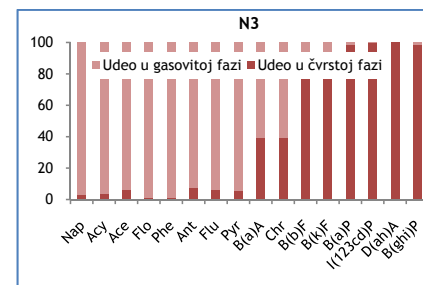
Dijagram 7.21 Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu P3 (%)



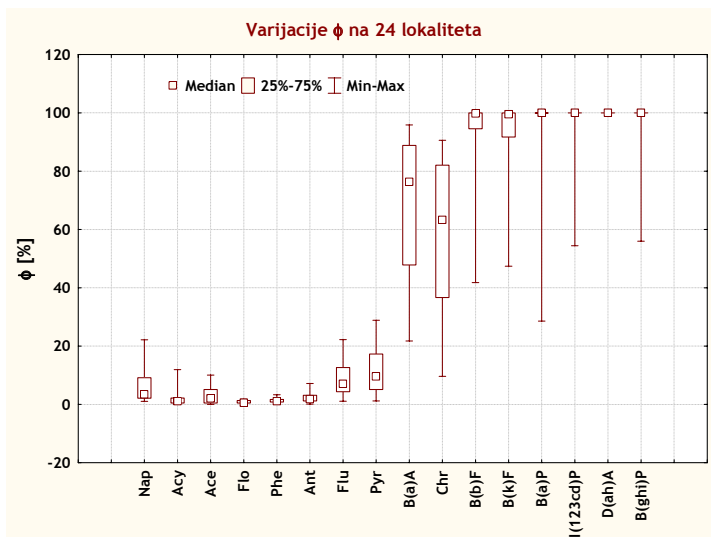
Dijagram 7.22 Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu N1 (%)



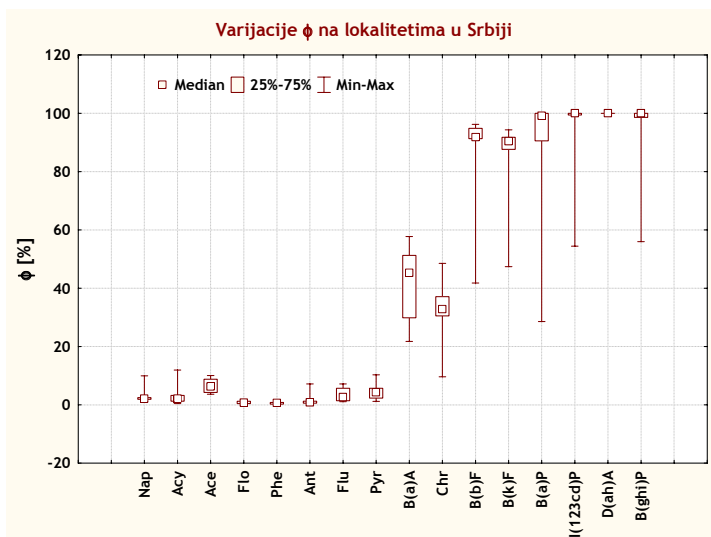
Dijagram 7.23 Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu N2 (%)



Dijagram 7.24 Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu N3 (%)



Dijagram 7.25 Varijacije udela pojedinačnih PAH u čestičnoj fazi na 24 lokaliteta uzorkovanja



Dijagram 7.26 Varijacije udela pojedinačnih PAH u čestičnoj fazi na lokalitetima u Srbiji

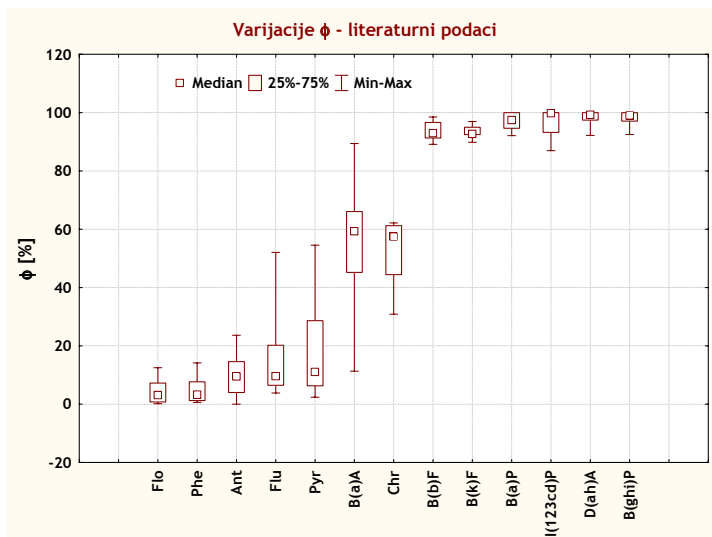
Poređenje vrednosti frakcija PAH u čestičnoj fazi (ϕ vrednosti) daje znatno drugačije rezultate u odnosu na komparaciju vrednosti koeficijenata raspodele ispitivanih supstanci između čestične i gasovite faze (K_p vrednosti) na različitim lokalitetima. Dok koeficijenti raspodele ne uzimaju u obzir količinu ukupnih suspendovanih čestica (TSP) u ambijentalnom vazduhu i vrednosti K_p se ne razlikuju značajno od lokaliteta do lokaliteta, udeli supstanci u čestičnoj fazi daju informaciju o sumarnoj količini policikličnih aromatičnih ugljovodonika povezanih sa česticama i mogu se očekivati znatno veće varijacije u vrednostima ϕ na različitim lokacijama (na lokalitetima sa visokim sadržajem prašine, odnosno TSP u atmosferi, frakcije supstanci u čestičnoj fazi su povećane), što se i reflektovalo na rezultate sprovedenog istraživanja.

Poređenjem udela 16 ispitivanih PAH u čestičnoj fazi na različitim lokalitetima u Srbiji, Hrvatskoj i Bosni i Hercegovini, najmanja varijabilnost je uočena za PAH niske (Nap, Acy, Ace, Flo, Phe i Ant) i visoke molekulske mase (B(b)F, B(k)F, B(a)P, I(123cd)P, D(ah)A i B(ghi)P). Eksperimentalno dobijeni podaci ukazuju na gotovo potpunu sorpciju polutanata B(b)F, B(k)F, B(a)P, I(1,2,3-cd)P, D(ah)A i B(ghi)P na česticama, sa izuzetkom mernog mesta P1 (Rafinerija nafte Pančevo), gde frakcije navedenih PAH, osim dibenz(ah)antracena, u čvrstoj fazi iznose oko 50%. Uočena specifična raspodela posmatranih PAH na lokalitetu P1 ne manifestuje, apriorno, nisku koncentraciju ukupnih suspendovanih čestica u atmosferi. Povišene koncentracije gasovitih PAH emitovanih iz postrojenja rafinerije nafte ili PAH sorbovanih na ultra-fine čestice koje se ne mogu kolektovati na filterima od staklenih vlakana, su, najverovatnije, odgovorne za uočenu atmosfersku distribuciju PAH na lokaciji P1. Mala varijabilnost udela PAH niske i visoke molekulske mase u čvrstoj fazi atmosfere na različitim tipovima lokaliteta (od visoko kontaminiranih do nezagađenih), ukazuje na prisustvo lokalnih izvora emisije čestica sa visokim potencijalom za vezivanje policikličnih aromatičnih ugljovodonika.

Najveće varijacije izmerenih udela u čestičnoj fazi javile su se u slučaju benz(a)antracena i krizena. Na ispitivanim lokacijama u Bosni i Hercegovini vrednosti ϕ za pomenute polutante bile su znatno više od vrednosti uočenih na lokalitetima u Srbiji i Hrvatskoj. Na lokalitetu S2 (Hidrometeorološki institut u Sarajevu) udeli polutanata su se kretali i do 94,93% za benz(a)antracen i 90,57% u slučaju krizena. Najniži udeli benz(a)antracena i krizena u čestičnoj fazi detektovani su na teritoriji Srbije i iznose 21,78% za B(a)A (lokalitet K3, Prirodno-matematički fakultet, Kragujevac) i 9,64% za Chr (lokalitet P1, Rafinerija nafte Pančevo). Razlog za visoke udele B(a)A i Chr u čestičnoj fazi je veća koncentracija ukupnih suspendovanih čestica u ambijentalnom vazduhu Bosne i Hercegovine, u odnosu na ostala ispitivana merna mesta. Na isti način se mogu objasniti i varijacije frakcija ϕ za Flu i Pyr. Na posmatranim lokalitetima u Bosni i Hercegovini, vrednosti udela fluorantena i pirena u čestičnoj fazi kretale su se od 10,89 - 28,87 %, dok su u Srbiji i Hrvatskoj frakcije u čvrstoj fazi iznosile od 1,09 - 10,32 %.

7.1.2. Poređenje eksperimentalno dobijenih udela PAH u čestičnoj fazi sa literaturnim podacima

Literaturno dostupni podaci o udelima pojedinih policikličnih aromatičnih ugljovodonika u čestičnoj fazi (ϕ vrednosti) za različite tipove lokaliteta uzorkovanja prikazani su u tabeli 7.2. Varijacije prikazanih literaturnih vrednosti udela PAH u čestičnoj fazi prikazani su grafički na dijagramu 7.27.



Dijagram 7.27 Varijacije literaturnih vrednosti udela pojedinih PAH u čestičnoj fazi

Poređenjem dijagrama 7.27 sa dijagramima 7.25 i 7.26 može se uočiti sličnost literaturnih ϕ vrednosti sa udelima PAH u čestičnoj fazi na mernim mestima u Srbiji, gde nije primećena nespecifična koncentracija ukupnih suspendovanih čestica u vazduhu kao, na primer, u slučaju Bosne i Hercegovine, što se i reflektovalo na vrednosti frakcije ϕ (dijagram 7.25).

7.1.3. Faktori koji utiču na raspodelu između gasovite i čestične faze u atmosferi

Određene fizičko-hemijske karakteristike nepolarnih aromatičnih jedinjenja utiču na raspodelu supstanci između gasovite faze i atmosferskih čestica. Dijagrami u kojima je izmerena raspodela gas-čvrsto prikazana u zavisnosti od odabranih fizičko-hemijskih svojstava supstanci, služe za identifikaciju karakteristika koje mogu biti korišćene za predikciju atmosferske distribucije.

Tabela 7.2 Literaturne vrednosti udela pojedinih PAH u čestičnoj fazi

Tip lokaliteta	Ruralni lokalitet (1)	Ruralni lokalitet (2)	Ruralni lokalitet (2)	Ruralni lokalitet (2)	Urbani lokalitet (2)	Suburbani lokalitet (3)	Ruralni lokalitet (4)	Priobalna oblast (4)	Urbani lokalitet (4)	Urbani lokalitet (5)	Priobalna oblast (5)	Nezagaden lokalitet (5)
PAH												
Flo	0,14	-	-	-	-	0,76	-	-	-	7,25	3,08	12,50
Phe	0,61	11,70	7,69	3,40	3,08	0,87	7,67	1,99	1,62	7,03	0,80	14,17
Ant	-	-	-	-	10,06	0,63	23,62	15,58	8,89	13,59	0,00	7,41
Flu	4,62	52,07	41,41	19,97	20,49	6,87	13,23	6,59	3,84	6,38	6,98	12,12
Pyr	4,86	51,59	54,53	26,29	29,77	7,77	27,52	7,93	2,40	9,05	4,23	13,04
B(a)A	59,26	-	-	-	89,39	60,04	45,21	66,05	11,32	40,74	55,00	66,67
Chr	44,44	-	-	-	-	57,45	61,25	62,17	30,87	-	-	-
B(b)F	93,63	-	-	-	92,02	98,52	91,30	93,85	89,11	-	-	-
B(k)F	92,72	-	-	-	89,83	-	95,00	96,97	92,48	-	-	-
B(a)P	97,47	-	-	-	92,90	-	94,64	95,45	92,11	100	100	100
I(123cd)P	99,49	-	-	-	-	≈100	86,96	96,59	89,83	100	100	100
D(ah)A	98,44	-	-	-	-	≈100	92,16	97,50	97,38	100	100	100
B(ghi)P	96,99	-	-	-	-	≈100	92,50	97,14	97,93	100	100	100

¹ Su et al., 2006

² Galarnau et al., 2006

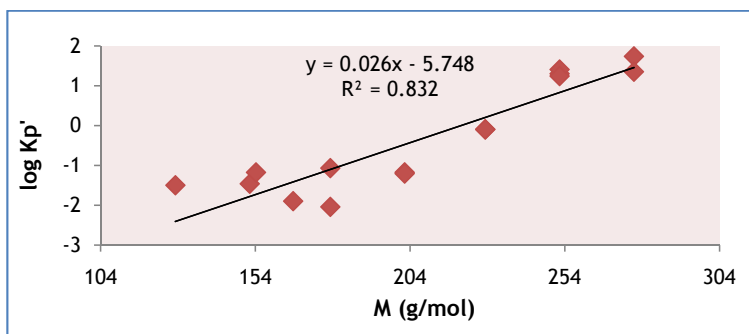
³ Vasilakos et al., 2007

⁴ Terzi i Samara, 2004

⁵ Mandalakis et al., 2002

- Molarna masa

Na dijagramu 7.28 je prikazana zavisnost raspodele gas-čvrsto, izražene kao $\log(K_p')$, u funkciji od molarne mase pojedinačnih supstanci, kao mere veličine molekula policikličnih aromatičnih ugljovodonika.

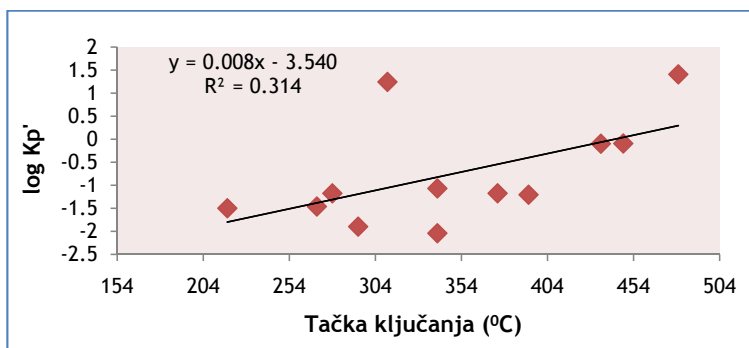


Dijagram 7.28 Dijagram zavisnosti $\log(K_p')$ u funkciji od molekulske mase PAH na reprezentativnom lokalitetu N3

Rezultati pokazuju zadovoljavajuću linearnu zavisnost između udela PAH u čestičnoj fazi atmosfere i molarne mase supstance, sa koeficijentom korelacije $R^2 = 0,83$.

- Tačka ključanja

Za policiklične aromatične ugljovodonike, tačka ključanja je u određenoj funkcionalnoj vezi sa veličinom molekula.

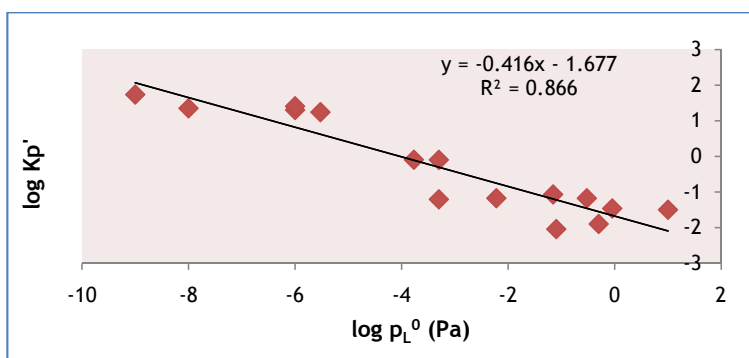


Dijagram 7.29 Dijagram zavisnosti $\log(K_p')$ u funkciji od tačke ključanja PAH na reprezentativnom lokalitetu N3

Međutim, na ispitivanim lokalitetima, izmerena atmosferska raspodela PAH nije linearno zavisna od vrednosti tački ključanja za posmatrane supstance (dijagram 7.29).

- Napon pare

Napon pare je ključna fizičko-hemijska karakteristika koja utiče na distribuciju supstance između gasovite faze i atmosferskih čestica. Komponente definisane kao poluispaljive organske supstance (SVOC) su na sobnoj temperaturi najčešće u čvrstom stanju, sa tačkom topljenja preko 298K.



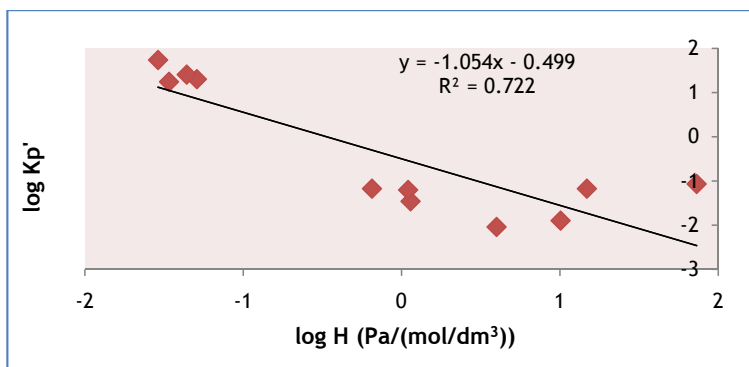
Dijagram 7.30 Dijagram zavisnosti $\log(K_p')$ u funkciji od $\log p_L^0$ za PAH na reprezentativnom lokalitetu N3

Na dijagramu zavisnosti $\log(K_p')$ od $\log p_L^0$ posmatranih supstanci (dijagram 7.30) uočena je zadovoljavajuća linearna veza, sa koeficijentom korelacije $R^2 = 0,87$.

- Henrijeva konstanta

Henrijeva konstanta, H , se procenjuje iz odnosa napona pare i rastvorljivosti u vodi posmatrane supstance, i može se koristiti za procenu atmosferske distribucije. Za PAH više molekulske mase, eksperimentalno određene vrednosti Henrijeve konstante ne postoje, tako da se H određuje računskim putem. Kako su vrednosti napona pare i rastvorljivosti u vodi za PAH velike molekulske mase veoma male, tako i greške pri njihovom ekperimentalnom određivanju mogu biti značajne, dok su vrednosti Henrijeve konstante, računane korišćenjem takvih eksperimentalnih podataka, najčešće netačne.

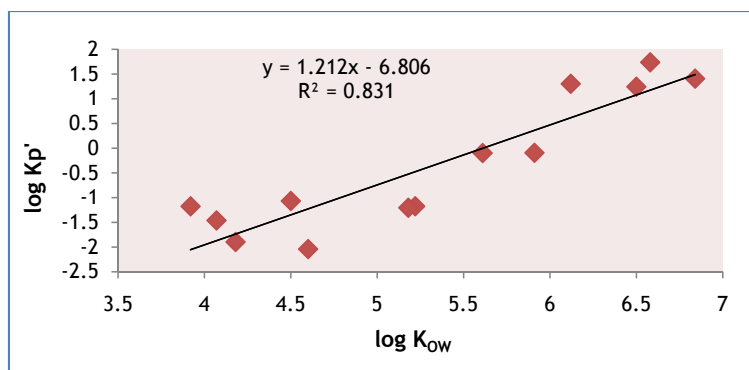
Dijagram 7.31 prikazuje zavisnost izmerene raspodele gas-čvrsto od vrednosti $\log H$. Koeficijent korelacije prikazane zavisnosti iznosi 0,72.



Dijagram 7.31 Dijagram zavisnosti $\log(K_p')$ u funkciji od $\log H$ za PAH na reprezentativnom lokalitetu N3

- Koeficijent raspodele 1-oktanol-voda

Koeficijent raspodele 1-oktanol-voda (K_{OW}) je fizičko-hemijska karakteristika koja je u funkcionalnoj vezi sa veličinom molekula.

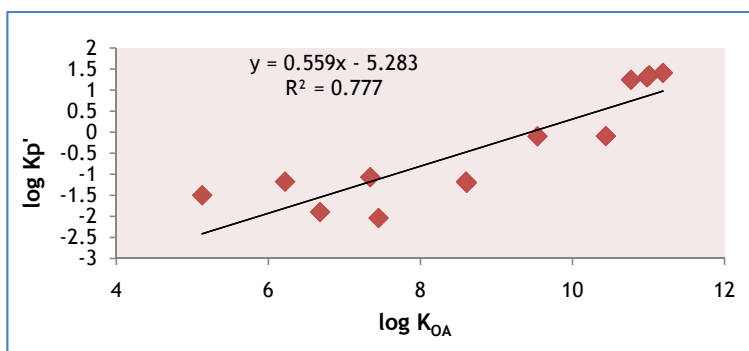


Dijagram 7.32 Dijagram zavisnosti $\log(K_p')$ u funkciji od $\log K_{OW}$ za PAH na reprezentativnom lokalitetu N3

Iako je eksperimentalno određivanje vrednosti K_{OW} veoma složeno, a podaci su često nepouzdana, dijagram zavisnosti $\log(K_p')$ od $\log K_{OW}$ (dijagram 7.32) pokazuje da particija supstanci između gasovite i čestične faze u atmosferi može uspešno biti korelisana sa koeficijentom raspodele oktanol-voda ($R^2 = 0,83$).

- Koeficijent raspodele 1-oktanol-vazduh

Fizičko-hemijska karakteristika koja u znatnoj meri utiče na raspodelu supstance između gasovite i čvrste faze u atmosferi je koeficijent raspodele 1-oktanol-vazduh, K_{OA} .



Dijagram 7.33 Dijagram zavisnosti $\log(K_p')$ u funkciji od $\log K_{OA}$ za PAH na reprezentativnom lokalitetu N3

Na dijagramu 7.33 je uočena zadovoljavajuća korelacija između $\log(K_p')$ i $\log K_{OA}$ za posmatrane PAH (vrednost R^2 iznosi 0,78).

Korišćene vrednosti za tačke ključanja, napon pare pothladene tečnosti, Henrijeve konstante i koeficijenata raspodele oktanol-voda ispitivanih policikličnih aromatičnih ugljovodonika preuzete su iz Mackay et al., 2006. Vrednosti koeficijenata raspodele oktanol-vazduh ispitivanih PAH izračunate su korišćenjem jednačine: $K_{OA} = \frac{K_{ov}RT}{H}$.

7.2. Testiranje postojećih modela raspodele supstanci između gasovite i čestične faze

Na eksperimentalnim rezultatima dobijenim u okviru istraživačkog rada doktorske disertacije, ispitana je validnost različitih modela atmosferske distribucije:

- Korelacija $\log K_p - \log p_L^0$ i $\log K_p - \log K_{OA}$,
- Jung-Pankov adsorpcioni model,
- K_{OA} adsorpcioni model i
- Dachs-Ajsenrajh dualni model.

7.2.1. Eksperimentalni modeli raspodele

7.2.1.1. Korelacija $\log K_p - \log p_L^0$

Eksperimentalno dobijene vrednosti za koncentraciju ukupnih suspendovanih čestica (TSP) bile su dostupne za lokalitete u Novom Sadu i za jedan lokalitet u Pančevu (tabele 7.3-7.4). Literaturne vrednosti koncentracija ukupnih suspendovanih čestica u vazduhu u zavisnosti od tipa lokaliteta prikazane su u tabeli 7.5.

Tabela 7.3 Rezultati merenja koncentracije TSP u Novom Sadu (Republika Srbija, 2004)

Merno mesto	Šangaj, dvorište predškolske ustanove, Školska bb	Naučni Institut za ratarstvo i povrtarstvo Novi Sad, Novi Sad, Maksima Gorkog 30
Period merenja	15. 07. - 25. 07. 2004.	14. 07. - 25. 07. 2004.
Broj merenja	11	12
Jedinica mere	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Pravilnikom normirana vrednost	120	120
Srednja vrednost	187	205
Minimalna vrednost	116	124
Maksimalna vrednost	267	256
Standardna devijacija	52,13	44,27
% > GVI	90,91	100

Tabela 7.4 Rezultati merenja koncentracije TSP u Pančevu (Zavod za zaštitu zdravlja Pančevo, 2004.)

Merno mesto	Zavod za zaštitu zdravlja Pančevo, Pasterova 2
Period merenja	01. 06. - 30. 06. 2004.
Broj merenja	10
Jedinica mere	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Pravilnikom normirana vrednost	120
Srednja vrednost	114
Minimalna vrednost	47
Maksimalna vrednost	173
Medijana	115
Broj dana > GVI	5

Tabela 7.5 Literaturne vrednosti koncentracija TSP prema tipu lokaliteta (Whitby, 1978)

Tip vazduha	TSP ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Nezagađeni referentni lokalitet	9
Ruralni lokalitet	42
Suburbani lokalitet	60
Urbani lokalitet	100

Na osnovu raspoloživih eksperimentalnih podataka i literaturnih vrednosti, za proračun koeficijenta raspodele (K_p) iz izmerene frakcije PAH u čvrstoj fazi (ϕ), korišćene su sledeće vrednosti TSP:

- Za lokalitete P1, P2 i P3: $TSP = 114 \mu\text{g}/\text{m}^3$;
- Za lokalitete N1 i N2: $TSP = 187 \mu\text{g}/\text{m}^3$;
- Za lokalitet N3: $TSP = 205 \mu\text{g}/\text{m}^3$;
- Za lokalitete K1, K2, K3, Z1, Z2, Z3, Z4, S1, S2, S3, S4, T1, T2, T3, T4 i T5: $TSP = 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (vrednost objavljena za tipične urbane uslove);
- Za lokalitete ZAV i S5: $TSP = 60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (vrednost objavljena suburbani lokalitet).

Rezultati linearne regresione analize između vrednosti $\log K_p$ ($\log K_p'$) za šesnaest prioriternih EPA PAH u ukupno 129 uzoraka na 24 lokaliteta i $\log p_L^0$ vrednosti ispitivanih PAH dati su u tabelama 7.6 i 7.7. Značajna korelacija ($p < 0,05$) je uočena na 20 od 24 lokaliteta.

Rezultujuće relacije jedno-parametarske linearne regresione analize su:

$$\log K_p = -0,51 \log p_L^0 - 3,97 \quad (7.1)$$

$$\log K_p' = -0,51 \log p_L^0 - 1,95 \quad (7.2)$$

Statistički značajni ($p < 0,05$) koeficijenti korelacije za vrednosti $\log K_p$ ($\log K_p'$) - $\log p_L^0$ uočeni su za većinu lokaliteta, osim na mernim mestima Z3, Z4, ZAV i S4. Nagibi dijagrama $\log K_p$ ($\log K_p'$) - $\log p_L^0$ kretali su se u intervalu od -0,31 do -0,77 za statistički značajne slučajeve, sa prosečnom vrednosti od -0,51. Odsečci su varirali od -3,18 do -4,29 (sa prosečnom vrednosti od -3,97) na dijagramima $\log K_p$ - $\log p_L^0$ i od -1,54 do -2,29 (sa prosečnom vrednosti od -1,95) na dijagramima $\log K_p'$ - $\log p_L^0$. Vrednosti R^2 su se kretale od 0,49 do 0,89, sa prosekom od 0,68.

Tabela 7.6 Koeficijenti linearne regresije između izmerenih $\log K_p$ vrednosti i $\log p_L^0$ vrednosti
 $(\log K_p = m_{p_L} \log p_L^0 + b_{p_L})$

Lokalitet	Period uzorkovanja	n	m_{p_L}	b_{p_L}	R^2
P1	27.06.04. - 30.06.04.	15	-0,31	-4,24	0,67
P2		15	-0,38	-3,95	0,76
P3		12	-0,46	-4,06	0,81
N1	02.07.04. - 04.07.04.	12	-0,45	-4,08	0,80
N2		13	-0,46	-3,91	0,73
N3		15	-0,42	-3,99	0,87
K1	23.06.04. - 25.06.04.	12	-0,53	-4,26	0,76
K2		12	-0,57	-4,25	0,76
K3		12	-0,48	-4,29	0,72
Srednje vrednosti koeficijenata (Srbija):			-0,45	-4,11	0,76
Z1	13.05.03. - 22.05.03.	9	-0,47	-4,01	0,55
Z2		9	-0,43	-3,92	0,47
Srednje vrednosti koeficijenata (Hrvatska):			-0,45	-3,97	0,51
S1	07.05.04. - 11.05.04.	10	-0,66	-4,17	0,74
S2		10	-0,61	-3,78	0,65
S3		10	-0,55	-3,54	0,69
S5		10	-0,40	-3,18	0,49
T1	13.05.04. - 17.05.04.	12	-0,65	-3,75	0,88
T2		12	-0,77	-4,20	0,87
T3		12	-0,69	-4,13	0,89
T4		12	-0,74	-4,14	0,87
T5		15	-0,55	-3,67	0,85
Srednje vrednosti koeficijenata (BiH):			-0,62	-3,84	0,77
Srednje vrednosti koeficijenata (svi lokaliteti):			-0,51	-3,97	0,68

Tabela 7.7 Koeficijenti linearne regresije između
između izmerenih $\log K_p'$ vrednosti i $\log p_L^0$ vrednosti
($\log K_p' = m_{p_L} \log p_L^0 + b_{p_L}'$)

Lokalitet	Period uzorkovanja	n	m_{p_L}	b_{p_L}'	R^2
P1	27.06.04. - 30.06.04.	15	-0,31	-2,19	0,67
P2		15	-0,38	-1,89	0,76
P3		12	-0,46	-2,00	0,81
N1	02.07.04. - 04.07.04.	12	-0,45	-1,81	0,80
N2		13	-0,46	-1,64	0,73
N3		15	-0,42	-1,68	0,87
K1	23.06.04. - 25.06.04.	12	-0,53	-2,26	0,76
K2		12	-0,57	-2,25	0,76
K3		12	-0,48	-2,29	0,72
Srednje vrednosti koeficijenata (Srbija):			-0,45	-2,00	0,76
Z1	13.05.03. - 22.05.03.	9	-0,47	-2,01	0,55
Z2		9	-0,43	-1,92	0,47
Srednje vrednosti koeficijenata (Hrvatska):			-0,45	-1,97	0,51
S1	07.05.04. - 11.05.04.	10	-0,66	-2,17	0,74
S2		10	-0,61	-1,78	0,65
S3		10	-0,55	-1,54	0,69
S5		10	-0,40	-1,56	0,49
T1		13.05.04. - 17.05.04.	12	-0,65	-1,75
T2	12		-0,77	-2,20	0,87
T3	12		-0,69	-2,13	0,89
T4	12		-0,74	-2,14	0,87
T5	15		-0,55	-1,67	0,85
Srednje vrednosti koeficijenata (BiH):			-0,62	-1,88	0,77
Srednje vrednosti koeficijenata (svi lokaliteti):			-0,51	-1,95	0,68

Da bi se ispitala neslaganja između eksperimentalnih i teorijski očekivanih vrednosti m_{pL} (teorijska vrednost nagiba iznosi -1,0), prvi aspekt koji treba uzeti u obzir je mogućnost da uzorkivač nije kolektovao reprezentativne uzorke gasovite i čestične faze, tačnije, da je došlo do prolaska gasovite faze PAH kroz sorbent od poliuretanske pene i sorpcije supstanci na filter od staklenih vlakana. Sa druge strane, smatra se i da sorpcija gasovite faze PAH nema uticaja na izmerene K_p (ϕ) vrednosti kada se uzorkuje vazduh sa visokim koncentracijama TSP, pošto velika površina uzorkovanih čestica ima veći kapacitet sorpcije od samog filtera (Sitaras et al., 2004).

Drugi mogući razlog odstupanja nagiba od teorijske vrednosti je neravnotežna raspodela posmatranih supstanci između gasovite faze i aerosoli, uzrokovana različitim faktorima kao što su promene temperature, reakcije u gasovitoj fazi i emisija lokalnih izvora. Kratke razdaljine između lokaliteta uzorkovanja i izvora policikličnih aromatičnih ugljovodonika (na primer motorna vozila, industrijska postrojenja) rezultovale su u uzorkovanju aerosoli neposredno nakon njihove emisije, kada se ravnotežna raspodela još nije uspostavila. Manji nagib dobijen u istraživanju, u odnosu na teorijsku vrednost, objašnjava se i prisustvom inertne faze PAH u atmosferskoj aerosoli. Prilikom odvijanja procesa sagorevanja, u atmosferu se emituju čestice u čiji sastav ulaze, između ostalih supstanci, i policiklični aromatični ugljovodonici. Deo nastalih PAH ostaje trajno inkorporiran u matriksu atmosferskih čestica i nije raspoloživ za raspodelu sa gasovitom fazom, formirajući, na taj način, inertnu fazu i povećavajući udeo policikličnih aromatičnih ugljovodonika u čestičnoj fazi (Fernandez et al., 2002).

Treći aspekt koji objašnjava odstupanje nagiba od teorijske vrednosti jeste da, iako je ravnoteža uspostavljena, vrednost nagiba ne mora obavezno imati teorijsku vrednost od -1. Vrednosti koeficijenata aktivnosti korišćene u proračunima su osnovni faktor koji doprinosi odstupanju nagiba od teorijske vrednosti. Razlike u hemijskom sastavu aerosoli utiču na sorpcione karakteristike čestica i uzrokuju različite vrednosti koeficijenata aktivnosti supstanci u atmosferskim česticama.

7.2.1.2. Korelacija $\log K_p$ - $\log K_{OA}$

Rezultati linearne regresione analize između vrednosti $\log K_p$ ($\log K_p'$) šesnaest prioriternih EPA PAH u ukupno 129 uzoraka na 24 lokaliteta i $\log K_{OA}$ vrednosti dati su u tabelama 7.8 i 7.9. Značajna korelacija ($p < 0,05$) je uočena na 19 od 24 lokaliteta.

Tabela 7.8 Koeficijenti linearne regresije između izmerenih $\log K_p$ vrednosti i $\log K_{OA}$ vrednosti
 $(\log K_p = m_{K_{OA}} \log K_{OA} + b_{K_{OA}})$

Lokalitet	Datum uzorkovanja	n	$m_{K_{OA}}$	$b_{K_{OA}}$	R^2
P1	27.06.04. - 30.06.04.	13	0,43	-7,12	0,60
P2	28.06.04. - 30.06.04.	13	0,54	-7,44	0,69
P3	27.06.04. - 30.06.04.	11	0,49	-7,09	0,71
N1	02.07.04. - 04.07.04.	11	0,52	-7,40	0,75
N2	02.07.04. - 04.07.04.	12	0,54	-7,34	0,68
N3	02.07.04. - 04.07.04.	13	0,56	-7,59	0,78
K1	23.06.04. - 25.06.04.	11	0,60	-8,00	0,69
K2	23.06.04. - 25.06.04.	11	0,61	-8,01	0,66
K3	23.06.04. - 25.06.04.	11	0,50	-7,32	0,60
Srednje vrednosti koeficijenata (Srbija):			0,53	-7,48	0,68
Z1	13.05.03. - 22.05.03.	8	0,41	-6,31	0,54
Srednje vrednosti koeficijenata (Hrvatska):			0,41	-6,31	0,54
S1	07.05.04. - 11.05.04.	9	0,67	-8,26	0,78
S2	07.05.04. - 11.05.04.	9	0,61	-7,56	0,69
S3	07.05.04. - 11.05.04.	9	0,55	-6,96	0,71
S5	07.05.04. - 11.05.04.	9	0,39	-5,57	0,51
T1	13.05.04. - 17.05.04.	11	0,73	-8,29	0,83
T2	13.05.04. - 17.05.04.	11	0,86	-9,55	0,84
T3	13.05.04. - 17.05.04.	11	0,76	-8,83	0,84
T4	13.05.04. - 17.05.04.	11	0,82	-9,21	0,82
T5	13.05.04. - 17.05.04.	13	0,78	-8,74	0,84
Srednje vrednosti koeficijenata (BiH):			0,69	-8,11	0,76
Srednje vrednosti koeficijenata (svi lokaliteti):			0,54	-7,30	0,66

Tabela 7.9 Koeficijenti linearne regresije između izmerenih $\log K_p'$ vrednosti i $\log K_{OA}$ vrednosti
 $(\log K_p' = m_{K_{OA}} \log K_{OA} + b_{K_{OA}}')$

Lokalitet	Datum uzorkovanja	n	$m_{K_{OA}}$	$b_{K_{OA}}'$	R^2
P1	27.06.04. - 30.06.04.	13	0,43	-5,07	0,60
P2	28.06.04. - 30.06.04.	13	0,54	-5,38	0,69
P3	27.06.04. - 30.06.04.	11	0,49	-5,03	0,71
N1	02.07.04. - 04.07.04.	11	0,52	-5,13	0,75
N2	02.07.04. - 04.07.04.	12	0,54	-5,07	0,68
N3	02.07.04. - 04.07.04.	13	0,56	-5,28	0,78
K1	23.06.04. - 25.06.04.	11	0,60	-6,00	0,69
K2	23.06.04. - 25.06.04.	11	0,61	-6,01	0,66
K3	23.06.04. - 25.06.04.	11	0,50	-5,32	0,60
Srednje vrednosti koeficijenata (Srbija):			0,53	-5,37	0,68
Z1	13.05.03. - 22.05.03.	8	0,41	-4,31	0,54
Srednje vrednosti koeficijenata (Hrvatska):			0,41	-4,31	0,54
S1	07.05.04. - 11.05.04.	9	0,67	-6,26	0,78
S2	07.05.04. - 11.05.04.	9	0,61	-5,56	0,69
S3	07.05.04. - 11.05.04.	9	0,55	-4,96	0,71
S5	07.05.04. - 11.05.04.	9	0,39	-3,95	0,51
T1	13.05.04. - 17.05.04.	11	0,73	-6,29	0,83
T2	13.05.04. - 17.05.04.	11	0,86	-7,55	0,84
T3	13.05.04. - 17.05.04.	11	0,76	-6,83	0,84
T4	13.05.04. - 17.05.04.	11	0,82	-7,21	0,82
T5	13.05.04. - 17.05.04.	13	0,78	-6,74	0,84
Srednje vrednosti koeficijenata (BiH):			0,69	-6,15	0,76
Srednje vrednosti koeficijenata (svi lokaliteti):			0,54	-5,28	0,66

Rezultujuće relacije jedno-parametarske linearne regresione analize su:

$$\log K_p = 0,54 \log K_{OA} - 7,30 \quad (7.3)$$

$$\log K_p' = 0,54 \log K_{OA} - 5,28 \quad (7.4)$$

Statistički značajni ($p < 0,05$) koeficijenti korelacije za vrednosti $\log K_p$ ($\log K_p'$) - $\log K_{OA}$ uočeni su za većinu lokaliteta, osim na mernim mestima Z2, Z3, Z4, ZAV i S4. Nagibi dijagrama $\log K_p$ ($\log K_p'$) - $\log K_{OA}$ kretali su se u intervalu od 0,39 do 0,86 za statistički značajne slučajeve sa prosečnom vrednosti od 0,54. Odsecci su varirali od -5,57 do -9,55 (sa prosečnom vrednosti od -7,30) na dijagramima $\log K_p$ - $\log K_{OA}$ i od -3,95 do -7,55 (sa prosečnom vrednosti od -5,28) na dijagramima $\log K_p'$ - $\log K_{OA}$. Vrednosti R^2 su se kretale od 0,51 do 0,84, sa prosekom od 0,66.

Nagibi na dijagramu $\log K_p$ ($\log K_p'$) - $\log K_{OA}$ manji od teorijske vrednosti (+1,0) mogu biti rezultat delovanja drugih mehanizama atmosferske distribucije, osim apsorpcije. Odstupanje nagiba od vrednosti +1,0 ukazuje i na mogućnost da oktanol nije reprezentativna simulacija supstrata za sve organske vrste koje postoje u aerosoli i da se karakteristike sorpcije u organskoj materiji razlikuju od sorpcije u oktanolu (Cousins i Mackay, 2001; Fernandez et al., 2002; Lohmann i Lammel, 2004; Tasdemir i Esen, 2007).

7.2.1.3. Poređenje literaturnih vrednosti koeficijenta linearne regresije sa koeficijentima linearne regresije dobijenim u istraživanju

Koeficijenti linearne regresije za relaciju tipa: $\log K_p = m_{p_L} \log p_L^0 + b_{p_L}$ dobijeni u okviru istraživanja i koeficijenti dostupni u literaturi, radi međusobnog poređenja, prikazani su u Tabeli 7.10.

Tabela 7.10 Izračunate i literaturne vrednosti koeficijenti linearne regresije za relaciju tipa $\log K_p = m_{p_L} \log p_L^0 + b_{p_L}$

Relacija	Lokalitet uzorkovanja	Tip lokaliteta	Referenca
$\log K_p = -0,31 \log p_L^0 - 4,24$ $R^2 = 0,67$	Pančevo, Srbija	Industrijska zona	Istraživanje u okviru disertacije
$\log K_p = -0,38 \log p_L^0 - 3,95$ $R^2 = 0,76$	Pančevo, Srbija	Industrijska zona	
$\log K_p = -0,46 \log p_L^0 - 4,06$ $R^2 = 0,81$	Pančevo, Srbija	Urbani lokalitet	
$\log K_p = -0,45 \log p_L^0 - 4,08$ $R^2 = 0,80$	Novi Sad, Srbija	Industrijska zona	
$\log K_p = -0,46 \log p_L^0 - 3,91$ $R^2 = 0,73$	Novi Sad, Srbija	Urbani lokalitet	

REZULTATI I DISKUSIJA

Relacija	Lokalitet uzorkovanja	Tip lokaliteta	Referenca
$\log Kp = -0,42 \log p^{\circ}_L - 3,99$ $R^2 = 0,87$	Novi Sad, Srbija	Urbani lokalitet	Istraživanje u okviru disertacije
$\log Kp = -0,53 \log p^{\circ}_L - 4,26$ $R^2 = 0,76$	Kragujevac, Srbija	Industrijska zona	
$\log Kp = -0,57 \log p^{\circ}_L - 4,25$ $R^2 = 0,76$	Kragujevac, Srbija	Industrijska zona	
$\log Kp = -0,48 \log p^{\circ}_L - 4,29$ $R^2 = 0,72$	Kragujevac, Srbija	Urbani lokalitet	
$\log Kp = -0,47 \log p^{\circ}_L - 4,01$ $R^2 = 0,55$	Zadar, Hrvatska	Urbani lokalitet	
$\log Kp = -0,43 \log p^{\circ}_L - 3,92$ $R^2 = 0,47$	Zadar, Hrvatska	Industrijska zona	
Nije statistički značajno	Zadar, Hrvatska	Veoma kontaminiran lokalitet	
Nije statistički značajno	Zadar, Hrvatska	Urbani lokalitet	
Nije statistički značajno	Zavižan, Hrvatska	Referentni lokalitet	
$\log Kp = -0,66 \log p^{\circ}_L - 4,17$ $R^2 = 0,74$	Sarajevo, BIH	Industrijska zona	
$\log Kp = -0,61 \log p^{\circ}_L - 3,78$ $R^2 = 0,65$	Sarajevo, BIH	Urbani lokalitet	
$\log Kp = -0,55 \log p^{\circ}_L - 3,54$ $R^2 = 0,69$	Sarajevo, BIH	Industrijska zona	
Nije statistički značajno	Sarajevo, BIH	Industrijska zona	
$\log Kp = -0,40 \log p^{\circ}_L - 3,18$ $R^2 = 0,49$	Sarajevo, BIH	Referentni lokalitet	
$\log Kp = -0,65 \log p^{\circ}_L - 3,75$ $R^2 = 0,88$	Tuzla, BIH	Industrijska zona	
$\log Kp = -0,77 \log p^{\circ}_L - 4,20$ $R^2 = 0,87$	Tuzla, BIH	Lokalitet visoke kontaminacije	
$\log Kp = -0,69 \log p^{\circ}_L - 4,13$ $R^2 = 0,89$	Tuzla, BIH	Urbani lokalitet	
$\log Kp = -0,74 \log p^{\circ}_L - 4,14$ $R^2 = 0,87$	Tuzla, BIH	Referentni lokalitet	
$\log Kp = -0,55 \log p^{\circ}_L - 3,67$ $R^2 = 0,85$	Tuzla, BIH	Industrijska zona	
$\log Kp = -0,73 \log p^{\circ}_L - 6,47$ $R^2 = 0,93$	Prato, Italy	Industrijska zona	Cincinelli et al., 2007
$\log Kp = -1,00 \log p^{\circ}_L - 5,47$	University of Wisconsin, Green Bay	nd	Cotham i Bidieman, 1995
$\log Kp = -0,69 \log p^{\circ}_L - 4,61$	Chicago, Illinois	Urbani lokalitet	
$\log Kp = -0,81 \log p^{\circ}_L - 5,31$	Brazzaville, Congo	nd	Ngabe i Bidleman, 1992
$\log Kp = 1,04 \log p^{\circ}_L - 5,95$	Osaka, Japan	nd	Yamasaki et al., 1982; Pankow i Bidleman, 1992

REZULTATI I DISKUSIJA

Relacija	Lokalitet uzorkovanja	Tip lokaliteta	Referenca
$\log Kp = -0,76 \log p^{\circ}_L - 5,10$	Denver, Colorado	nd	Foreman i Bidleman, 1990; Pankow i Bidleman, 1992
$\log Kp = -0,88 \log p^{\circ}_L - 3,38$	Portland, Oregon	nd	Ligocki i Pankow, 1989; Pankow i Bidleman, 1992
$\log Kp = -0,61 \log p^{\circ}_L - 4,26$	Lake Superior	nd	Baker i Eisenreich, 1990, Pankow i Bidleman, 1992
$\log Kp = -0,50 \log p^{\circ}_L - 3,37$	Petrana	Kontinentalni referentni lokalitet	Terzi i Samara, 2004
$\log Kp = -0,58 \log p^{\circ}_L - 4,08$	Vegoritis	Priobalna oblast	
$\log Kp = -0,61 \log p^{\circ}_L - 4,77$	Kozani	Urbani lokalitet	
$\log Kp = -0,32 \log p^{\circ}_L - 2,75$	Petrana	Kontinentalni referentni lokalitet	
$\log Kp = -0,46 \log p^{\circ}_L - 3,58$	Vegoritis	Priobalna oblast	
$\log Kp = -0,53 \log p^{\circ}_L - 4,44$	Kozani	Urbani lokalitet	
$\log Kp = -1,00 \log p^{\circ}_L - 5,74$	UWBG	Ruralni lokalitet	
$\log Kp = -1,04 \log p^{\circ}_L - 10,30$	Elizabeth River	Industrijska zona	Gustafson i Dickhut, 1997
$\log Kp = -0,97 \log p^{\circ}_L - 10,50$	York River	Polu-urbani lokalitet	
$\log Kp = -1,03 \log p^{\circ}_L - 10,90$	Hampton	Urbani lokalitet	
$\log Kp = -0,65 \log p^{\circ}_L - 7,67$	Haven Beach	Priobalna oblast	
$\log Kp = -0,64 \log p^{\circ}_L - 3,47$	Chicago, Illinois	Urbani lokalitet	Simcik et al., 1998
$\log Kp = -0,67 \log p^{\circ}_L - 3,71$	Lake Michigan	Priobalna oblast	
$\log Kp = -0,71 \log p^{\circ}_L - 5,20$	Manchester, England	Urbani lokalitet	Lohmann et al., 2000
$\log Kp = -0,71 \log p^{\circ}_L - 4,90$	Clapham, England	Ruralni lokalitet	
$\log Kp = -0,71 \log p^{\circ}_L - 5,10$	Austwick, England	Ruralni lokalitet	
$\log Kp = -0,78 \log p^{\circ}_L - 5,93$	Chicago, Illinois	Urbani lokalitet	Vardar et al., 2004
$\log Kp = -0,69 \log p^{\circ}_L - 5,16$	Chicago, Illinois	Urbani lokalitet	
$\log Kp = -0,91 \log p^{\circ}_L - 4,80$	Los Angeles	Urbani lokalitet	Naumova et al., 2003
$\log Kp = -0,85 \log p^{\circ}_L - 4,82$	Houston	Urbani lokalitet	
$\log Kp = -0,98 \log p^{\circ}_L - 4,89$	Elizabeth	Urbani lokalitet	

Relacija	Lokalitet uzorkovanja	Tip lokaliteta	Referenca
$\log K_p = -0,65 \log p^{\circ}_L - 4,33$ $R^2 = 0,75$	Athens, Greece	Urbani lokalitet	Sitaras et al., 2004
$\log K_p = -0,52 \log p^{\circ}_L - 4,85$ $R^2 = 0,76$	Athens (Thisio), Greece	Urbani lokalitet, centar	Mandalakis et al., 2002
$\log K_p = -0,69 \log p^{\circ}_L - 5,67$ $R^2 = 0,89$	Athens (Ymittos), Greece	Urbani lokalitet, predgrađe	
$\log K_p = -0,70 \log p^{\circ}_L - 5,97$ $R^2 = 0,84$	Athens (Saronikos), Greece	Priobalni lokalitet	
$\log K_p = -0,53 \log p^{\circ}_L - 4,51$ $R^2 = 0,84$	Athens (Penteli), Greece	Referentni lokalitet	

nd - podatak nije dostupan u literaturi

U dosadašnjim istraživanjima policikličnih aromatičnih ugljovodonika nagibi regresije su se kretali između -0,52 i -1,04 u urbanim i industrijskim zonama, i od -0,32 do -1,00 na ruralnim i nezagađenim lokalitetima (Yamasaki et al., 1982; Lagocki i Pankow, 1989; Baker i Eisenreich, 1990; Foreman i Bidleman, 1990; Ngabe i Bidleman, 1992; Pankow i Bidleman, 1992; Cotham i Bidleman, 1995; Gustafson i Dickhut, 1997; Simcik et al., 1998; Lohmann et al., 2000; Mandalakis et al., 2002; Naumova et al., 2003; Sitaras et al., 2004; Terzi i Samara, 2004; Vardar et al., 2004; Cincinelli et al., 2007). Na svim mernim mestima u Srbiji, sa izuzetkom lokaliteta K1 i K2 pozicioniranih u industrijskoj oblasti, nagibi regresije za relaciju tipa $\log K_p = m_{p_L} \log p_L^0 + b_{p_L}$ niži su od vrednosti objavljenih za urbane i industrijske lokalitete i kreću se i do -0,31. Niže vrednosti nagiba u poređenju sa literaturnim vrednostima dobijene su i za lokalitete Z1 (urbani lokalitet) i Z2 (industrijska zona) i iznose 0,47 i 0,43, respektivno. U slučaju mernih mesta lociranih u nezagađenim, referentnim oblastima, dobijene vrednosti nagiba linearne regresije se nalaze u intervalu koji je u literaturi objavljen za ruralne i nezagađene lokalitete (tabela 7.10).

7.2.2. Teorijski modeli raspodele

7.2.2.1. Jung-Pankov adsorpcioni model

Izmerene vrednosti udela 16 prioriternih pretstavnika EPA PAH u čestičnoj fazi upoređene su sa vrednostima ϕ procenjenim korišćenjem adsorpcionog modela Jung-Pankov (jednačina 5.5) (Pankow, 1987).

Prema karakteristikama mernih mesta u okviru istraživanja, za procenu frakcije ϕ modelom Jung-Pankov korišćene su vrednosti θ za urbani ($\theta = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{m}^3$) i suburban scenario ($\theta = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{m}^3$) (Bidleman, 1988). Vrednosti za napon pare pothlađene tečnosti pruzete su iz Mackay et al. (2006) i korigovane za prosečnu temperaturu tokom perioda uzorkovanja korišćenjem izraza 5.8.

Vrednosti frakcija pojedinačnih policikličnih aromatičnih ugljovodonika u čestičnoj fazi izračunate korišćenjem modela Jung-Pankov prikazane su u tabeli 7.11.

Tabela 7.11 Modelovane vrednosti udela PAH u čestičnoj fazi

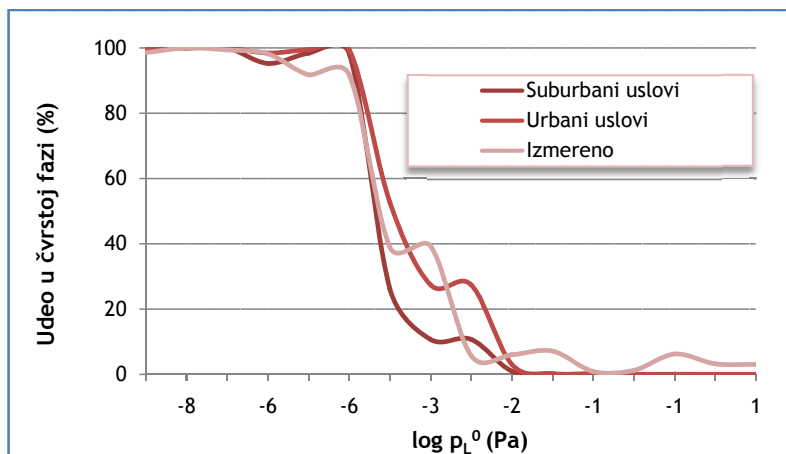
PAH	P_L^0 (Mackay et al., 2006)	ϕ ($\theta = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{m}^3$)	ϕ ($\theta = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{m}^3$)
Nap	10,00	$6,00 \cdot 10^{-4}$	$1,90 \cdot 10^{-3}$
Acy	0,90	$6,70 \cdot 10^{-3}$	$2,10 \cdot 10^{-2}$
Ace	$3,00 \cdot 10^{-1}$	$2,01 \cdot 10^{-2}$	$6,30 \cdot 10^{-2}$
Flo	$5,00 \cdot 10^{-1}$	$1,20 \cdot 10^{-2}$	$3,78 \cdot 10^{-2}$
Phe	$8,00 \cdot 10^{-2}$	$7,52 \cdot 10^{-2}$	$2,36 \cdot 10^{-1}$
Ant	$7,00 \cdot 10^{-2}$	$8,59 \cdot 10^{-2}$	$2,70 \cdot 10^{-1}$
Flu	$6,00 \cdot 10^{-3}$	0,99	3,06
Pyr	$5,00 \cdot 10^{-4}$	10,75	27,45
B(a)A	$5,00 \cdot 10^{-4}$	10,75	27,45
Chr	$1,70 \cdot 10^{-4}$	26,15	52,67
B(b)F	$1,00 \cdot 10^{-6}$	98,37	99,47
B(k)F	$1,00 \cdot 10^{-6}$	98,37	99,47
B(a)P	$3,00 \cdot 10^{-6}$	95,25	98,44
I(123cd)P	$1,00 \cdot 10^{-9}$	100,00	100,00
D(ah)A	$1,00 \cdot 10^{-8}$	99,98	99,99
B(ghi)P	$1,00 \cdot 10^{-8}$	99,98	99,99

Grafički prikaz izmerenih i modelovanih vrednosti udela PAH u čestičnoj fazi za jedan od ispitivanih lokaliteta (N3) dat je dijagramom 7.34.

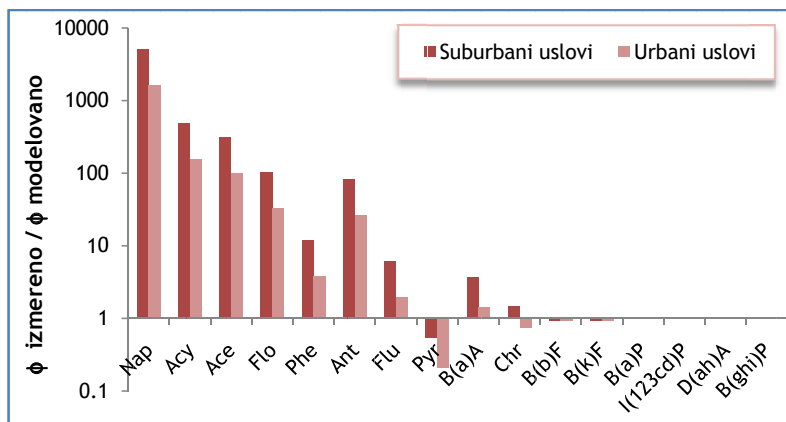
Poređenjem odnosa izmerenih i modelovanih vrednosti udela ϕ za 16 ispitivanih PAH na različitim lokalitetima primenom dva reprezentativna scenarija (urbani i suburbani) može se utvrditi koji scenario tačnije prediktuje realnu atmosfersku distribuciju posmatranih supstanci i proceniti u kojoj meri adsorpcioni model raspodele odgovara eksperimentalnim podacima (dijagram 7.35).

Na ispitivanim lokalitetima u Srbiji, Hrvatskoj i Bosni i Hercegovini, vrednosti udela naftalena u čestičnoj fazi dobijeni primenom Jung-Pankov adsorpcionog modela znatno su niže od izmerenih vrednosti ϕ (3 - 4 reda veličine). Za grupu policikličnih aromatičnih ugljovodonika Acy, Ace i Flo, modelovane i detektovane vrednosti udela u čestičnoj fazi razlikuju se za 1 - 3 reda veličine na ispitivanim lokalitetima u Srbiji i Bosni i Hercegovini, dok su na lokacijama u Hrvatskoj udeli navedenih PAH nešto bolje procenjeni modelom. Modelovane vrednosti ϕ odstupaju od izmerenih za najviše 1 red veličine u slučaju Phe, Ant, Flu, Pyr, B(a)A i Chr. Za grupu B(b)F - B(ghi)P, Jung-Pankov model daje gotovo precizne predikcije raspodele, sa izuzetkom lokacije P1, gde je odgovarajuća procena atmosferske distribucije dobijena samo za D(ah)A, dok su izmerene

vrednosti udela ostalih policikličnih aromatičnih ugljovodonika u čestičnoj fazi manji za najviše red veličine od modelom procenjenih vrednosti.



Dijagram 7.34 Izmerene i modelovane vrednosti udela PAH u čestičnoj fazi za lokalitet N3



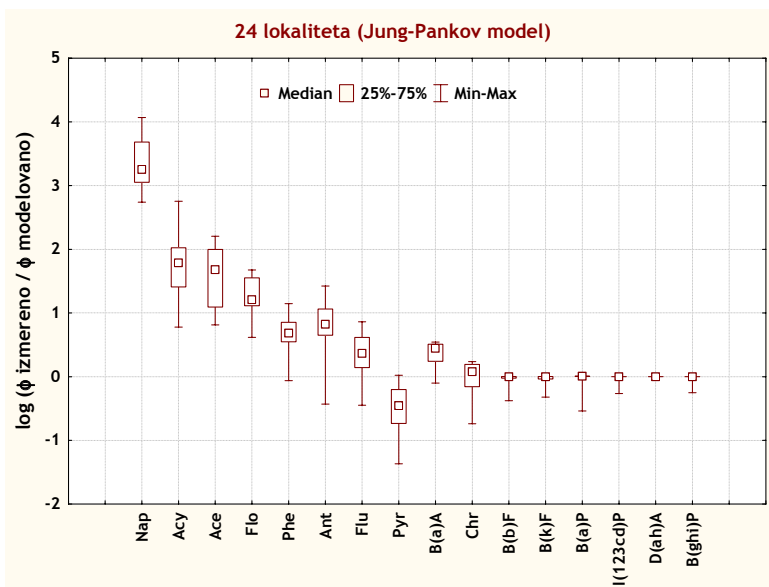
Dijagram 7.35 Poređenje odnosa izmerenih i modelovanih vrednosti ϕ za dva scenarija na lokalitetu N3

U većini slučajeva, urbani scenario modela daje adekvatnije procene realne atmosfenske raspodele PAH na posmatranim lokalitetima (koji uključuju visoko kontaminirane, industrijske, urbane, ali i nezagađene oblasti) u odnosu na scenario koji reprezentuje suburbane uslove, što se može objasniti prisustvom povišenih koncentracija ukupnih suspendovanih čestica u ispitivanom regionu,

kako na urbanim i industrijskim lokalitetima, tako i na nezagađenim, referentnim mernim mestima. Sa druge strane, primenjen adsorpcioni model atmosferske particije PAH podrazumeva postojanje četiri tipa lokaliteta (nezagađeni referentni lokalitet, ruralni, suburbani i urbani) i pretpostavka je da se površine atmosferskih čestica koje su raspoložive za odvijanje procesa adsorpcije povećavaju u skladu sa vrstom mernog mesta, od nezagađenog do veoma kontaminiranog. Opisane pretpostavke modela ne uzimaju u obzir specifičnosti, kao ni tipove izvora emisije za pojedinačna merna mesta, što, takođe, može dovesti do preciznije procene realne particije PAH primenom urbanog scenarija Jung-Pankov modela u odnosu na svaki drugi primenjeni scenario prilikom modelovanja.

Viša izmerena koncentracija ispitivanih policikličnih aromatičnih ugljovodonika u atmosferskim česticama u odnosu na modelovane vrednosti, ponovo ukazuje na prisustvo inertne frakcije PAH u aerosoli.

Dijagram 7.36 prikazuje varijabilnost odnosa izmerenih i modelom procenjenih vrednosti (Jung-Pankov, urbani scenario) udela pojedinačnih PAH u čestičnoj fazi atmosfere za 24 ispitivana lokaliteta.



Dijagram 7.36 Odnos izmerenih i modelovanih ϕ vrednosti pojedinačnih PAH za 24 ispitivana lokaliteta

7.2.2.2. K_{OA} apsorpcioni model

Eksperimentalno određena particija ispitivanih policikličnih aromatičnih ugljovodonika upoređena je sa vrednostima koeficijenata raspodele između čestične i gasovite faze u atmosferi (K_p) procenjenim korišćenjem K_{OA} apsorpcionog modela raspodele (jednačina 5.20).

Prema tipu lokaliteta uzorkovanja vazduha u okviru istraživanja, za procenu koeficijenta raspodele apsorpcionim modelom korišćene su vrednosti f_{OM} za urbani ($f_{OM} = 0,40 g_{OM}/g_{TSP}$) i suburbani scenario ($f_{OM} = 0,25 g_{OM}/g_{TSP}$) (Seinfeld i Pandis, 1998). Pojedini autori objavljuju nešto niže vrednosti frakcija organske materije u aerosoli za urbane uslove ($f_{OM} = 0,20 g_{OM}/g_{TSP}$) (Jonkers i Koelmans, 2002), tako da je i vrednost od $0,20 g_{OM}/g_{TSP}$ uključena u procenu koeficijenta raspodele. Vrednosti za koeficijente raspodele oktanol-vazduh izračunate su korišćenjem relacije 4.15, gde su vrednosti za $\log K_{OW}$ preuzete iz Mackay et al. (2006), i korigovane za prosečnu temperaturu tokom perioda uzorkovanja korišćenjem izraza 5.21.

Sa ciljem analize u kojoj meri apsorpcioni model raspodele odgovara eksperimentalnim podacima i koja od korišćenih vrednosti sadržaja organske materije u aerosoli najtačnije opisuje atmosfersku distribuciju ispitivanih PAH, neophodno je poređenje odnosa izmerenih i modelovanih vrednosti koeficijenata raspodele (K_p) ili udela PAH u čestičnoj fazi (ϕ), koji su međusobno povezani relacijom 5.4. U radu je vršeno poređenje izmerenih i modelom procenjenih vrednosti frakcija ϕ za pojedinačne policiklične aromatične ugljovodonike. Za proračun frakcije PAH u čvrstoj fazi (ϕ) iz modelovanih koeficijenata raspodele (K_p), korišćene su vrednosti TSP navedene u poglavlju 7.2.1.1.

Uvođenjem vrednosti f_{OM} i koncentracija TSP za svaki ispitivani lokalitet u procenu koeficijenta raspodele K_p , model u obzir uzima kako specifične karakteristike lokaliteta, tako i postojanje različitih izvora emisije atmosferskih čestica. Samim tim, K_p vrednosti izračunate primenom apsorpcionog modela će se razlikovati za svako merno mesto u skladu sa vrednostima udela organske materije u česticama posmatranog lokaliteta, dok će se vrednosti udela ϕ za pojedinačne lokalitete menjati u skladu sa promenama procenjenih vrednosti koeficijenta K_p i izmerenih vrednosti koncentracija TSP .

Vrednosti koeficijenata raspodele pojedinačnih policikličnih aromatičnih ugljovodonika između čestične i gasovite faze u atmosferi izračunate korišćenjem K_{OA} modela za $f_{OM} = 20\%$, 25% i 40% prikazane su u tabeli 7.12.

Grafički prikaz izmerenih i modelovanih vrednosti udela PAH u čestičnoj fazi za jedan od ispitivanih lokaliteta (N3) dat je dijagramom 7.37. Poređenje odnosa

izmerenih i modelovanih vrednosti ϕ za tri reprezentativna scenarija ($f_{OM} = 20\%$, 25% i 40%) na lokalitetu N3 prikazano je dijagramom 7.38.

Tabela 7.12 Modelovane vrednosti koeficijenata raspodele PAH između čestične i gasovite faze

PAH	log K_{OA}	log Kp (fom=20%)	log Kp (fom=25%)	log Kp (fom=40%)
Nap	5,13 ⁽ⁱ⁾	-7,48	-7,38	-7,18
Acy	6,23 ⁽ⁱⁱ⁾	-6,38	-6,28	-6,08
Ace	6,22 ⁽ⁱ⁾	-6,39	-6,29	-6,09
Flo	6,68 ⁽ⁱ⁾	-5,93	-5,83	-5,63
Phe	7,45 ⁽ⁱ⁾	-5,16	-5,06	-4,86
Ant	7,34 ⁽ⁱ⁾	-5,27	-5,17	-4,97
Flu	8,6 ⁽ⁱ⁾	-4,01	-3,91	-3,71
Pyr	8,61 ⁽ⁱ⁾	-4,00	-3,90	-3,70
B(a)A	9,54 ⁽ⁱ⁾	-3,07	-2,97	-2,77
Chr	10,44 ⁽ⁱ⁾	-2,17	-2,07	-1,87
B(b)F	10,98 ⁽ⁱ⁾	-1,63	-1,53	-1,33
B(k)F	11,19 ⁽ⁱ⁾	-1,42	-1,32	-1,12
B(a)P	10,77 ⁽ⁱ⁾	-1,84	-1,74	-1,54
I(123cd)P	11,56 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	-1,05	-0,95	-0,75
D(ah)A	13,9 ⁽ⁱ⁾	1,29	1,39	1,59
B(ghi)P	11,01 ⁽ⁱ⁾	-1,60	-1,50	-1,30

⁽ⁱ⁾ Izračunato iz jednačine: $K_{OA} = \frac{K_{OW}RT}{H}$, gde je referenca za log K_{OW} : Mackay et al. (2006)

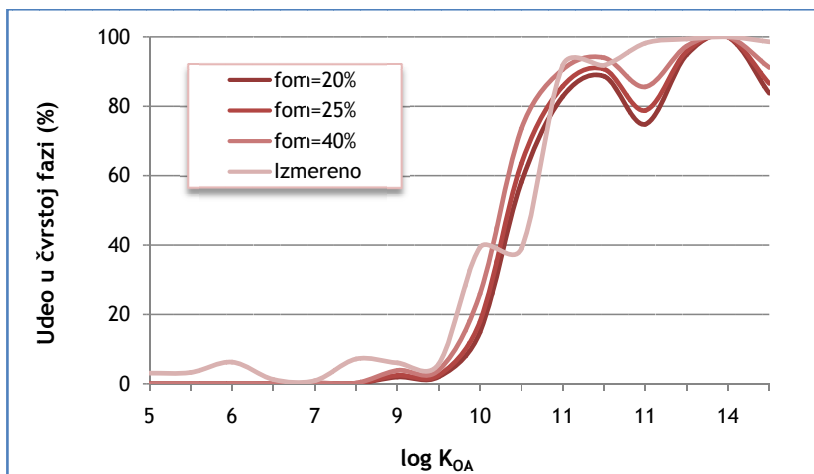
⁽ⁱⁱ⁾ Izračunato iz jednačine: $K_{OA} = \frac{K_{OW}RT}{H}$, gde je referenca za log K_{OW} : VCCL (2004)

⁽ⁱⁱⁱ⁾ Izračunato iz jednačine: $K_{OA} = \frac{K_{OW}RT}{H}$, gde je referenca za log K_{OW} : NLM (2004)

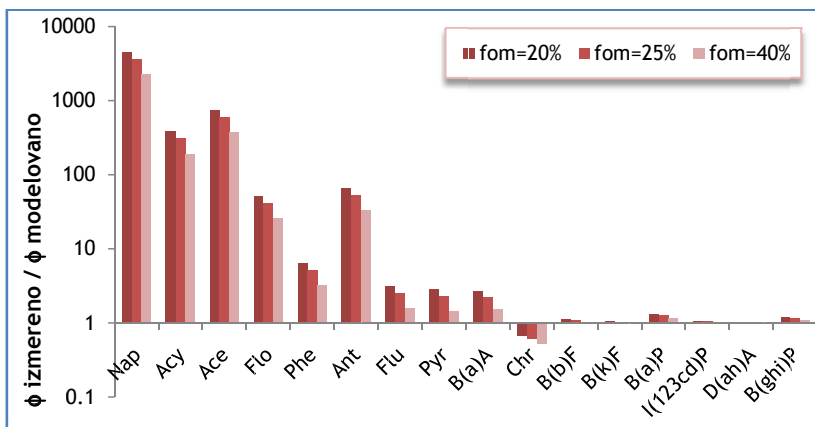
Slično kao i u slučaju adsorpcionog modela, na ispitivanim lokalitetima u Srbiji, Hrvatskoj i Bosni i Hercegovini, udeo naftalena u čestičnoj fazi procenjen apsorpcionim modelom atmosfere raspodele je i do 4 reda veličine manji u odnosu na izmerene vrednosti. Modelovane vrednosti udela acenaftilena, acenaftena i fluorena u čestičnoj fazi su takođe znatno niže od eksperimentalno određenih frakcija, za 4, 3, odnosno 2 reda veličine, respektivno.

Na ispitivanim lokalitetima u Srbiji, primenjen K_{OA} apsorpcioni model daje zadovoljavajuće procene raspodele za Phe, Flu, Pyr, B(a)A, Chr, B(b)F, B(k)F, B(a)P, I(123cd)P, D(ah)A i B(ghi)P sa odnosima izmerenih i modelovanih vrednosti od 0,16 za krizen do 10,53 za fenantren. Udeo antracena u

atmosferskim partikulama nešto je niže procenjen korišćenjem apsorpcionog modela particije, tako da su modelovane vrednosti frakcija Ant u čestičnoj fazi manje od izmerenih udela za 1 - 2 reda veličine.



Dijagram 7.37 Izmerene i modelovane vrednosti udela PAH u čestičnoj fazi za lokalitet N3



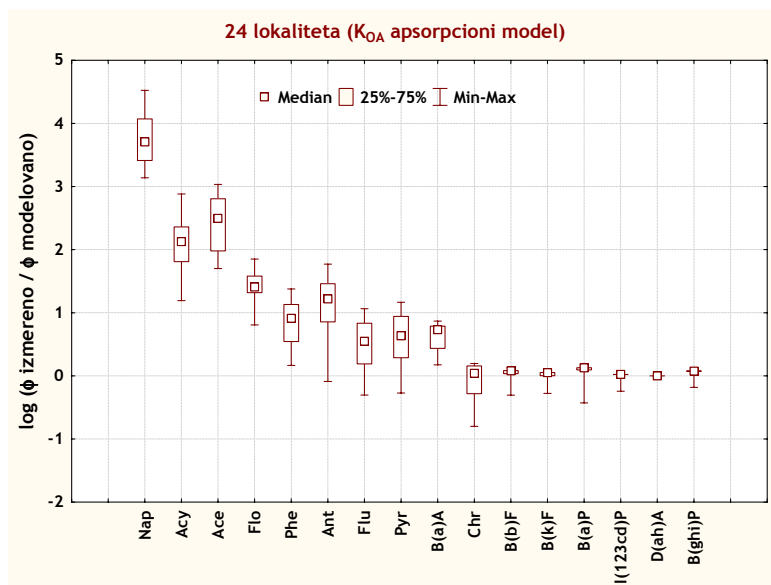
Dijagram 7.38 Poređenje odnosa izmerenih i modelovanih vrednosti ϕ za tri scenarija na lokalitetu N3

Za grupu policikličnih aromatičnih ugljovodonika Phe, Ant, Flu, Pyr i B(a)P, korišćen apsorpcioni model procenjuje udele u čestičnoj fazi i do 2 reda veličine manje od detektovanih vrednosti na ispitivanim lokalitetima u

Hrvatskoj i Bosni i Hercegovini, dok za Chr, B(b)F, B(k)F, B(a)P, I(123cd)P, D(ah)A i B(ghi)P, K_{OA} model daje veoma zadovoljavajuću predikciju atmosferske distribucije sa odnosima izmerenih i modelovanih vrednosti od 0,82 (krizen na lokalitetu Z3) do 12,03 (krizen na mernom mestu ZAV).

U većini slučajeva, urbani scenario modela sa udelom organske materije u atmosferskim česticama $f_{OM} = 0,40 \text{ g}_{OM}/\text{g}_{TSP}$, tačnije prediktuje realnu atmosfersku particiju PAH u odnosu na suburban scenario koji podrazumeva i niže vrednosti frakcije f_{OM} .

Dijagram 7.39 prikazuje varijabilnost odnosa izmerenih i modelom procenjenih vrednosti udela pojedinačnih PAH u čestičnoj fazi atmosfere za 24 ispitivana lokaliteta (K_{OA} apsorpcioni model, urbani scenario sa udelom organske materije u atmosferskim česticama $f_{OM} = 0,40 \text{ g}_{OM}/\text{g}_{TSP}$).



Dijagram 7.39 Odnos izmerenih i modelovanih ϕ vrednosti pojedinačnih PAH za 24 ispitivana lokaliteta

U literaturi se navodi da K_{OA} apsorpcioni model prediktuje niže vrednosti koeficijenta raspodele policikličnih aromatičnih ugljovodonika za 10 - 50 puta u odnosu na izmerene vrednosti (Harner i Bidleman, 1998), dok se vrednosti K_p za ostale poluisparljive organske supstance mogu verno proceniti primenom apsorpcionog modela zasnovanog na koeficijentu K_{OA} (Dachs i Eisenreich, 2000). Objašnjenje neprihvatljive procene atmosferske distribucije PAH primenom apsorpcionog modela jeste da je odnos koeficijenata aktivnosti γ_{Oct}/γ_{OM} veći za

policiklične aromatične ugljovodonike, u poređenju sa ostalim SVOC. Visoke eksperimentalne vrednosti koeficijenata raspodele mogu biti i pojava inertne frakcije PAH u česticama čađi i sporo uspostavljanje ravnoteže između policikličnih aromatičnih ugljovodonika u atmosferskim česticama koje potiču iz procesa sagorevanja i gasovite faze. Znatna odstupanja udela PAH male molarne mase u atmosferskim česticama od modelovanih vrednosti mogu biti i rezultat prisustva policikličnih aromatičnih ugljovodonika u vodenoj fazi partikula (sa smanjenjem molarne mase raste rastvorljivost PAH u vodi), što apsorpcionim K_{OA} modelom raspodele nije uzeto u obzir.

7.2.2.3. Dahs-Ajsenrajh dualni model

Eksperimentalno dobijena atmosferska raspodela ispitivanih PAH u čestičnoj fazi upoređena je sa procenjenim vrednostima dobijenim korišćenjem Dahs-Ajsenrajh sorpcionog modela distribucije (jednačina 5.25).

Kao i kod analize eksperimentalnih podataka u odnosu na vrednosti procenjene K_{OA} apsorpcionim modelom, za procenu koeficijenta raspodele modelom Dahs-Ajsenrajh korišćene su vrednosti f_{OM} od 0,40 g_{OM}/g_{TSP} , 0,25 g_{OM}/g_{TSP} i 0,20 g_{OM}/g_{TSP} . Vrednosti za koeficijente raspodele oktanol-vazduh izračunate su korišćenjem relacije 4.15, gde su vrednosti za $\log K_{OW}$ preuzete iz Mackay et al. (2006). Vrednosti koeficijenata raspodele čađ-vazduh, K_{SA} , preuzete su iz Lohmann i Lammel (2004), ili su procenjene korišćenjem relacije 5.26.

Sa ciljem procene u kojoj meri dualni Dahs-Ajsenrajh model raspodele odgovara eksperimentalnim podacima, u radu je vršeno poređenje izmerenih i procenjenih vrednosti frakcija ϕ za pojedinačne policiklične aromatične ugljovodonike. Za proračun frakcije PAH u čestičnoj fazi (ϕ) iz modelovanih koeficijenata raspodele (K_p), korišćene su vrednosti TSP navedene u poglavlju 7.2.1.1.

Eksperimentalno dobijene vrednosti za koncentraciju čađi u ambijentalnom vazduhu bile su dostupne za lokalitete u Novom Sadu i za jedan lokalitet u Pančevu (tabele 7.13-7.14). Odnos izmerenih koncentracija čađi i ukupnih suspendovanih čestica u ambijentalnom vazduhu na lokalitetima u Novom Sadu i Pančevu daje udeo čađi u ukupnim suspendovanim česticama na pomenutim lokalitetima. Izračunati odnosi koncentracija korišćeni su za procenu koeficijenta raspodele modelom Dahs-Ajsenrajh, umesto frakcije elementarnog ugljenika u aerosoli, f_{EC} .

Pojedini autori objavljuju vrednosti frakcija elementarnog ugljenika u aerosoli za urbane uslove, $f_{EC} = 0,05 g_{EC}/g_{TSP}$ (Seinfeld i Pandis, 1998; Dachs i Eisenreich, 2000; Jonkers i Koelmans, 2002; Vardar et al., 2004).

Tabela 7.13 Rezultati merenja koncentracije čađi u Novom Sadu (Republika Srbija, 2004)

Merno mesto	MZ Šangaj, Školska bb	Mlinotehna
Broj merenja	364	363
Jedinica mere	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Pravilnikom normirana vrednost	50	50
Srednja vrednost	5	4
Minimalna vrednost	1	1
Maksimalna vrednost	13	12
Broj dana > GVI	0	0

Tabela 7.14 Rezultati merenja koncentracije čađi u Pančevu (Zavod za zaštitu zdravlja Pančevo, 2004)

Merno mesto	Zavod za zaštitu zdravlja Pančevo, Pasterova 2
Period merenja	28. 06. - 30. 06. 2004.
Broj merenja	3
Jedinica mere	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Pravilnikom normirana vrednost	50
Srednja vrednost	3,4
Minimalna vrednost	8
Maksimalna vrednost	13
Broj dana > GVI	0

Na osnovu raspoloživih eksperimentalnih podataka i literaturnih vrednosti, za proračun koeficijenta raspodele (K_p) primenom dualnog sorpcionog modela, korišćene su sledeće vrednosti f_{EC} :

- Za lokalitete P1, P2 i P3: $f_{EC} = 0,0298 \text{ g}_{EC}/\text{g}_{TSP}$;
- Za lokalitete N1 i N2: $f_{EC} = 0,0267 \text{ g}_{EC}/\text{g}_{TSP}$;
- Za lokalitet N3: $f_{EC} = 0,0195 \text{ g}_{EC}/\text{g}_{TSP}$;
- Za lokalitete K1, K2, K3, Z1, Z2, Z3, Z4, S1, S2, S3, S4, T1, T2, T3, T4 i T5: $f_{EC} = 0,05 \text{ g}_{EC}/\text{g}_{TSP}$ (vrednost objavljena za tipične urbane uslove).

Zbog komparabilnosti rezultata istaživanja, u dalju analizu su uključeni isključivo urbani, industrijski i visoko kontaminirani lokaliteti uzorkovanja ambijentalnog vazduha (lokaliteti ZAV i S5 su izostavljeni iz analize).

Vrednosti koeficijentata raspodele pojedinačnih policikličnih aromatičnih ugljovodonika između čestične i gasovite faze u atmosferi izračunate korišćenjem Dahs-Ajsenrajh modela distribucije za $f_{OM} = 20\%$, 25% i 40% prikazane su u tabeli 7.15.

Tabela 7.15 Modelovane vrednosti koeficijenata raspodele PAH između čestične i gasovite faze

PAH	log K_{OA}	log K_{SA}	Kp (fom=20%)	Kp (fom=25%)	Kp (fom=40%)
Nap	5,13 ⁽ⁱ⁾	6,89 ^(iv)	$4,20 \cdot 10^{-7}$	$4,30 \cdot 10^{-7}$	$4,50 \cdot 10^{-7}$
Acy	6,23 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	7,78 ^(iv)	$3,41 \cdot 10^{-6}$	$3,51 \cdot 10^{-6}$	$3,82 \cdot 10^{-6}$
Ace	6,22 ⁽ⁱ⁾	8,18 ^(iv)	$8,00 \cdot 10^{-6}$	$8,11 \cdot 10^{-6}$	$8,41 \cdot 10^{-6}$
Flo	6,68 ⁽ⁱ⁾	8,60 ^(v)	$2,11 \cdot 10^{-5}$	$2,14 \cdot 10^{-5}$	$2,22 \cdot 10^{-5}$
Phe	7,45 ⁽ⁱ⁾	9,40 ^(v)	$1,32 \cdot 10^{-4}$	$1,34 \cdot 10^{-4}$	$1,39 \cdot 10^{-4}$
Ant	7,34 ⁽ⁱ⁾	9,50 ^(v)	$1,63 \cdot 10^{-4}$	$1,65 \cdot 10^{-4}$	$1,69 \cdot 10^{-4}$
Flu	8,6 ⁽ⁱ⁾	10,50 ^(v)	$1,68 \cdot 10^{-3}$	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$1,77 \cdot 10^{-3}$
Pyr	8,61 ⁽ⁱ⁾	10,60 ^(v)	$2,09 \cdot 10^{-3}$	$2,11 \cdot 10^{-3}$	$2,19 \cdot 10^{-3}$
B(a)A	9,54 ⁽ⁱ⁾	10,54 ^(iv)	$2,60 \cdot 10^{-3}$	$2,81 \cdot 10^{-3}$	$3,44 \cdot 10^{-3}$
Chr	10,44 ⁽ⁱ⁾	12,10 ^(v)	$6,97 \cdot 10^{-2}$	$7,13 \cdot 10^{-2}$	$7,64 \cdot 10^{-2}$
B(b)F	10,98 ⁽ⁱ⁾	12,84 ^(iv)	$3,68 \cdot 10^{-1}$	$3,74 \cdot 10^{-1}$	$3,91 \cdot 10^{-1}$
B(k)F	11,19 ⁽ⁱ⁾	12,84 ^(iv)	$3,82 \cdot 10^{-1}$	$3,92 \cdot 10^{-1}$	$4,20 \cdot 10^{-1}$
B(a)P	10,77 ⁽ⁱ⁾	13,00 ^(v)	$5,14 \cdot 10^{-1}$	$5,18 \cdot 10^{-1}$	$5,29 \cdot 10^{-1}$
I(123cd)P	11,56 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	15,39 ^(iv)	122,09	122,11	122,18
D(ah)A	13,9 ⁽ⁱ⁾	14,54 ^(iv)	36,62	41,47	56,00
B(ghi)P	11,01 ⁽ⁱ⁾	14,54 ^(iv)	17,27	17,28	17,30

(i), (ii), (iii) Izračunato iz jednačine: $K_{OA} = \frac{K_{OW}RT}{H}$, gde su varirane literaturne vrednosti za log K_{OW} : Mackay et al. (2006), VCCL (2004), NLM (2004), respektivno

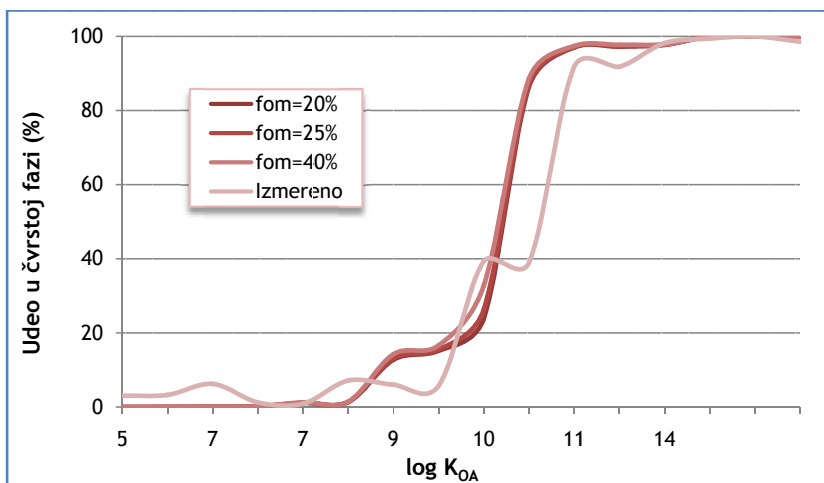
(iv) Izračunato korišćenjem relacije 5.26 (van Noort, 2003; Dasch et al., 2004)

(v) Lohmann i Lammel, 2004

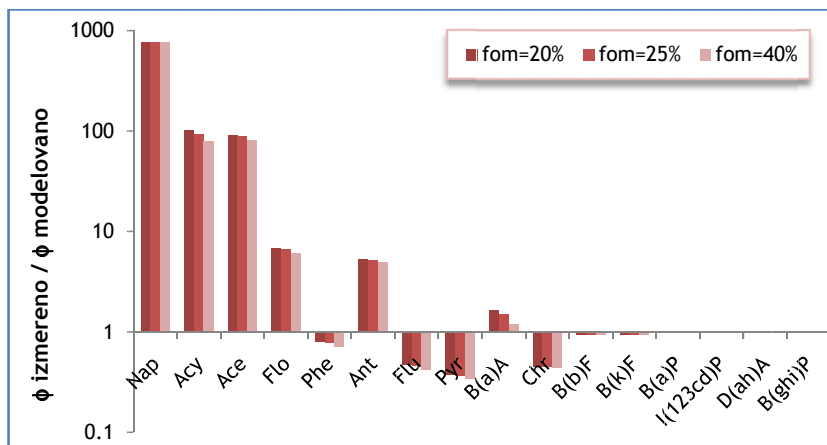
Proračun modela je urađen za temperaturu od 25⁰C.

Grafički prikaz izmerenih i modelovanih vrednosti udela PAH u čestičnoj fazi, na mernom mestu N3, dat je dijagramom 7.40. Poređenje odnosa izmerenih i modelovanih ϕ vrednosti za tri scenarija ($f_{OM} = 20\%$, 25% i 40%), na reprezentativnom lokalitetu N3, prikazano je dijagramom 7.41.

Značajna odstupanja izmerenih udela ϕ policikličnih aromatičnih ugljovodonika male molarne mase u atmosferskim česticama od modelovanih vrednosti (do 3 reda veličine), mogu se uočiti na svim mernim mestima. Na ispitivanim lokalitetima, odnosi izmerenih i Dahs-Ajsenrajh modelom procenjenih vrednosti ϕ za Flo, Phe, Ant, Flu, Pyr, B(a)A i Chr manji su od 10 (odnosno veći od 0,1 kada su eksperimentalne vrednosti manje od modelom procenjenih vrednosti ϕ). Dualni model daje veoma precizne procene atmosferske distribucije ispitivanih policikličnih aromatičnih ugljovodonika velike molarne mase (B(b)F, B(k)F, B(a)P, I(1,2,3-cd)P, D(ah)A i B(ghi)P).



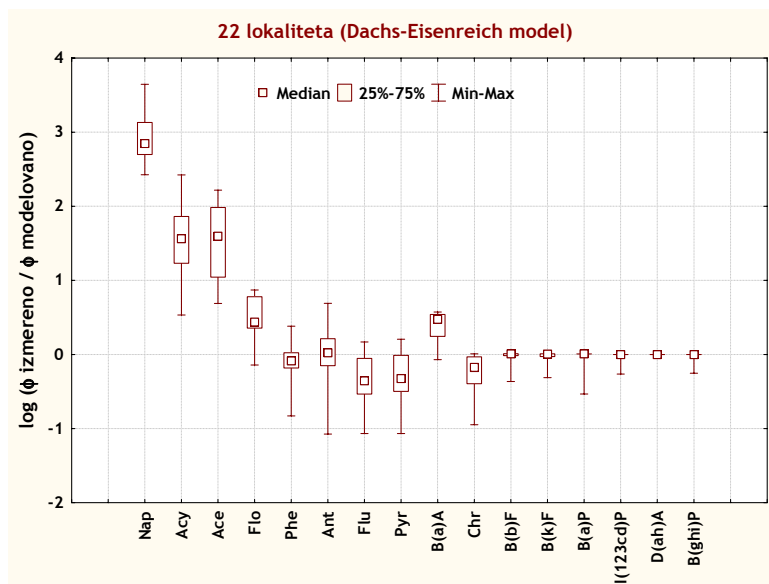
Dijagram 7.40 Izmerene i modelovane vrednosti udela PAH u čvrstoj fazi za lokalitet N3



Dijagram 7.41 Poređenje odnosa izmerenih i modelovanih vrednosti ϕ za tri scenarija na lokalitetu N3

Za posmatranu grupu polutanata, sva tri korišćena scenarija modela daju gotovo identične vrednosti udela supstance u čvrstoj fazi atmosfere, što može ukazati na neznan doprinos procesa apsorpcije u ukupnoj atmosferskoj raspodeli policikličnih aromatičnih ugljovodonika.

Dijagram 7.42 prikazuje varijabilnost odnosa izmerenih i modelom (Dahs-Ajsenrajh dualni model, urbani scenario sa $f_{OM} = 0,40 g_{OM}/g_{TSP}$) procenjenih vrednosti udela pojedinačnih PAH u čestičnoj fazi atmosfere za 22 ispitivana lokaliteta.



Dijagram 7.42 Odnos izmerenih i modelovanih ϕ vrednosti pojedinačnih PAH za 22 ispitivana lokaliteta

Prethodna istraživanja su potvrdila da Dahs-Ajsenrajh model daje dobre procene raspodele za urbane lokalitete, dok su, za ruralne uslove, modelovane vrednosti za red veličine manje od eksperimentalnih (Vardar et al., 2004; Galarneau et al., 2006; Odabasi et al., 2006).

Uočena odstupanja modelovanih vrednosti od realne atmosferske raspodele posledica su varijacija u hemijskom sastavu atmosferskih čestica koje nisu uzete u obzir korišćenjem uniformnih vrednosti za f_{OM} i f_{EC} , a mogu imati značajan uticaj u slučaju supstanci sa visokim koeficijentima raspodele.

Urbani lokaliteti često su okarakterisani višestrukim izvorima PAH kao što su izduvni gasovi motornih vozila i industrija, tako da je dinamika praćenja emisije PAH veoma složena. Procesi adsorpcije i desorpcije poluisparljivih organskih supstanci sa atmosferskih čestica, formiranih u procesima sagorevanja, veoma su spori usled pojave tečnog filma organske materije koji fazu elementarnog ugljenika čini manje „dostupnom“ posmatranim SVOC. Difuzija iz tečnog filma u unutrašnjost čestice koja sadrži elementarni ugljenik

mogla bi biti limitirajući korak prenosa mase za gas-čestičnu raspodelu, tako da su i odstupanja izmerenih i modelovanih ϕ vrednosti na urbanom lokalitetu posledica sporog uspostavljanja ravnoteže između gasovite i čestične faze. Procenu manjih vrednosti koeficijentata atmosferske raspodele u odnosu na ekperimentalno dobijenu particiju, svakako uzrokuje i prisustvo frakcije inertnih policikličnih aromatičnih ugljovodonika u česticama.

Odstupanja od modelovanih vrednosti udela PAH male molarne mase u atmosferskim česticama mogu biti i rezultat prisustva policikličnih aromatičnih ugljovodonika u vodenoj fazi partikula, što dualnim Dahs-Ajsenrajh modelom raspodele nije uzeto u obzir.

7.2.2.4. Definisane modela koji najadekvatnije procenjuje atmosfersku raspodelu PAH

Sa ciljem determinisanja modela koji najtačnije procenjuje realnu atmosfersku distribuciju posmatranih supstanci, urađeno je simultano poređenje eksperimentalno određenih i modelovanih vrednosti frakcija ϕ korišćenjem modela Jung-Pankov (scenario za urbane uslove), K_{OA} (uz pretpostavku da je $f_{OM} = 0,40 \text{ g}_{OM}/\text{g}_{TSP}$) i Dahs-Ajsenrajh ($f_{OM} = 0,40 \text{ g}_{OM}/\text{g}_{TSP}$) na šest urbanih/industrijskih lokaliteta u Srbiji (N1, N2, N3, P1, P2 i P3) za 16 PAH, za koje su eksperimentalne vrednosti koncentracija TSP i udela čađi u česticama bile dostupne. Odnosi izmerenih i modelovanih ϕ vrednosti na mernim mestima dati su u Prilogu II.

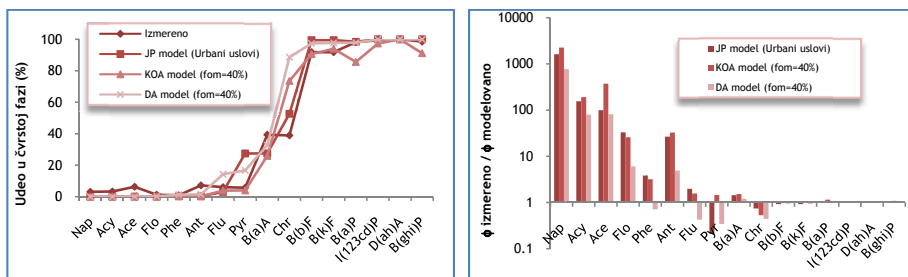
Na mernim mestima u Novom Sadu, odnosi izmerenih i Jung-Pankov modelom procenjenih ϕ vrednosti kretali su se od 0,21 za piren do 5252,11 za naftalen. U slučaju modelovanja raspodele K_{OA} apsorpcionim modelom, odnosi izmerenih i modelovanih vrednosti udela su se kretali od 0,51 za krizen do 8004,96 za naftalen. Odnosi izmerenih i modelovanih frakcija ϕ primenom Dahs-Ajsenrajh modela, kretali su se od 0,34 za piren do 1987,40 za naftalen. Prosečne vrednosti odnosa ϕ izmereno / ϕ modelovano za posmatrane policiklične aromatične ugljovodonike iznosile su $201,99 \pm 805,63$, $308,48 \pm 1218,73$ i $83,07 \pm 311,91$ (srednja vrednost \pm standardna devijacija) primenom Jung-Pankov, K_{OA} i Dahs-Ajsenrajh modela, respektivno. Najveće odstupanje od modelovanih vrednosti na teritoriji Novog Sada pokazao je naftalen, dok je atmosferska particija PAH najpribližnije opisana dualnim modelom raspodele Dahs-Ajsenrajh.

Na lokalitetima uzorkovanja ambijentalnog vazduha u Pančevu, odnosi izmerenih i Jung-Pankov modelom prediktovanih ϕ vrednosti kretale su se od 0,04 za piren do 1058,14 za naftalen. Prilikom modelovanja raspodele apsorpcionim modelom, odnosi izmerenih i proračunatih ϕ vrednosti su se kretale od 0,16 za krizen do 2645,47 za naftalen. Odnosi izmerenih i

modelovanih frakcija ϕ primenom Dahs-Ajsenrajh modela, kretale su se od 0,08 za antracen do 667,33 za naftalen. Prosečne vrednosti odnosa ϕ izmereno / ϕ modelovano za posmatrane PAH iznosile su $71,50 \pm 220,82$, $210,51 \pm 581,50$ i $48,48 \pm 141,19$ (srednja vrednost \pm standardna devijacija) primenom Jung-Pankov, K_{OA} apsorpcionog i Dahs-Ajsenrajh dualnog modela, respektivno. I u ovom slučaju, najveće odstupanje od modelovanih vrednosti udela u čestičnoj fazi pokazao je PAH sa najmanjom molekulskom masom, dok je izmerena atmosferska distribucija najpribližnije opisana dualnim modelom Dahs-Ajsenrajh.

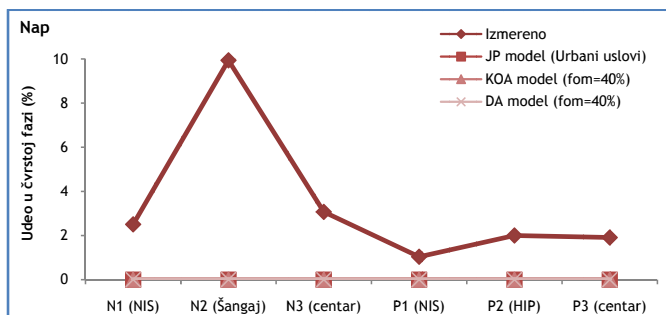
Na osnovu simultanog poređenja eksperimentalno određenih i modelovanih vrednosti ϕ , može se zaključiti da, za posmatrane policiklične aromatične ugljovodonike, dualni Dahs-Ajsenrajh model najtačnije procenjuje realnu atmosfersku distribuciju na analiziranih šest urbanih/industrijskih lokaliteta.

Grafikoni na dijagramu 7.43 uporedno prikazuju izmerene i izračunate vrednosti udela 16 PAH u čestičnoj fazi primenom adsorpcionog, apsorpcionog i kombinovanog modela, na lokalitetu N3.

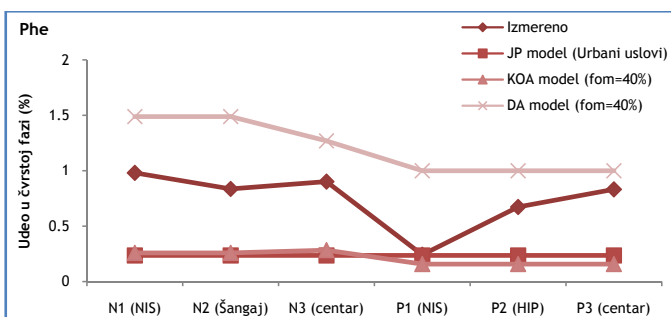
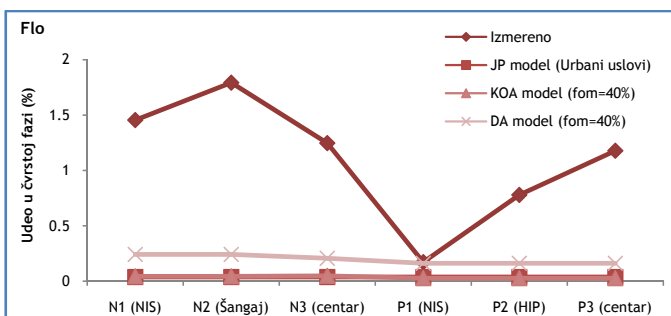
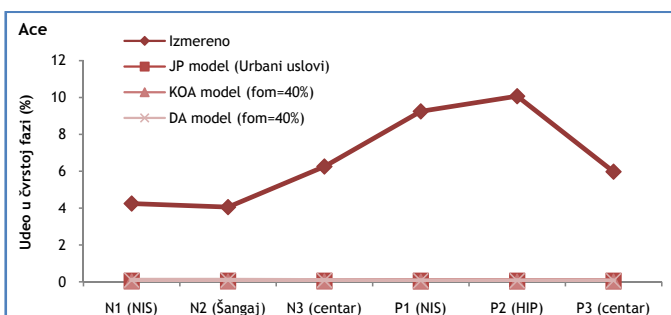
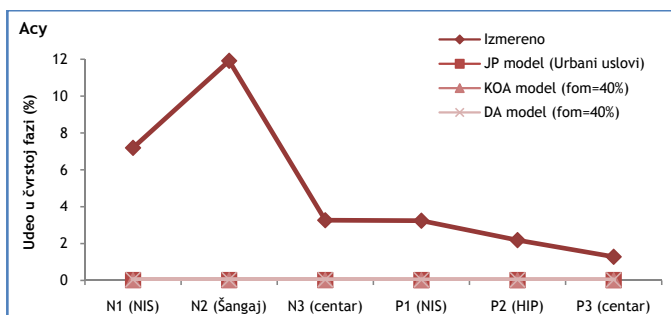


Dijagram 7.43 Poređenje izmerenih i modelovanih udela PAH u čestičnoj fazi na lokalitetu N3

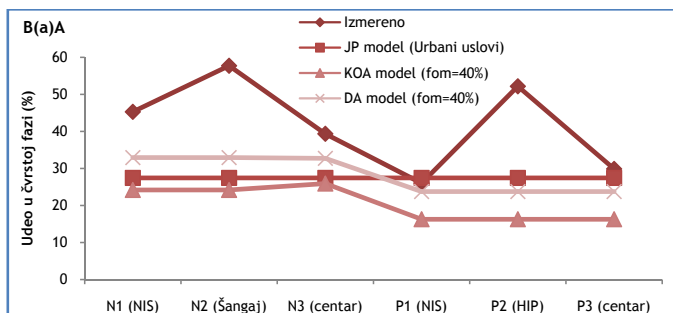
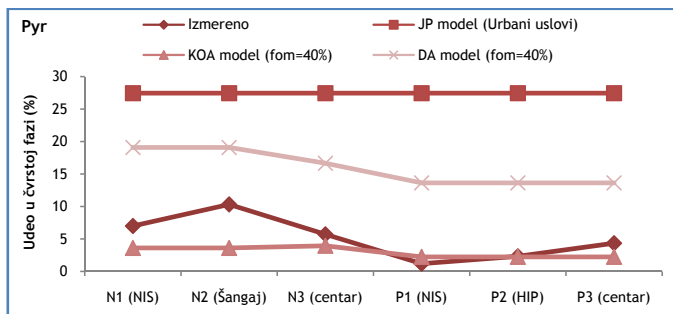
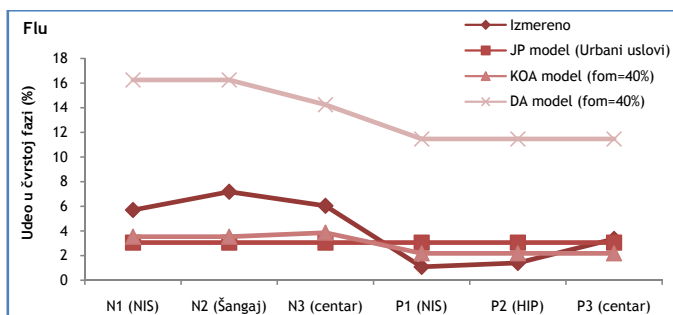
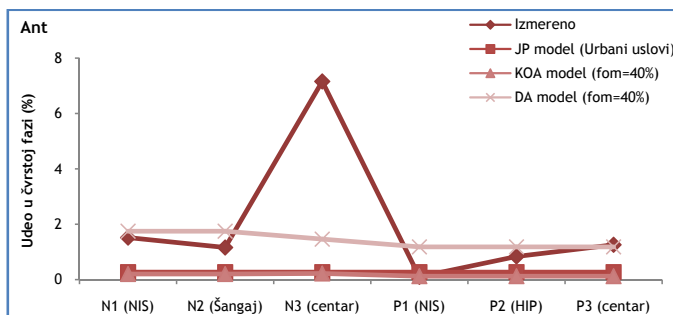
Poređenje izmerenih i modelovanih vrednosti frakcija ϕ za svaki pojedinačni PAH, na šest mernih mesta u Srbiji, prikazano je graficima na dijagramu 7.44:



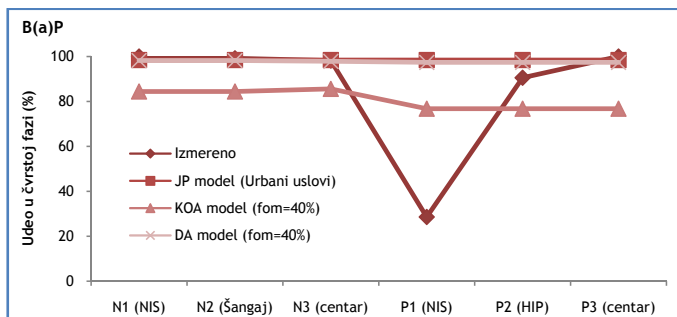
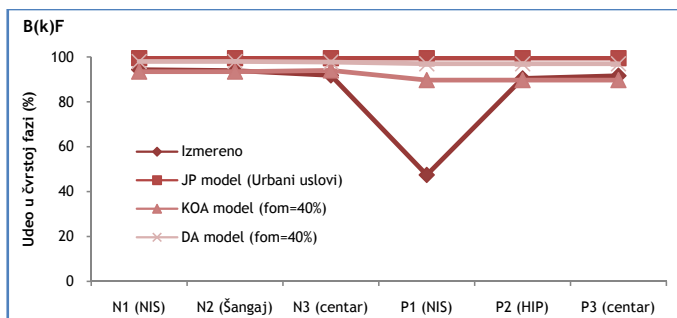
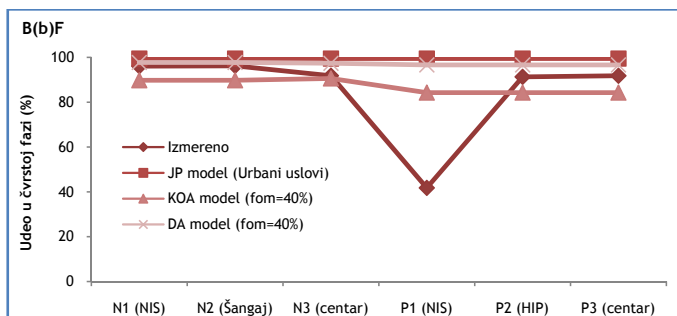
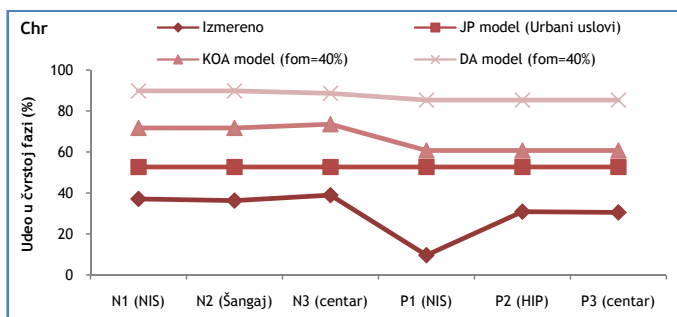
REZULTATI I DISKUSIJA

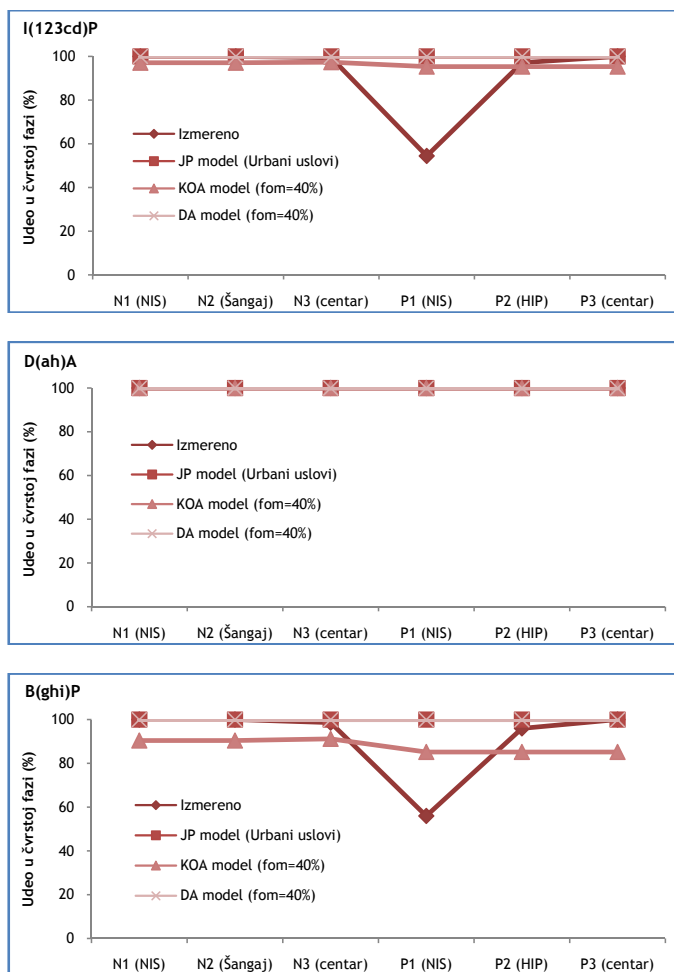


REZULTATI I DISKUSIJA



REZULTATI I DISKUSIJA





Dijagram 7.44 Poređenje izmerenih i modelovanih frakcija ϕ za pojedinačne PAH, na lokalitetima u Srbiji

Najadekvatnija procena ϕ vrednosti policikličnih aromatičnih ugljovodonika korišćenjem Dahs-Ajsenrajh modela daje važan uvid u mehanizme koji dominiraju gas-čestičnom raspodelom. Dobijene vrednosti ukazuju da PAH imaju znatno veći afinitet prema česticama čađi, u odnosu na organsku materiju prisutnu u atmosferskim partikulama, i da apsorpcija u organsku materiju učestvuje manje od 10% u ukupnoj sorpciji PAH na aerosol. Vrednosti koeficijenata raspodele čađ-vazduh, K_{SA} , za navedene supstance su veoma visoke i kreću se od $5,98 \cdot 10^7$ (za Acy) do $2,44 \cdot 10^{15}$ (za I(1,2,3-cd)P). Takođe, koeficijent K_{SA} može biti i do četiri reda veličine veći od koeficijenta K_{OA} za

određenu supstancu (kao u slučaju I(1,2,3-cd)P), što ukazuje na jaču vezu policikličnih aromatičnih ugljovodonika sa česticama čađi, u poređenju sa organskom materijom (tabela 7.16).

Tabela 7.16 Vrednosti koeficijenata K_{OA} i K_{SA} za policiklične aromatične ugljovodonike

PAH	K_{OA}	K_{SA}
Nap	$1,35 \cdot 10^5$	$7,73 \cdot 10^6$
Acy	$1,70 \cdot 10^6$	$5,98 \cdot 10^7$
Ace	$1,66 \cdot 10^6$	$1,52 \cdot 10^8$
Flo	$4,79 \cdot 10^6$	$3,98 \cdot 10^8$
Phe	$2,82 \cdot 10^7$	$2,51 \cdot 10^9$
Ant	$2,19 \cdot 10^7$	$3,16 \cdot 10^9$
Flu	$3,98 \cdot 10^8$	$3,16 \cdot 10^{10}$
Pyr	$4,07 \cdot 10^8$	$3,98 \cdot 10^{10}$
B(a)A	$3,47 \cdot 10^8$	$3,50 \cdot 10^{10}$
Chr	$2,75 \cdot 10^{10}$	$1,26 \cdot 10^{12}$
B(b)F	$9,55 \cdot 10^{10}$	$6,89 \cdot 10^{12}$
B(k)F	$1,55 \cdot 10^{11}$	$6,89 \cdot 10^{12}$
B(a)P	$5,89 \cdot 10^{10}$	$1,00 \cdot 10^{13}$
I(1,2,3-cd)P	$3,63 \cdot 10^{11}$	$2,44 \cdot 10^{15}$
D(ah)A	$7,94 \cdot 10^{13}$	$3,45 \cdot 10^{14}$
B(ghi)P	$1,02 \cdot 10^{11}$	$3,45 \cdot 10^{14}$

7.3. Određivanje dominantnih izvora emisije PAH

Analiza odnosa koncentracija specifičnih policikličnih aromatičnih ugljovodonika u ambijentalnom vazduhu realizovana je sa ciljem kvalitativne karakterizacije izvora emisije PAH u atmosferu. U tabeli 7.17 su dati dijagnostički koncentracioni odnosi izomernih molekula PAH, dobijeni korišćenjem metode aktivnog uzorkovanja vazduha (*active air sampling* - AAS).

Vrednosti dijagnostičkog odnosa I(1,2,3-cd)piren / (I(1,2,3-cd)piren + Benzo(ghi)perilen) na ispitivanim lokalitetima u Srbiji kreću se u intervalu od 0,34 - 0,44, ukazujući na prisustvo dva značajna antropogena izvora emisije policikličnih aromatičnih ugljovodonika - izduvni gasovi automobila i sagorevanje dizel goriva. Na mernim mestima u Hrvatskoj, odnosi koncentracija izomera PAH iznose od 0,29 - 0,38, što determiniše izduvne gasove automobila kao dominantan izvor emisije policikličnih aromatičnih ugljovodonika. Nešto veće vrednosti dijagnostičkih odnosa u Bosni i Hercegovini (od 0,42 - 0,53) ukazuju na višestruke izvore emisije PAH koji uključuju, kako izduvne gasove automobila i dizel motora, tako i sagorevanje fosilnih goriva, uglja, treseta i zemnog gasa, na lokalitetima T1, T3 i T5.

Tabela 7.17 Dijagnostički odnosi PAH na ispitivanim lokalitetima u Srbiji, Hrvatskoj i Bosni i Hercegovini (AAS)

Lokalitet	I(123cd)P / I(123cd)P+B(ghi)P	Flu / Flu+Pyr	Ant / Ant+Phe
N1	0,44	0,55	0,05
N2	0,43	0,60	0,06
N3	0,42	0,50	0,04
P1	0,40	0,58	0,04
P2	0,43	0,74	0,04
P3	0,42	0,54	0,05
K1	0,34	0,63	0,03
K2	0,40	0,57	0,05
K3	0,35	0,49	0,07
Z1	0,34	0,55	0,03
Z2	0,32	0,54	0,03
Z3	0,29	0,56	0,03
Z4	0,29	0,57	0,03
ZAV	0,38	0,57	0,08
S1	0,42	0,53	0,08
S2	0,44	0,51	0,10
S3	0,44	0,56	0,07
S4	0,45	0,53	0,10
S5	0,45	0,57	0,07
T1	0,52	0,53	0,13
T2	0,47	0,51	0,13
T3	0,53	0,54	0,12
T4	0,49	0,54	0,10
T5	0,50	0,55	0,11

Vrednosti koncentracionog odnosa izomera Fluoranten / (Fluoranten + Piren) iznose od 0,49 - 0,74 na lokalitetima u Srbiji, što ukazuje na emisiju policikličnih aromatičnih ugljovodonika sagorevanjem benzina i dizel goriva. Dijagnostički odnos Flu / (Flu + Pyr) kreće se u intervalu od 0,54 - 0,57 na ispitivanim lokalitetima u Hrvatskoj i od 0,51 - 0,57 na mernim mestima u Bosni i Hercegovini. Dobijene vrednosti ističu dominantniju emisiju PAH sagorevanjem dizel goriva, u odnosu na benzin.

Dijagnostički odnos Antracen / (Antracen + Fenantren) se najčešće koristi za procenu emisije policikličnih aromatičnih ugljovodonika sagorevanjem fosilnih goriva. Vrednosti dijagnostičkog odnosa Ant / (Ant + Phe) na mernim mestima u Srbiji i Hrvatskoj manje su od 0,10, što ukazuje da emisija PAH nije rezultat sagorevanja fosilnih goriva. Na pojedinim lokalitetima u Bosni i Hercegovini (T1, T2, T3 i T5), vrednosti dijagnostičkog odnosa veće od 0,10 potvrđuju emisiju policikličnih aromatičnih ugljovodonika sagorevanjem fosilnih goriva.

Komparativnom, pasivnom metodom uzorkovanja vazduha (*passive air sampling*- PAS), dobijene su sezonske varijacije koncentracija PAH u vazduhu [ng/filter]. Procenom dijagnostičkih odnosa koncentracija izomera PAH korišćenjem rezultata pasivnog uzorkovanja vazduha, mogu se proceniti izvori emisije polutanata u različitim periodima godine (tabela 7.18).ⁱⁱⁱ

Tabela 7.18 Dijagnostički odnosi PAH na ispitivanim lokalitetima u Srbiji (PAS)

K1	I(123cd)P / I(123cd)P+B(ghi)P	Flu / Flu+Pyr	Ant / Ant+Phe
23.03-19.04.06.	0,35	0,88	0,03
19.04-16.05.06.	0,33	0,92	0,02
16.05-12.06.06.	0,27	0,92	0,02
12.06-9.07.06.	0,40	0,92	0,02
9.07-6.08.06.	0,50	0,96	0,01

K2	I(123cd)P / I(123cd)P+B(ghi)P	Flu / Flu+Pyr	Ant / Ant+Phe
23.03-19.04.06.	0,30	0,76	0,02
19.04-16.05.06.	0,30	0,78	0,02
16.05-12.06.06.	0,30	0,84	0,02
12.06-9.07.06.	0,33	0,83	0,02
9.07-6.08.06.	0,50	0,85	0,02

K3	I(123cd)P / I(123cd)P+B(ghi)P	Flu / Flu+Pyr	Ant / Ant+Phe
23.03-19.04.06.	0,36	0,87	0,04
19.04-16.05.06.	0,33	0,92	0,02
16.05-12.06.06.	0,27	0,89	0,03
12.06-9.07.06.	0,33	0,90	0,03
9.07-6.08.06.	0,40	0,91	0,02

N1	I(123cd)P / I(123cd)P+B(ghi)P	Flu / Flu+Pyr	Ant / Ant+Phe
29.03-26.04.06.	0,42	0,91	0,03
26.04-24.05.06.	0,47	0,92	0,02
24.05-21.06.06.	0,43	0,93	0,01
21.06-19.07.06.	0,40	0,92	0,02
19.07-16.08.06.	0,43	0,94	0,02

N4	I(123cd)P / I(123cd)P+B(ghi)P	Flu / Flu+Pyr	Ant / Ant+Phe
30.03-27.04.06.	0,50	0,97	0,01
27.04-25.05.06.	0,40	0,95	0,02
25.05-22.06.06.	0,50	0,22	0,52
22.06-20.07.06.	0,50	0,94	0,02
20.07-17.08.06.	0,33	0,92	0,02

ⁱⁱⁱ Rezultati kampanje uzorkovanja ambijentalnog vazduha pasivnom metodom, sprovedene u periodu mart-avgust 2006. godine, prikazani su u Prilogu III.

Na lokalitetima u Kragujevcu (K1 - Fabrika Zastava vozila, Energetika; K2 - Fabrika Zastava vozila, Lakirnica; K3 - centar grada, Prirodno-matematički fakultet), vrednosti dijagnostičkog odnosa $\text{Indeno}(123\text{cd})\text{piren} / (\text{Indeno}(123\text{cd})\text{piren} + \text{Benzo}(\text{ghi})\text{perilen})$ kreću se u intervalu od 0,27 - 0,50, ukazujući, kao i u slučaju koncentracija dobijenih primenom metode aktivnog uzorkovanja vazduha, na emisiju policikličnih aromatičnih ugljovodonika iz izduvnih gasova automobila i sagorevanjem dizel goriva. Vrednosti odnosa koncentracija izomera Fluoranten / (Fluoranten + Piren)) od 0,76 - 0,96, ističu dominantniju emisiju PAH sagorevanjem dizel goriva, u odnosu na benzin, na mernim mestima u Kragujevcu. Dijagnostički odnos $\text{Ant} / (\text{Ant} + \text{Phe})$ manji 0,10, ukazuje da emisija PAH na lokalitetima u Kragujevcu nije rezultat sagorevanja fosilnih goriva. Slični zaključci o izvorima emisije policikličnih aromatičnih ugljovodonika doneti su i za lokalitet N1 (Refinerija nafte Novi Sad).

Do značajnog odstupanja u vrednostima dijagnostičkih odnosa došlo je na lokalitetu N4 (Fruška Gora) u periodu od 25. maja do 22. juna 2006. godine, u kome vrednost odnosa koncentracije izomera policikličnih aromatičnih ugljovodonika $\text{Ant} / (\text{Ant} + \text{Phe})$ od 0,52 ukazuje na značajnu emisiju PAH sagorevanjem fosilnih goriva (na primer uglja, treseta ili zemnog gasa) u odnosu na ostale antropogene izvore zagađenja.

8. RAZVOJ MODELA ATMOSFERSKE RASPODELE PAH

Osnovni razlog za razvoj opšteg matematičkih modela je predikcija podataka koji se ne mogu direktno izmeriti. Modeli u oblasti inženjerstva zaštite životne sredine se uglavnom razvijaju za pojedinačne supstance, grupe supstanci ili za pojedine faze životne sredine i sumiraju trenutna saznanja i eksperimentalne podatke o posmatranoj supstanci ili fazi okoline. Rezultati dobijeni primenom modela treba da budu verifikovani poređenjem sa terenskim i laboratorijskim podacima, čime se omogućava validacija matematičkog modela sa aspekta predikcije ponašanja određene supstance u posmatranom medijumu. Ipak, to ne znači da model u potpunosti prediktuje ponašanje svih supstanci u matriksima životne sredine, osim kada je u proces validacije uključen široki interval klasa supstanci i uslova životne sredine.

8.1. Matematička osnova

Osnovni oblici funkcija koje opisuju zavisnost atmosferske distribucije od određenih parametara i koje su definisane postojećim teorijskim modelima (Jung-Pankov, K_{OA} i Dahs-Ajsenrajh model), su, uzimajući u obzir uticaj što većeg broja drugih parametara, uopšteni, kako bi modeli bili korigovani ili kako bi se validnost postojećih parametara koji figurišu u modelima, potvrdila.

Razmatrani teorijski modeli raspodele policikličnih aromatičnih ugljovodonika mogu se smatrati kontinualnim, ili po delovima kontinualnim, funkcijama. U zavisnosti od modela, menja se oblik funkcije ϕ od nezavisne promenljive. Prvi model daje eksplicitnu zavisnost ϕ od p_L^0 , dok je u drugom i trećem modelu frakcija ϕ implicitno zavisna od p_L , preko veličina K_{OA} , odnosno K_{OA} i K_{SA} , respektivno.

Eksperimentalnim merenjima utvrđene su vrednosti za ϕ pojedinačnih PAH na različitim mernim mestima. Cilj je da se, uz poznate vrednosti ϕ , za određene vrednosti nezavisno promenljivih (napona pare, koeficijenta raspodele oktanol-vazduh ili koeficijenta raspodele čađ-vazduh), formira funkcija koja najbolje aproksimira date ulazne podatke.

U posmatranom slučaju, funkcija je poznata samo u nizu diskretnih tačaka:

$$y_i = y_i(x_i), \quad (i = 1, \dots, n) \quad (8.1)$$

gde je n konačan broj koji, u našem slučaju, ima vrednost $n \leq 20$. Na osnovu navedenih karakteristika funkcije, radiće se o aproksimaciji diskretnih podataka pomoću približne, aproksimativne funkcije.

Postoji veliki broj različitih funkcija koje mogu biti korišćene u svrhu aproksimacije. Međutim, vodeći računa o fizici problema, kao osnov za

aproksimativnu funkciju birani su oblici koji strukturno odgovaraju predloženim teorijskim modelima (jednačine 8.2-8.4).

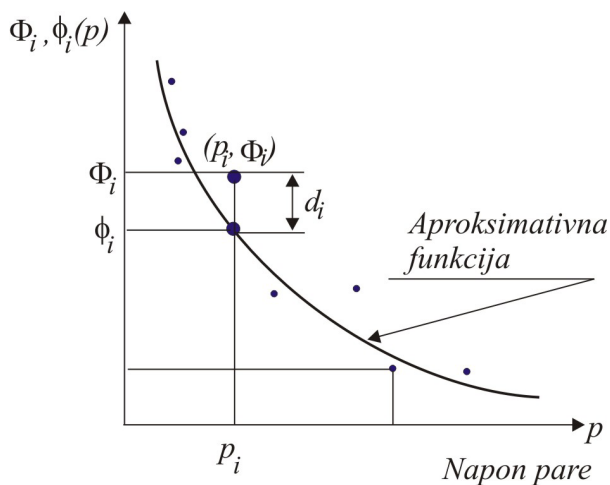
$$\text{I model (Jung-Pankov): } f = \frac{a_1}{b_1 + x} \quad (8.2)$$

$$\text{II model (K}_{0A} \text{ model): } f = \frac{a_2 x}{1 + b_2 x} \quad (8.3)$$

$$\text{III model (Dahs-Ajsenrajh): } f = a_3 g_1(x) + b_3 g_2(x) \quad (8.4)$$

gde su $g_1(x) = \frac{c_1}{p^\alpha}$ i $g_2(x) = \frac{c_2}{p^\beta}$ funkcionalne relacije, pri čemu su c_1 i c_2 konstante, a α i β odgovarajući eksponenti od p .

Aproksimacijom se dolazi do funkcija koje prolaze kroz datu grupu podataka na najbolji način, bez nametanja strogog uslova da bezuslovno prolaze kroz zadate tačke. U posmatranom slučaju, aproksimacija je pogodna jer se radi o relativno malim grupama rasutih podataka, nastalih eksperimentalnim putem. S obzirom na to da podaci nisu pravilno grupisani, krive koje bi se tačno poklapale sa izmerenim vrednostima nije ni moguće formirati. Zbog toga je interpolacija u posmatranom slučaju isključena i koristi se približno poklapanje, odnosno aproksimativan proces (slika 8.1).



Slika 8.1 Aproksimacija funkcije

Slika 8.1 prikazuje grupu diskretnih tačaka $[p_i, \Phi(p_i)]$ i aproksimativnu funkciju $f_\delta(p)$ koja je izabrana da predstavi podatke u uređenim parovima. Indeks δ se odnosi na model i dobijaće oznake I, II ili III, u zavisnosti od razmatrane metode. Treba imati u vidu da diskretne tačke ne moraju da leže na aproksimativnoj funkciji.

Uzimajući u obzir da se vrednost nezavisno promenljive p može smatrati tačnom veličinom, devijacija (razlika) tačaka od aproksimativne funkcije, d_i , će zavisiti isključivo od zavisno promenljive Φ . Tada je devijacija, d_i , razlika između izmerene vrednosti udela posmatrane supstance u atmosferskoj čestičnoj fazi, Φ_i , i vrednosti funkcije $\phi_i(p_i)$:

$$d_i = \Phi_i - \phi_i \quad (8.5)$$

U svrhu minimizacije devijacija d_i korišćena je metoda najmanjih kvadrata i programski paket *Mathematica 5.0*.

Izabравši aproksimativne funkcije oblika na osnovu predloženih modela, minimizacija je izvršena sa aspekta parametara a_1 , b_1 , a_2 , b_2 , a_3 i b_3 , pojedinačno za svaki model, sa ciljem da se, na osnovu eksperimentalnih podataka, odrede najbolji parametri koji bi, eventualno, korigovali postojeće modele. Treba napomenuti da su usvojene aproksimativne funkcije nelinearne, kako po parametrima, tako i u odnosu na nezavisne promenljive.

Metoda najmanjih kvadrata podrazumeva određivanje konačne sume:

$$S = \sum_{i=1}^N (d_i)^2 = \sum_{i=1}^N (\Phi_i - \phi_i)^2 \quad (8.6)$$

koja treba da ima ekstremnu (minimalnu) vrednost. Uzimajući u obzir da je:

$$S = S(a_i, b_i) \quad (8.7)$$

uslovi ekstremnosti funkcije S , u odnosu na parametre a_i i b_i , su:

$$\frac{\partial S}{\partial a_i} = 0 \text{ i } \frac{\partial S}{\partial b_i} = 0 \quad (8.8)$$

gde je sa $\frac{\partial S}{\partial (\)}$ označen parcijalni izvod sume S po nepoznatom parametru.

Navedene relacije rezultuju sistemom algebarskih jednačina, čijim se rešavanjem dobijaju vrednosti parametara a_i i b_i .

8.2. Korekcija Jung-Pankov adsorpcionog modela atmosfere distribucije

Prema adsorpcionom modelu Jung-Pankov, atmosfere raspodela gas-čvrsto opisana je sledećom relacijom:

$$\phi = \frac{C_p}{C_G + C_p} = \frac{c\theta}{(p_L^0 + c\theta)} \quad (5.5)$$

Gde su:

ϕ - frakcija posmatrane supstance na atmosferskim česticama

p_L^0 - napon pare pothlađene tečnosti supstance

c - Jungova konstanta

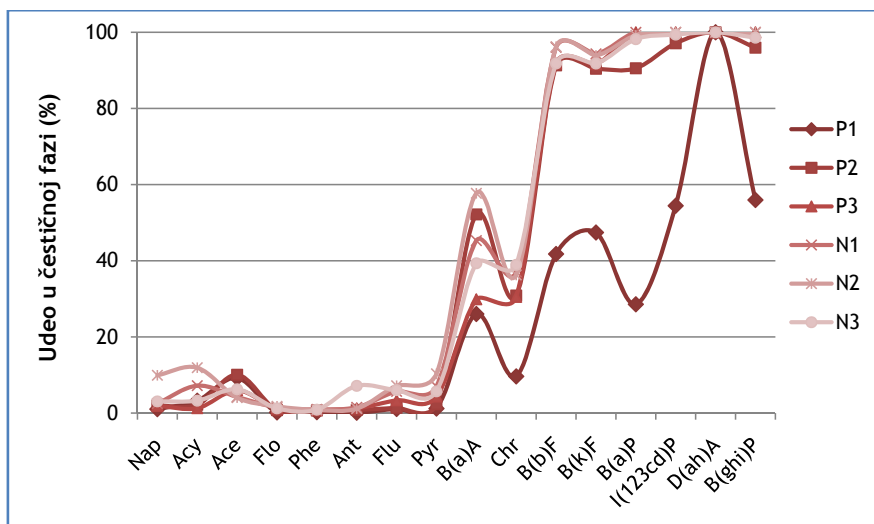
θ - površina atmosferskih čestica u određenoj zapremini vazduha ($\text{cm}^2 \text{cm}^{-3}$ vazduha)

Jungova teorija raspodele pretpostavlja da je adsorpcija supstanci na površinu aerosola kontrolisana jedino naponom pare pothlađene tečnosti organskog jedinjenja i raspoloživom površinom atmosferskih čestica.

Za korekciju Jung-Pankov adsorpcionog modela raspodele, formirani su uređeni parovi koje su, kao prvi član, sačinjavale *mediane* izmerenih udela supstance u čestičnoj fazi ambijentalnog vazduha (ϕ) na lokalitetima P2, P3, N1, N2 i N3, za koje su koncentracije ukupnih suspendovanih čestica u vazduhu i koncentracije čađi bile dostupne (tabela 8.1). Lokalitet P1 je, zbog nespecifične atmosfere distribucije, iz dalje analize izostavljen (dijagram 8.1). Kao drugi član, u uređenim parovima su figurisale vrednosti napona pare pothlađene tečnosti.

Tabela 8.1 Eksperimentalne vrednosti ϕ za 16 PAH na 5 odabranih lokaliteta

PAH	ϕ (P2)	ϕ (P3)	ϕ (N1)	ϕ (N2)	ϕ (N3)	ϕ median
Nap	2,00	1,91	2,51	9,94	3,07	2,51
Acy	2,19	1,28	7,20	11,92	3,27	3,27
Ace	10,07	5,98	4,25	4,06	6,26	5,98
Flo	0,78	1,18	1,46	1,79	1,25	1,25
Phe	0,67	0,83	0,98	0,84	0,90	0,84
Ant	0,83	1,26	1,52	1,16	7,16	1,26
Flu	1,41	3,36	5,70	7,18	6,04	5,70
Pyr	2,32	4,34	7,00	10,32	5,71	5,71
B(a)A	52,18	29,88	45,29	57,73	39,35	45,29
Chr	30,89	30,51	37,09	36,28	38,95	36,28
B(b)F	91,32	91,81	96,06	96,22	91,81	91,81
B(k)F	90,42	91,63	94,35	93,92	91,80	91,80
B(a)P	90,56	100,00	100,00	99,20	98,20	99,20
I(123cd)P	97,12	100,00	100,00	100,00	99,40	100,00
D(ah)A	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
B(ghi)P	95,96	100,00	100,00	100,00	98,58	100,00



Dijagram 8.1: Udeli PAH u čestičnoj fazi na lokalitetima P1, P2, P3, N1, N2 i N3

Sa ciljem definisanja funkcije $\phi = f(p_L^0)$ koja će najtačnije opisivati relaciju između vrednosti datih u uređenim parovima, pretpostavljena je funkcija oblika opštijeg u odnosu na relaciju Jung-Pankov, data jednačinom 8.2, kod koje su parametri a_1 i b_1 različiti. Jung-Pankov adsorpcioni model je poseban oblik jednačine 8.2, koji pretpostavlja da su parametri a_1 i b_1 jednaki i da je $a_1 = b_1 = c\theta$.

Aproksimacijom funkcije definisane jednačinom 8.2, metodom Runge-Kutta koraka 4, dobijene su vrednosti koeficijenata a_1 i b_1 :

$$a_1 = 13,14 \cdot 10^{-5}$$

$$b_1 = 13,47 \cdot 10^{-5}$$

Primećuje se da su, ako se zanemari računaska greška, vrednosti parametara a_1 i b_1 jednake, što odgovara originalnom modelu raspodele. Međutim, vrednosti dobijenih parametara odstupaju od umnoška $c\theta = 18,92 \cdot 10^{-5}$, koji figuriše u modelu kada je usvojena vrednost θ za urbani scenario ($11 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{cm}^3$). Na taj način je, u opisu atmosfere partije policikličnih aromatičnih ugljovodonika, potvrđen oblik funkcije definisan osnovnom jednačinom $\phi = \frac{c\theta}{(p_L^0 + c\theta)}$ i dopuštena je korekcija parametara Jung-Pankov adsorpcionog modela.

Korigovan Jung-Pankov model atmosfere distribucije dat je jednačinom 8.9:

$$\phi = \frac{0,7034 \cdot c\theta}{(p_L^0 + 0,7034 \cdot c\theta)} \quad (8.9)$$

Sekvence iz programskog paketa Mathematica 5.0 koje se odnose na proceduru korekcije Jung-Pankov adsorpcionog modela date su u tekstu:

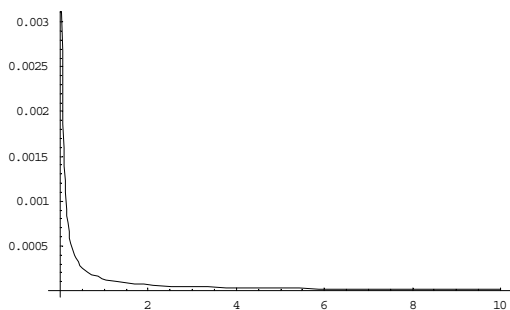
```
JungPankov={{0.000000001,100},{0.00000001,100},{0.00000001,100},{0.000001,91.795},{0.000001,91.814},{0.000003,99.203},{0.00017,36.276},{0.0005,45.293},{0.0005,5.714},{0.006,5.7},{0.07,1.257},{0.08,0.836},{0.3,5.976},{0.5,1.247},{0.9,3.267},{10,2.508}}
```

```
{{1.×10-9,100},{1.×10-8,100},{1.×10-8,100},{1.×10-6,91.795},
{1.×10-6,91.814},{3.×10-6,99.203},{0.00017,36.276},
{0.0005,45.293},{0.0005,5.714},{0.006,5.7},{0.07,1.257},
{0.08,0.836},{0.3,5.976},{0.5,1.247},{0.9,3.267},{10,2.508}}
```

```
FindFit[JungPankov,100*a/(x+b),{a,b},x]
```

```
{a→0.000131444,b→0.000134707}
```

```
Plot[0.00013144430872642657`/(x+0.00013470653782381988`),{x,0.00000001,10}]
```



-Graphics-

```
In[33]= Solve(0.000131444+0.000134707)/2
```

Out[39]= 0.000133076 Solve

In[40]= Solve0.0001330755`/0.0001892

Out[40]= 0.703359 Solve0

8.3. Korekcija K_{OA} apsorpcionog modela atmosferske distribucije

Prema K_{OA} apsorpcionom modelu, raspodela policikličnih aromatičnih ugljovodonika između gasovite i čestične faze opisuje se sledećom jednačinom:

$$K_p = (10^{-9} / \rho_{oct}) K_{OA} f_{OM} \quad (5.18)$$

Gde su:

ρ_{oct} - gustina oktanola, 820 kg/m³

K_{OA} - koeficijent raspodele oktanol-vazduh

f_{OM} - masena frakcija (udeo) organske materije u aerosoli

Korišćenjem relacije:

$$\phi = \frac{K_p \cdot TSP}{1 + K_p \cdot TSP} \quad (5.4)$$

dobija se zavisnost koeficijenta raspodele K_p od udela supstance u čestičnoj fazi atmosfere, ϕ :

$$K_p = \frac{\phi}{TSP(1-\phi)} \quad (8.10)$$

Zamenom jednačine 8.10 u relaciju 5.18, dobija se sledeći izraz:

$$\frac{\phi}{TSP(1-\phi)} = \frac{10^{-9}}{\rho_{oct}} K_{OA} f_{OM} \quad (8.11)$$

Izražavanjem jednačine 8.11 preko frakcije ϕ , dobija se izraz:

$$\phi = \frac{A \cdot f_{OM} \cdot TSP \cdot K_{OA}}{1 + A \cdot f_{OM} \cdot TSP \cdot K_{OA}} \quad (8.12)$$

pri čemu je A konstanta i ima vrednost $10^{-9} / \rho_{oct} = 1,22 \cdot 10^{-12}$ na 20°C .

Zavisnost definisana jednačinom 8.12, imajući u vidu da su u model uključeni parametri TSP (koncentracija suspendovanih čestica u vazduhu ambijenta) i f_{OM} (udeo organske materije u atmosferskim česticama), uzima u obzir specifične karakteristike pojedinačnih lokaliteta.

Osnovni izraz apsorpcionog K_{OA} modela, definisanog jednačinom 8.12, ima oblik:

$$\phi = \frac{a_2 x}{1 + a_2 x} \quad (8.13)$$

čiji je opšti izraz dat jednačinom 8.3. Osnovni oblik apsorpcionog modela (jednačina 8.13) podrazumeva da je parametar b_2 jednak parametru a_2 i da njihova vrednost iznosi $A \cdot f_{OM} \cdot TSP$.

Za *mediane* izmerenih udela supstance u čestičnoj fazi ambijentalnog vazduha (ϕ) na lokalitetima P2, P3, N1, N2 i N3 i vrednosti K_{OA} pojedinačnih PAH, formirani su uređeni parovi. Aproksimacijom kroz definisane tačke, zadajući u proceduri navedeni opšti oblik funkcije (jednačina 8.3), dobijene su vrednosti parametara a_2 i b_2 :

$$a_2 = 7,82 \cdot 10^{-11} \qquad b_2 = 7,61 \cdot 10^{-11}$$

Uzimajući u obzir uticaj prostorne varijabilnosti vrednosti udela ϕ , može se usvojiti da su parametri a_2 i b_2 jednaki, kao što je pretpostavljeno i osnovnim oblikom apsorpcionog modela. Opisanom procedurom je potvrđen oblik funkcije definisan jednačinom 5.18, kao i validnost parametara koji figurišu u relaciji, tako da korekcija K_{OA} apsorpcionog modela raspodele policikličnih aromatičnih ugljovodonika nije moguća za posmatrani oblik funkcije.

Na osnovu relacije 8.12 i vrednosti konstante A , izraz za parametar a_2 (odnosno b_2) glasi:

$$a_2 = b_2 = \frac{10^{-9}}{\rho_{oct}} f_{OM} TSP \quad (8.14)$$

Za dobijenu prosečnu vrednost parametara a_2 i b_2 , uzimajući u proračun srednju vrednost koncentracija ukupnih suspendovanih čestica u vazduhu za posmatranih pet lokaliteta ($TSP=161,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$), kao i vrednost gustine oktanola na 20°C ($\rho_{oct}=820 \text{ kg}/\text{m}^3$), udeo organske materije u česticama ambijentalnog vazduha iznosi:

$$f_{OM} = 0,39 \text{ } g_{OM}/g_{TSP}$$

Dobijena vrednost udela organske materije u atmosferskim česticama ima fizičkog smisla i približno odgovara vrednosti od $f_{OM} = 0,40 \text{ } g_{OM}/g_{TSP}$ objavljenoj za urbane lokalitete (Seinfeld i Pandis, 1998), čime je, još jednom, matematički potvrđen oblik funkcije definisan jednačinom 5.18.

Prikaz ključnih sekvenci iz programskog paketa Mathematica 5.0 koje se odnose na proceduru korekcije K_{OA} apsorpcionog modela, dat je u tekstu:

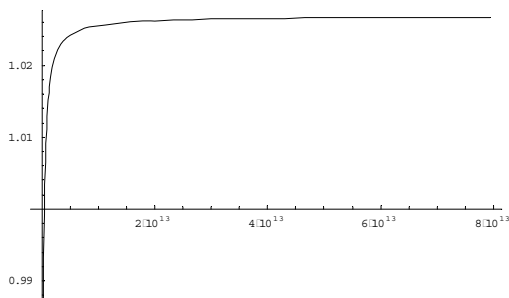
```
In[41]= Koamodel = {{7.94328 * 1013, 100}, {3.63 * 1011, 100},
  {1.02 * 1011, 100}, {1.54882 * 1011, 91.795}, {9.55 * 1010, 91.814},
  {58884365536, 99.203}, {27542287033, 36.276},
  {3.47 * 109, 45.293}, {4.0738 * 108, 5.714}, {3.98107 * 108, 5.7},
  {2.18776 * 107, 1.257}, {2.81838 * 107, 0.836}, {1698244, 3.267},
  {1.65959 * 106, 5.976}, {4.7863 * 106, 1.247}, {134896, 2.508}}
```

```
Out[41]= {{7.94328 * 1013, 100}, {3.63 * 1011, 100},
  {1.02 * 1011, 100}, {1.54882 * 1011, 91.795}, {9.55 * 1010, 91.814},
  {58884365536, 99.203}, {27542287033, 36.276},
  {3.47 * 109, 45.293}, {4.0738 * 108, 5.714}, {3.98107 * 108, 5.7},
  {2.18776 * 107, 1.257}, {2.81838 * 107, 0.836}, {1698244, 3.267},
  {1.65959 * 106, 5.976}, {4.7863 * 106, 1.247}, {134896, 2.508}}
```

```
FindFit[Koamodel, 100 * a * x / (1 + b * x), {a, b}, x]
```

```
Out[42]= {a -> 7.81798 * 10-11, b -> 7.61337 * 10-11}
```

```
In[43]= Plot[ $\frac{7.81798 * 10^{-11} x}{1 + 7.61337 * 10^{-11} x}$ , {x, 7.94328 * 1013, 134896}]
```



Out[43]= -Graphics-

In[48]= Solve (7.81798 * 10⁻¹¹ + 7.61337 * 10⁻¹¹)/2

Out[48]= 7.71567 × 10⁻¹¹ Solve

In[1]= Solve (7.71567 * 10⁻¹¹ * 820 / (10⁻⁹ * 161.4))

Out[1]= 0.391998 Solve

8.4. Korekcija Dahs-Ajsenrajh dualnog modela atmosferske distribucije

Prema Dahs-Ajsenrajh dualnom modelu, raspodela policikličnih aromatičnih ugljovodonika između gasovite i čestične faze opisuje se sledećom relacijom:

$$K_P = 10^{-12} \left[\frac{f_{OM}}{\rho_{oct}} K_{OA} + f_{EC} K_{SA} \right] \quad (5.25)$$

Gde su:

f_{OM} - masena frakcija (udeo) organske materije u aerosoli ($g_{OM} g_{TSP}^{-1}$)

ρ_{oct} - gustina oktanola ($kg dm^{-3}$)

K_{OA} - koeficijent raspodele oktanol-vazduh

f_{EC} - masena frakcija elementarnog ugljenika u aerosoli ($g_{EC} g_{TSP}^{-1}$)

K_{SA} - koeficijent raspodele čađ-vazduh ($dm^3 kg^{-1}$)

Korišćenjem empirijske relacije do koje su došli Odabasi et al. (2006) za procenu zavisnosti koeficijenta K_{OA} od napona pare pothlađene tečnosti, p_L , oblika:

$$\log K_{OA} = -0,97 \log p_L + 6,65 \quad (8.15)$$

i jednačine koja opisuje zavisnosti koeficijenta K_{SA} od napona pare pothlađene tečnosti, p_L , autora van Noort (2003):

$$\log K_{SA} = -0,85 \log p_L + 8,94 - \log\left(\frac{998}{a_{EC}}\right) \quad (5.26)$$

gde je a_{EC} specifična površina elementarnog ugljenika ($m^2 g^{-1}$), sa ciljem da se relacija 5.25 svede na jednu promenjivu, p_L , dobijena je zavisnost oblika:

$$K_p = 10^{-12} \left(\frac{f_{OM}}{\rho_{oct}} \frac{4,4668 \cdot 10^6}{p_L^{97/100}} + f_{EC} \frac{5,4719 \cdot 10^7}{p_L^{17/20}} \right) \quad (8.16)$$

Oblik Dahs-Ajsenrajh modela raspodele koji je dat relacijom 8.16, omogućava definisanje parametara a_3 i b_3 :

$$a_3 = \frac{f_{OM}}{\rho_{oct}} \quad (8.17)$$

$$b_3 = f_{EC} \quad (8.18)$$

čime dualni model atmosfere distribucije policikličnih aromatičnih ugljovodonika dobija opšti oblik definisan jednačinom 8.4.

Za *mediane* izmerenih koeficijenata raspodele policikličnih aromatičnih ugljovodonika između čestične i gasovite atmosfere faze (K_p) na lokalitetima P2, P3, N1, N2 i N3, prikazane u tabeli 8.2, i vrednosti p_L pojedinačnih supstanci, formirani su uređeni parovi.

Aproksimacijom kroz definisane tačke, zadajući u proceduri navedeni opšti oblik funkcije (jednačina 8.4), dobijene su vrednosti parametara a_3 i b_3 .

$$a_3 = -4,87$$

$$b_3 = 2,09$$

Proračunom dobijeni parametri a_3 i b_3 se ne mogu aplicirati u realnom sistemu. Parametar a_3 , u skladu sa relacijom 8.17, ne može imati negativnu vrednost, dok parametar b_3 , kao udeo, treba da ima vrednost u intervalu od 0-1,00.

Poređenjem vrednosti koeficijenata K_{OA} i K_{SA} za ispitivanih 16 PAH koji se razlikuju od jednog do četiri reda veličine (tabela 8.3), može se zaključiti da je, prema dualnom modelu raspodele datom relacijom 5.25, adsorpcija na atmosfersku aerosol mehanizam koji dominira procesom raspodele i da se prvi član jednačine 5.25, odnosno analogne jednačine 8.16, može isključiti iz relacije Dahs-Ajsenrajh modela, čime se dobija izraz:

$$K_p = 10^{-12} f_{EC} \frac{5,4719 \cdot 10^7}{p_L^{17/20}} = 5,4719 \cdot 10^{-5} \frac{f_{EC}}{p_L^{17/20}} \quad (8.19)$$

Zamenom jednačine 8.10 u relaciju 8.19 i izražavanjem preko frakcije ϕ , dobija se izraz:

$$\phi = \frac{5,4719 \cdot 10^{-5} f_{EC} \cdot TSP}{5,4719 \cdot 10^{-5} f_{EC} \cdot TSP + \rho_L^{17/20}} \quad (8.20)$$

Tabela 8.2 Mediane eksperimentalnih K_p vrednosti za 16 PAH na odabranih 5 lokaliteta

PAH	K_p median
Nap	$1,52 \cdot 10^{-4}$
Acy	$2,00 \cdot 10^{-4}$
Ace	$3,77 \cdot 10^{-4}$
Flo	$7,49 \cdot 10^{-5}$
Phe	$5,00 \cdot 10^{-5}$
Ant	$7,55 \cdot 10^{-5}$
Flu	$3,58 \cdot 10^{-4}$
Pyr	$3,59 \cdot 10^{-4}$
B(a)A	$4,91 \cdot 10^{-3}$
Chr	$3,37 \cdot 10^{-3}$
B(b)F	$6,65 \cdot 10^{-2}$
B(k)F	$6,63 \cdot 10^{-2}$
B(a)P	$7,38 \cdot 10^{-1}$
I(123cd)P	∞
D(ah)A	∞
B(ghi)P	∞

Tabela 8.3 Vrednosti koeficijenata K_{OA} i K_{SA} za posmatranih 16 PAH

PAH	$\log K_{OA}$	$\log K_{SA}$
Nap	5,13	6,89
Acy	6,23	7,78
Ace	6,22	8,18
Flo	6,68	8,60
Phe	7,45	9,40
Ant	7,34	9,50
Flu	8,60	10,50
Pyr	8,61	10,60
B(a)A	9,54	10,54
Chr	10,44	12,10
B(b)F	10,98	12,84
B(k)F	11,19	12,84
B(a)P	10,77	13,00
I(123cd)P	11,56	15,39
D(ah)A	13,90	14,54
B(ghi)P	11,01	14,54

Opšti oblik jednačine 8.20 sada glasi:

$$f = \frac{a_4}{b_4 + x^\gamma} \quad (8.21)$$

gde su:

$$a_4 = b_4 = 5,4719 \cdot 10^{-5} f_{EC} TSP \quad (8.22)$$

Uređeni parovi su formirani za *mediane* izmerenih udela ϕ i p_L vrednosti pojedinačnih PAH. Aproksimacijom kroz definisane tačke, zadajući u proceduri opšti oblik funkcije definisan jednačinom 8.21, dobijene su vrednosti parametara a_4 i b_4 :

$$a_4 = 4,49 \cdot 10^{-4} \qquad b_4 = 4,57 \cdot 10^{-4}$$

Vrednosti parametara a_4 i b_4 se mogu smatrati jednakim, što odgovara originalnom modelu raspodele. Ipak, dobijene vrednosti parametara odstupaju od umnoška $5,4719 \cdot 10^{-5} f_{EC} \cdot TSP = 2,3404^{-4}$ koji figuriše u modelu, i na taj način je, u opisu atmosferske particije policikličnih aromatičnih ugljovodonika, potvrđen oblik funkcije definisan osnovnom jednačinom 8.20 i dopuštena je korekcija parametara Dahs-Ajsenrajh modela.

Korigovan Dahs-Ajsenrajh model atmosferske distribucije dat je jednačinom 8.23:

$$\phi = \frac{10,60 \cdot 10^{-5} f_{EC} \cdot TSP}{10,60 \cdot 10^{-5} f_{EC} \cdot TSP + p_L^{17/20}} \quad (8.23)$$

Sekvence iz programskog paketa Mathematica 5.0 koje se odnose na proceduru korekcije Dahs-Ajsenrajh dualnog modela date su u daljem tekstu:

```
In[52]= Solve[Log[10,Koa]==-0.97*Log[10,p]+6.65,Koa]
```

```
Out[52]= {{Koa ->  $\frac{4.46684 \times 10^6}{p^{97/100}}$ }}
```

```
In[53]= Solve[Log[10,Ksa]==-0.85*Log[10,p]+8.94-Log[10,(998/62.7)],Ksa]
```

```
Out[53]= {{Ksa ->  $\frac{5.47189 \times 10^7}{p^{17/20}}$ }}
```

In[8]= DahsAjsenrajh = {{1 * 10⁻⁶, 0.06632887}, {1 * 10⁻⁶, 0.066496582},
 {3 * 10⁻⁶, 0.737952893}, {0.00017, 0.003375037},
 {0.0005, 0.004908517}, {0.0005, 0.000359298}, {0.006, 0.000358365},
 {0.07, 7.54729 * 10⁻⁵}, {0.08, 4.99821 * 10⁻⁵}, {0.5, 7.48649 * 10⁻⁵},
 {0.3, 0.00037682}, {0.9, 0.000200233}, {10, 0.000152518}}

Out[8]= {{ $\frac{1}{1000000}$, 0.0663289}, { $\frac{1}{1000000}$, 0.0664966},
 { $\frac{3}{1000000}$, 0.737953}, {0.00017, 0.00337504}, {0.0005, 0.00490852},
 {0.0005, 0.000359298}, {0.006, 0.000358365},
 {0.07, 0.0000754729}, {0.08, 0.0000499821}, {0.5, 0.0000748649},
 {0.3, 0.00037682}, {0.9, 0.000200233}, {10, 0.000152518}}

In[9]= FindFit[DahsAjsenrajh, 10⁻¹² * (a * $\frac{4.46684 * 10^6}{p^{97/100}}$ + b * $\frac{5.47189 * 10^7}{p^{17/20}}$), {a, b}, p]

Out[9]= {a→-4.86651, b→2.09481}

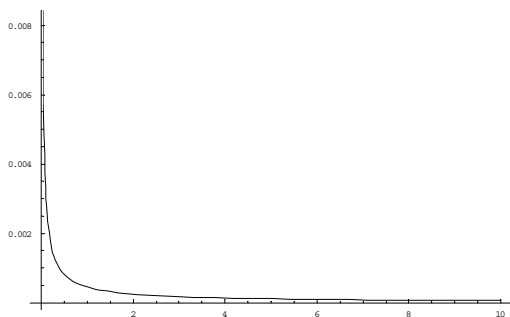
In[9]= DahsAjsenrajh' = {{0.00000001, 100}, {0.0000001, 100}, {0.0000001, 100}, {0.000001, 91.795}, {0.000001, 91.814}, {0.000003, 99.203}, {0.00017, 36.276}, {0.0005, 45.293}, {0.0005, 5.714}, {0.006, 5.7}, {0.07, 1.257}, {0.08, 0.836}, {0.3, 5.976}, {0.5, 1.247}, {0.9, 3.267}, {10, 2.508}}

Out[9]= {{1. × 10⁻⁹, 100}, {1. × 10⁻⁸, 100}, {1. × 10⁻⁸, 100}, {1. × 10⁻⁶, 91.795},
 {1. × 10⁻⁶, 91.814}, {3. × 10⁻⁶, 99.203}, {0.00017, 36.276},
 {0.0005, 45.293}, {0.0005, 5.714}, {0.006, 5.7}, {0.07, 1.257},
 {0.08, 0.836}, {0.3, 5.976}, {0.5, 1.247}, {0.9, 3.267}, {10, 2.508}}

In[11]= FindFit[DahsAjsenrajh', (100 * $\frac{a}{b+x^{17/20}}$), {a, b}, x]

Out[11]= {a→0.000449458, b→0.000457307}

In[12]= Plot[$\frac{0.000449458}{0.000457307+x^{17/20}}$, {x, 0.000001, 10}]



Out[12]-Graphics-

Solve $(5.47189 * 10^{-5} * 0.0265 * 161.4)$

0.000234038 Solve

Solve $(4.49458 * 10^{-4} + 4.57307 * 10^{-4}) / 2$

0.000453383 Solve

Solve $(0.0004533827472123307 / 0.00023403801386442165)$

1.93722 Solve

Solve $(1.93722 * 5.47189 * 10^{-5})$

0.000106002 Solve

Vraćanjem na originalni oblik Dahs-Ajsenrajh dualnog modela atmosfere distribucije koji opisuje koeficijent raspodele kao funkciju dve nezavisne promenjive (K_{OA} i K_{SA}):

$$K_p = 10^{-12} \left[\frac{f_{OM}}{\rho_{oct}} K_{OA} + f_{EC} K_{SA} \right] \quad (5.25)$$

definisana je, u aproksimativne svrhe, i opšta funkcionalna zavisnost sledećeg oblika:

$$f = 10^{-12} (a_5 x + b_5 y) \quad (8.24)$$

gde su parametri a_5 i b_5 dati relacijama:

$$a_5 = \frac{f_{OM}}{\rho_{oct}} \quad (8.25)$$

$$b_5 = f_{EC} \quad (8.26)$$

Uređeni parovi su formirani za *mediane* izmerenih koeficijenata raspodele policikličnih aromatičnih ugljovodonika između čestične i gasovite atmosfere faze (K_p) na lokalitetima P2, P3, N1, N2 i N3 (tabela 8.2) i vrednosti koeficijenata K_{OA} i K_{SA} pojedinačnih supstanci.

Aproksimacijom kroz definisane tačke, zadajući u proceduri opšti oblik funkcije definisan jednačinom 8.23, dobijene su vrednosti parametara a_5 i b_5 :

$$a_5 = -4,20 \qquad b_5 = 0,09$$

U skladu sa relacijom 8.24, parametar a_5 ne može imati negativnu vrednost, čime je pokazano da eksperimentalni podaci nisu adekvatno opisani oblikom funkcije $f = 10^{-12} (a_5 x + b_5 y)$. U svrhu korekcije modela, iz jednačine 5.25 isključen je član koji opisuje apsorpciju polutanata u organsku materiju atmosferskih čestica. Opšti oblik aproksimativne funkcije sada je linearan i glasi:

$$f = 10^{-12} a_6 x \quad (8.27)$$

gde je:

$$a_6 = f_{EC} \quad (8.28)$$

Ponavljanjem opisane procedure dobijena je vrednost parametra a_6 :

$$a_6 = 0,04$$

Vrednost parametra a_6 je približno dva puta veća od eksperimentalno određenih udela čađi u atmosferskim česticama, što uslovljava dalju korekciju Dahs-Ajsenrajh modela:

$$K_p = 1,59 \cdot 10^{-12} f_{EC} \cdot K_{SA} \quad (8.29)$$

Odgovarajuće sekvence programskog paketa Mathematica 5.0 su:

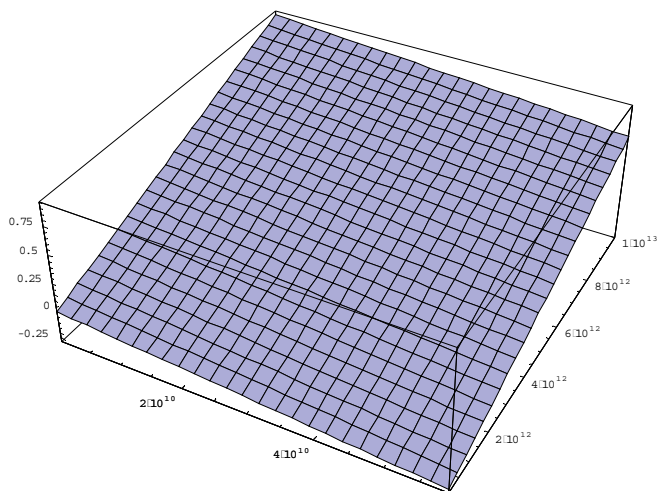
In[72]= DahsAjsenrajhDualni = {{134896.3, 7726805.851, 0.000152518},
 {1698244, 59841159.51, 0.000200233},
 {1659587, 152405275.4, 0.00037682},
 {4786301, 398107170.6, 7.48649 * 10⁻⁵},
 {28183829, 2511886432, 4.99821 * 10⁻⁵},
 {21877616, 3162277660, 7.54729 * 10⁻⁵},
 {3.98 * 10⁸, 31622776602, 0.000358365},
 {4.07 * 10⁸, 39810717055, 0.000359298},
 {3.47 * 10⁹, 34994516703, 0.004908517},
 {2.75 * 10¹⁰, 1.26 * 10¹², 0.003375037},
 {9.55 * 10¹⁰, 6.89 * 10¹², 0.066496582},
 {1.55 * 10¹¹, 6.89 * 10¹², 0.06632887}, {5.89 * 10¹⁰, 1.00 * 10¹³, 0.737952893}}

Out[72]= {{134896., 7.72681 * 10⁶, 0.000152518}, {1698244, 5.98412 * 10⁷, 0.000200233},
 {1659587, 1.52405 * 10⁸, 0.00037682},
 {4786301, 3.98107 * 10⁸, 0.0000748649},
 {28183829, 2511886432, 0.0000499821},
 {21877616, 3162277660, 0.0000754729},
 {3.98 * 10⁸, 31622776602, 0.000358365},
 {4.07 * 10⁸, 39810717055, 0.000359298},
 {3.47 * 10⁹, 34994516703, 0.00490852},
 {2.75 * 10¹⁰, 1.26 * 10¹², 0.00337504}, {9.55 * 10¹⁰, 6.89 * 10¹², 0.0664966},
 {1.55 * 10¹¹, 6.89 * 10¹², 0.0663289}, {5.89 * 10¹⁰, 1. * 10¹³, 0.737953}}

In[73]= FindFit[DahsAjsenrajhDualni, 10⁻¹² (a * x + b * y), {a, b}, {x, y}]

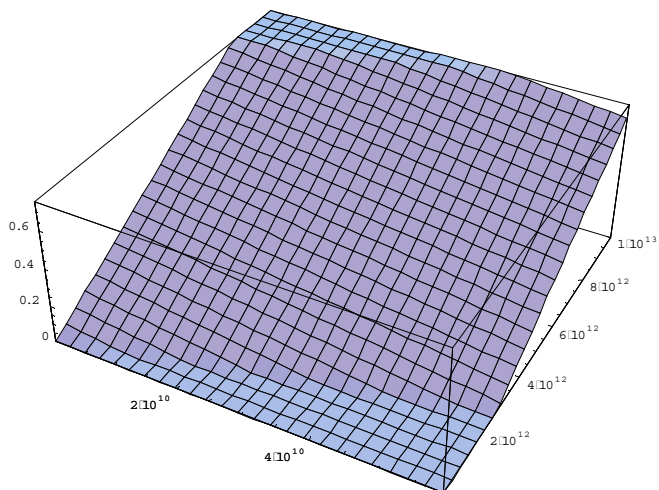
Out[73]= {a→-4.19983,b→0.0924397}

In[85]= Plot3D[10⁻¹² * (-4.19983 * x + 0.0924397 * y),
 {x, 134896.3, 5.89 * 10¹⁰}, {y, 7726805.851, 1.00 * 10¹³}]



Out[89]= -SurfaceGraphics-

In[82]= `Plot3D[10-12*(-4.19983*x+0.0924397*y), {x, 134896.3, 5.89*1010}, {y, 7726805.851, 1.00*1013}, PlotRange -> {0, 0.75}]`

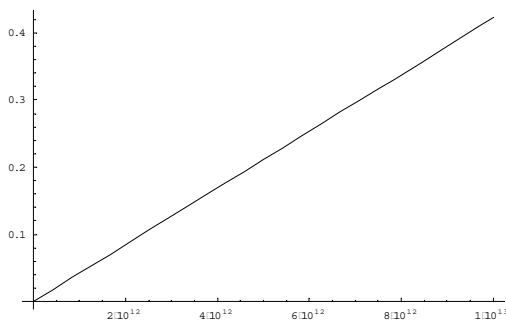


Out[82]= -SurfaceGraphics-

In[75]= FindFit[DahsAjsenrajhDualni, $10^{-12} (0 * x + b * y)$, {b}, {x, y}]

Out[75]= {b→0.0422272}

In[84]= Plot[$10^{-12} * 0.0422272 * x$, {x, 7726805.851, $1.00 * 10^{13}$ }]



Out[84]= -Graphics-

In[1]= Solve(0.04222718741545033`/0.0265)

Out[1]= 1.59348 Solve

8.5. Testiranje korigovanih modela atmosferske distribucije

Korigovani modeli atmosferske distribucije:

$$\phi = \frac{0,7034 \cdot c \theta}{(p_L^0 + 0,7034 \cdot c \theta)} \quad \text{Jung-Pankov - korekcija} \quad (8.9)$$

$$\phi = \frac{10,60 \cdot 10^{-5} f_{EC} \cdot TSP}{10,60 \cdot 10^{-5} f_{EC} \cdot TSP + p_L^{17/20}} \quad \text{Dahs-Ajsenrajh - korekcija I} \quad (8.23)$$

$$K_P = 1,59 \cdot 10^{-12} f_{EC} \cdot K_{SA} \quad \text{Dahs-Ajsenrajh - korekcija II} \quad (8.29)$$

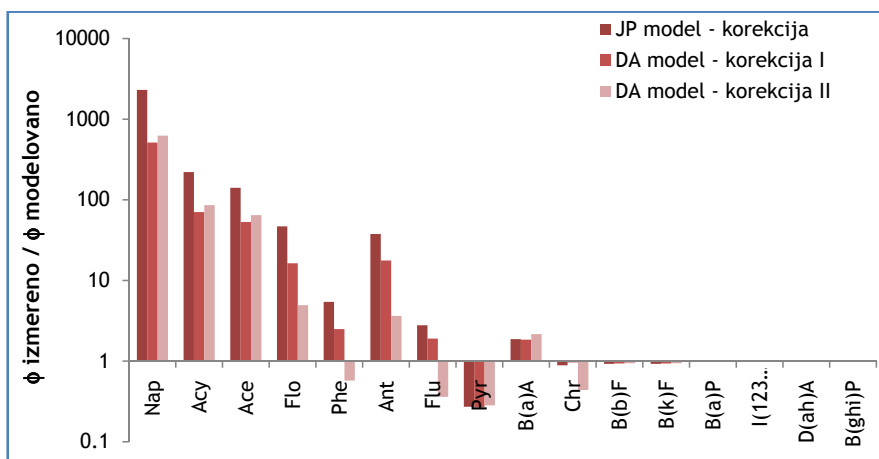
su testirani na eksperimentalnim podacima sa mernih mesta N1, N2, N3, P2 i P3. Odstupanje modelovanih udela 16 prioriternih PAH u čestičnoj fazi ambijentalnog vazduha, prikazanih u tabeli 8.4, od eksperimentalnih vrednosti

ϕ analizirano je simultanim poređenjem odnosa ϕ izmereno/ ϕ modelovano za svaki pojedinačni lokalitet (Prilog IV).

Tabela 8.4 Modelovane vrednosti ϕ za 16 PAH na reprezentativnom lokalitetu N3

PAH	ϕ - Jung-Pankov, korekcija	ϕ - Dahs-Ajsenrajh, korekcija I	ϕ - Dahs-Ajsenrajh, korekcija II
Nap	0,00	0,01	0,01
Acy	0,02	0,05	0,04
Ace	0,04	0,12	0,10
Flo	0,03	0,08	0,25
Phe	0,17	0,36	1,57
Ant	0,19	0,41	1,97
Flu	2,17	3,17	16,74
Pyr	21,02	21,32	20,19
B(a)A	21,02	21,32	18,20
Chr	43,91	40,41	88,89
B(b)F	99,25	98,16	97,77
B(k)F	99,25	98,16	97,77
B(a)P	97,80	95,45	98,45
I(123cd)P	100,00	100,00	99,99
D(ah)A	99,99	99,96	99,95
B(ghi)P	99,99	99,96	99,95

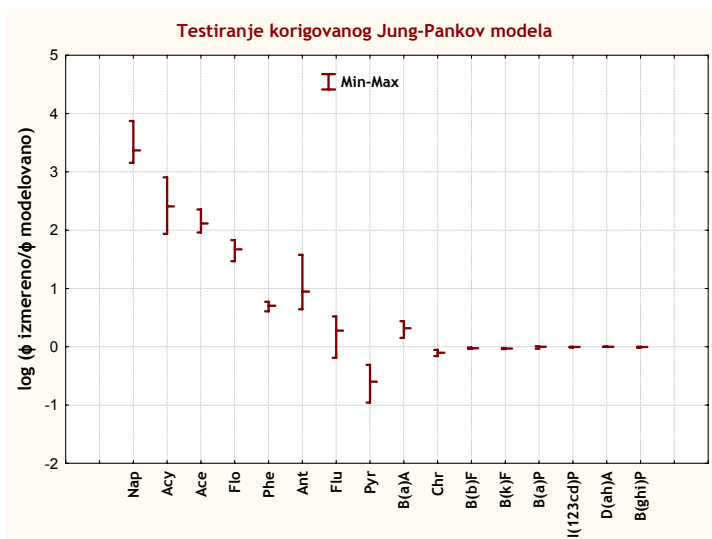
Dijagram 8.2 daje grafički prikaz odnosa izmerenih i modelovanih ϕ vrednosti za tri korigovana modela atmosfenske particije PAH na reprezentativnom lokalitetu, N3.



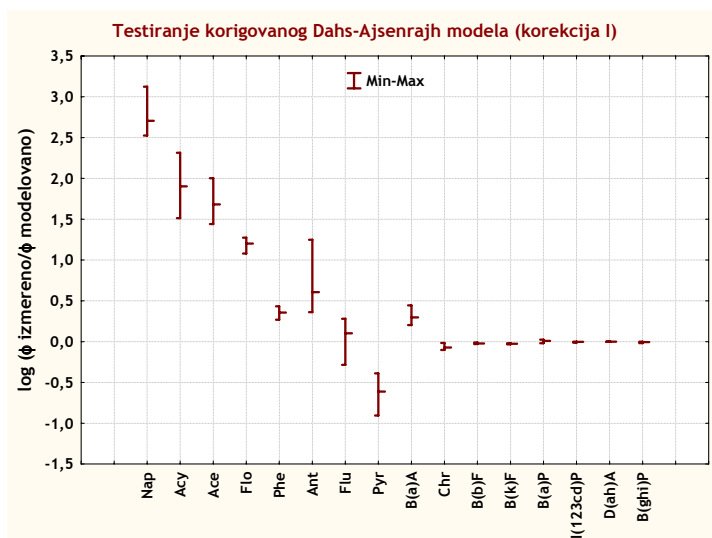
Dijagram 8.2 Poređenje odnosa izmerenih i modelovanih vrednosti ϕ za tri korigovana modela na lokalitetu N3

Na posmatranim mernim mestima, prosečne vrednosti odnosa izmerenih i korigovanim Jung-Pankov modelom procenjenih ϕ vrednosti kretali su se od $107,70 \pm 356,31$ (srednja vrednost \pm standardna devijacija), na lokalitetu P3, do $528,54 \pm 1861,07$, na mestu N2. Prosečne vrednosti odnosa ϕ izmereno/ ϕ modelovano korigovanim Dahs-Ajsenrajh modelom (I korekcija) iznosile su od $31,40 \pm 93,23$, za lokalitet P3, do $99,82 \pm 331,78$, na mernom mestu N2. Primenom korigovanog Dahs-Ajsenrajh modela (II korekcija) dobijaju se vrednosti odnosa ϕ izmereno/ ϕ modelovano u intervalu od $36,61 \pm 114,05$ (P3) do $120,06 \pm 404,82$ (N2). Korigovani modeli atmosferske distribucije daju najprihvatljiviju procenu vrednosti udela u čestičnoj fazi za PAH na mernom mestu P3 (Pančevo, centar grada), dok je najveće odstupanje od izmerenih ϕ vrednosti uočeno na lokalitetu N2 (Novi Sad, naselje Šangajj).

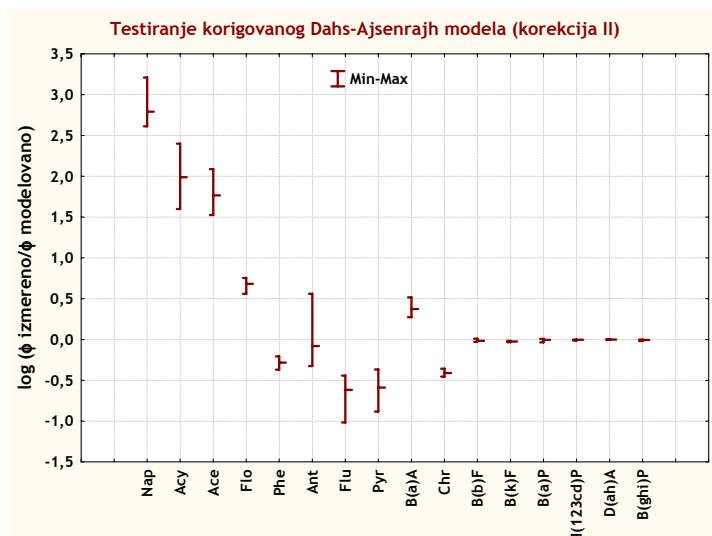
Dijagrami 8.3-8.5, prikazuju prosečne, minimalne i maksimalne vrednosti logaritma odnosa ϕ izmereno/ ϕ modelovano za posmatrane lokalitete, primenom svakog od korigovanih modela atmosferske distribucije.



Dijagram 8.3 Prosečne, minimalne i maksimalne vrednosti logaritma odnosa ϕ izmereno/ ϕ modelovano primenom Jung-Pankov korigovanog modela



Dijagram 8.4 Prosečne, minimalne i maksimalne vrednosti logaritma odnosa ϕ izmereno/ ϕ modelovano primenom Dahs-Ajsenrajh korigovanog modela (korekcija I)



Dijagram 8.5 Prosečne, minimalne i maksimalne vrednosti logaritma odnosa ϕ izmereno/ ϕ modelovano primenom Dahs-Ajsenrajh korigovanog modela (korekcija II)

Unapređenje modela u odnosu na originalni oblik postignuto je kod Dahs-Ajsenrajh modela atmosferske distribucije, kako korekcijom I, tako i korekcijom II. Ipak, adekvatniju procenu raspodele PAH između gasovite i čestične faze u ambijentalnom vazduhu daje nelinearni oblik funkcije, definisan izrazom 8.23:

$$\phi = \frac{10,60 \cdot 10^{-5} f_{EC} \cdot TSP}{10,60 \cdot 10^{-5} f_{EC} \cdot TSP + p_L^{17/20}}$$

Korigovan model, preko parametara f_{EC} i TSP , uzima u obzir specifične karakteristike različitih tipova lokaliteta i može se, podrazumevajući prihvatljivo odstupanje od realnog sistema, koristiti za predikciju atmosferske raspodele policikličnih aromatičnih ugljovodonika.

9. ZAKLJUČNA RAZMATRANJA

U skladu sa definisanim ciljevima, istraživanje sprovedeno u okviru disertacije uključuje karakterizaciju atmosferske particije policikličnih aromatičnih ugljovodonika, testiranje postojećih modela predikcije raspodele nepolarnih aromatičnih supstanci između gasovite i čestične faze ambijentalnog vazduha, određivanje dominantnih izvora emisije PAH i razvoj numeričkog modela distribucije radi korekcije teorijskih modela gas-čestične raspodele.

Eksperimentalno istraživanje je realizovano na različitim tipovima mernih mesta u Srbiji, Hrvatskoj i Bosni i Hercegovini, obuhvatajući 24 tačke locirane u kontaminiranim industrijskim, urbanim, kao i referentnim oblastima (nulte tačke).

Poređenjem udela 16 ispitivanih PAH u čestičnoj fazi na mernim mestima u Srbiji, Hrvatskoj i Bosni i Hercegovini, najmanja varijabilnost je uočena za PAH niske (Nap, Acy, Ace, Flo, Phe i Ant) i visoke molekulske mase (B(b)F, B(k)F, B(a)P, I(123cd)P, D(ah)A i B(ghi)P). Eksperimentalno dobijeni podaci ukazuju na gotovo potpunu sorpciju polutanata B(b)F, B(k)F, B(a)P, I(1,2,3-cd)P, D(ah)A i B(ghi)P na česticama, sa izuzetkom mernog mesta P1 (Refinerija nafte Pančevo), gde frakcije navedenih PAH, osim dibenz(ah)antracena, u čvrstoj fazi iznose oko 50%. Mala varijabilnost udela PAH niske i visoke molekulske mase u čvrstoj fazi atmosfere na različitim tipovima lokaliteta (od visoko kontaminiranih do nezagađenih), ukazuje na prisustvo lokalnih izvora emisije čestica sa visokim potencijalom za vezivanje policikličnih aromatičnih ugljovodonika.

Uočena specifična raspodela posmatranih PAH na lokalitetu P1 ne manifestuje, apriorno, nisku koncentraciju ukupnih suspendovanih čestica u atmosferi. Neočekivano mali udeli polutanata velike molarne mase u atmosferskim česticama mogu biti i izraz visokih koncentracija PAH u gasovitoj fazi ambijentalnog vazduha. Povišene koncentracije gasovitih PAH emitovanih iz postrojenja rafinerije nafte ili PAH sorbovanih na ultra-fine čestice koje se ne mogu kolektovati na filterima od staklenih vlakana, su, najverovatnije, odgovorne za uočenu atmosfersku distribuciju PAH na lokaciji P1.

Najveće varijacije izmerenih udela u čestičnoj fazi javile su se u slučaju benz(a)antracena i krizena. Na ispitivanim lokacijama u Bosni i Hercegovini vrednosti ϕ za dva pomenuta polutanta bile su znatno više od vrednosti uočenih na lokalitetima u Srbiji i Hrvatskoj. Na lokalitetu S2 (Hidrometeorološki institut u Sarajevu) udeli polutanata su se kretali i do 94,93% za benz(a)antracen i 90,57% u slučaju krizena. Najniži udeli benz(a)antracena i krizena u čestičnoj fazi detektovani su na teritoriji Srbije i iznose 21,78% za B(a)A (lokalitet K3, Prirodno-matematički fakultet, Kragujevac) i 9,64% za Chr (lokalitet P1, Rafinerija nafte Pančevo). Razlog za visoke udele B(a)A i Chr u čestičnoj fazi je veća koncentracija ukupnih suspendovanih čestica u ambijentalnom vazduhu Bosne i Hercegovine, u odnosu na ostala ispitivana merna mesta. Na isti način se mogu objasniti i varijacije frakcija ϕ za Flu i Pyr. Na posmatranim

lokalitetima u Bosni i Hercegovini, vrednosti udela Flu i Pyr u čestičnoj fazi kretale su se od 10,89 - 28,87 %, dok su u Srbiji i Hrvatskoj frakcije u čvrstoj fazi iznosile od 1,09 - 10,32 %.

Poređenjem literaturnih vrednosti udela pojedinih PAH u čestičnoj fazi za različite tipove lokaliteta sa eksperimentalno određenim ϕ vrednostima na mernim mestima u Srbiji, na kojima nije došlo do emisije ekstremnih količina ukupnih suspendovanih čestica u vazduh, uočena je slična varijabilnost frakcije ϕ individualnih supstanci između mernih tačaka.

Sa ciljem identifikacije karakteristika policikličnih aromatičnih ugljovodonika koje mogu biti korišćene za predikciju atmosferske distribucije, analizirani su dijagrami u kojima je izmerena raspodela gas-čvrsto prikazana u zavisnosti od odabranih fizičko-hemijskih svojstava supstanci. Rezultati pokazuju zadovoljavajuću linearnu zavisnost između udela PAH u čestičnoj fazi atmosfere i molarne mase supstance ($R^2 = 0,83$), napona pare ($R^2 = 0,87$), koeficijenta raspodele oktanol-voda, K_{OW} ($R^2 = 0,83$), kao i koeficijenta raspodele oktanol-vazduh, K_{OA} ($R^2 = 0,78$).

Validnost postojećih modela atmosferske distribucije (korelacija $\log K_p - \log p_L^0$ i $\log K_p - \log K_{OA}$, Jung-Pankov adsorpcioni model, K_{OA} apsorpcioni model i Dahs-Ajsenrajh dualni model) ispitana je na eksperimentalnim rezultatima dobijenim u okviru istraživanja.

Za većinu lokaliteta, osim na mernim mestima Z3, Z4, ZAV i S4, uočeni su statistički značajni ($p < 0,05$) koeficijenti korelacije za vrednosti $\log K_p$ ($\log K_p'$) - $\log p_L^0$. Nagibi dijagrama $\log K_p$ ($\log K_p'$) - $\log p_L^0$ kretali su se u intervalu od -0,31 do -0,77 za statistički značajne slučajeve, sa prosečnom vrednosti od -0,51. Odsecci su varirali od -3,18 do -4,29 (sa prosečnom vrednosti od -3,97) na dijagramima $\log K_p - \log p_L^0$ i od -1,54 do -2,29 (sa prosečnom vrednosti od -1,95) na dijagramima $\log K_p' - \log p_L^0$. Vrednosti R^2 su se kretale od 0,49 do 0,89, sa prosekom od 0,68.

Rezultujuće relacije jedno-parametarske linearne regresione analize su:

$$\log K_p = -0,51 \log p_L^0 - 3,97$$

$$\log K_p' = -0,51 \log p_L^0 - 1,95$$

Eksperimentalno dobijeni nagibi na dijagramu $\log K_p$ ($\log K_p'$) - $\log p_L^0$ (od -0,31 do -0,77) odstupaju od teorijske vrednosti (-1,0).

Razlog odstupanja eksperimentalnih od teorijski očekivanih vrednosti m_{p_L} je moguća greška prilikom uzorkovanja ambijentalnog vazduha, kada dolazi do

prolaska gasovite faze PAH kroz sorbent od poliuretanske pene i sorpcije supstanci na filter od staklenih vlakana.

Neravnotežna raspodela posmatranih supstanci između gasovite faze i aerosoli, uzrokovana različitim faktorima kao što su temperaturne promene, reakcije u gasovitoj fazi i emisija lokalnih izvora, dovodi do odstupanja nagiba od teorijske vrednosti. Kratke razdaljine između lokaliteta uzorkovanja i izvora policikličnih aromatičnih ugljovodonika (na primer motorna vozila, industrijska postrojenja) rezultovale su u uzorkovanju aerosoli neposredno nakon njihove emisije, kada se ravnotežna raspodela još nije uspostavila. Manji nagib dobijen u istraživanju, u odnosu na teorijsku vrednost, objašnjava se i prisustvom inertne faze policikličnih aromatičnih ugljovodonika u atmosferskoj aerosoli.

Treći aspekt koji objašnjava odstupanje nagiba od teorijske vrednosti jeste da, iako je ravnoteža uspostavljena, vrednost nagiba ne mora obavezno imati teorijsku vrednost od -1. Vrednosti koeficijenata aktivnosti korišćene u proračunima su osnovni faktor koji doprinosi odstupanju nagiba od teorijske vrednosti. Razlike u hemijskom sastavu aerosoli utiču na sorpcione karakteristike čestica i uzrokuju različite vrednosti koeficijenata aktivnosti supstanci u atmosferskim česticama.

Statistički značajni ($p < 0,05$) koeficijenti korelacije za vrednosti $\log K_p$ ($\log K_p'$) - $\log K_{OA}$ uočeni su za većinu lokaliteta, osim u tačkama Z2, Z3, Z4, ZAV i S4. Nagibi dijagrama $\log K_p$ ($\log K_p'$) - $\log K_{OA}$ kretali su se u intervalu od 0,39 do 0,86 za statistički značajne slučajeve sa prosečnom vrednosti od 0,54. Odsecci su varirali od -5,57 do -9,55 (sa prosečnom vrednosti od -7,30) na dijagramima $\log K_p$ - $\log K_{OA}$ i od -3,95 do -7,55 (sa prosečnom vrednosti od -5,28) na dijagramima $\log K_p'$ - $\log K_{OA}$. Vrednosti R^2 su se kretale od 0,51 do 0,84, sa prosekom od 0,66.

Rezultujuće relacije jedno-parametarske linearne regresione analize su:

$$\log K_p = 0,54 \log K_{OA} - 7,30$$

$$\log K_p' = 0,54 \log K_{OA} - 5,28$$

Nagibi na dijagramu $\log K_p$ ($\log K_p'$) - $\log K_{OA}$ manji su od teorijske vrednosti (+1,0) i mogu biti rezultat delovanja drugih mehanizama atmosferske distribucije, osim apsorpcije. Odstupanje nagiba od vrednosti +1,0 ukazuje i na mogućnost da oktanol nije reprezentativna simulacija supstrata za sve organske vrste koje postoje u aerosoli i da se karakteristike sorpcije u organskoj materiji razlikuju od sorpcije u oktanolu.

U dosadašnjim istraživanjima policikličnih aromatičnih ugljovodonika, nagibi regresije su se kretali između -0,52 i -1,04 u urbanim i industrijskim zonama, i

od -0,32 do -1,00 na ruralnim i nezagađenim lokalitetima. Na svim mernim mestima u Srbiji, sa izuzetkom lokaliteta K1 i K2 pozicioniranih u industrijskoj oblasti, nagibi regresije za relaciju tipa $\log K_p = m_{p_L} \log p_L^0 + b_{p_L}$ niži su od vrednosti objavljenih za urbane i industrijske lokalitete i kreću se i do -0,31. Niže vrednosti nagiba u poređenju sa literaturnim vrednostima dobijene su i za lokalitete Z1 (urbani lokalitet) i Z2 (industrijska zona) i iznose 0,47 i 0,43, respektivno. U slučaju mernih mesta lociranih u nezagađenim, referentnim oblastima, dobijene vrednosti nagiba linearne regresije se nalaze u intervalu koji je u literaturi objavljen za ruralne i nezagađene lokalitete.

Ispitivanjem validnosti modela atmosferske distribucije Jung-Pankov, uočeno je da su modelovane vrednosti udela naftalena u čestičnoj fazi 3 - 4 reda veličine niže od izmerenih vrednosti ϕ . Za grupu policikličnih aromatičnih ugljovodonika Acy, Ace i Flo, modelovane i detektovane vrednosti udela u čestičnoj fazi razlikuju se za 1 - 3 reda veličine na ispitivanim lokalitetima u Srbiji i Bosni i Hercegovini, dok su na lokacijama u Hrvatskoj udeli navedenih PAH nešto bolje procenjeni modelom. Modelovane vrednosti ϕ odstupaju od izmerenih za najviše 1 red veličine u slučaju Phe, Ant, Flu, Pyr, B(a)A i Chr. Za grupu B(b)F - B(ghi)P, Jung-Pankov model daje približno precizne predikcije raspodele, sa izuzetkom lokacije P1, gde je odgovarajuća procena atmosferske distribucije dobijena samo za D(ah)A, dok su izmerene vrednosti udela ostalih PAH u čestičnoj fazi manji za najviše red veličine od modelom procenjenih vrednosti.

U većini slučajeva, urbani scenario modela daje adekvatnije procene realne atmosferske raspodele PAH na posmatranim lokalitetima (koji uključuju visoko kontaminirane, industrijske, urbane, ali i nezagađene oblasti) u odnosu na scenario koji reprezentuje suburbane uslove, što se može objasniti prisustvom povišenih koncentracija ukupnih suspendovanih čestica u ispitivanom regionu, kako na urbanim i industrijskim lokalitetima, tako i na nezagađenim, referentnim mernim mestima. Sa druge strane, primenjen adsorpcioni model atmosferske particije PAH podrazumeva postojanje četiri tipa lokaliteta (nezagađeni referentni lokalitet, ruralni, suburbani i urbani) i pretpostavka je da se površine atmosferskih čestica koje su raspoložive za odvijanje procesa adsorpcije povećavaju u skladu sa vrstom mernog mesta, od nezagađenog do veoma kontaminiranog. Viša izmerena koncentracija ispitivanih PAH u atmosferskim česticama u odnosu na modelovane vrednosti, ukazuje i na prisustvo inertne frakcije PAH u aerosoli.

Uvođenjem vrednosti udela organske materije u atmosferskim česticama i koncentracije ukupnih suspendovanih čestica u vazduhu u procenu koeficijenta raspodele K_p , K_{OA} adsorpcioni model u obzir uzima kako specifične karakteristike lokaliteta, tako i postojanje različitih izvora emisije atmosferskih čestica.

Slično kao i u slučaju adsorpcionog modela Jung-Pankov, na ispitivanim lokalitetima u Srbiji, Hrvatskoj i Bosni i Hercegovini, udeo naftalena u čestičnoj fazi procenjen apsorpcionim modelom atmosferske raspodele je do 4 reda veličine manji u odnosu na izmerene vrednosti. Modelovane vrednosti udela acenaftilena, acenaftena i fluorena u čestičnoj fazi su takođe znatno niže od eksperimentalno određenih frakcija, za 4, 3, odnosno 2 reda veličine, respektivno.

Na ispitivanim lokalitetima u Srbiji, primenjen K_{OA} apsorpcioni model daje zadovoljavajuće procene raspodele za Phe, Flu, Pyr, B(a)A, Chr, B(b)F, B(k)F, B(a)P, I(123cd)P, D(ah)A i B(ghi)P sa odnosima izmerenih i modelovanih vrednosti od 0,16 za krizen do 10,53 za fenantren. Udeo antracena u atmosferskim partikulama nešto je niže procenjen korišćenjem apsorpcionog modela particije, tako da su modelovane vrednosti frakcija Ant u čestičnoj fazi manje od izmerenih udela za 1 - 2 reda veličine.

Za grupu policikličnih aromatičnih ugljovodonika Phe, Ant, Flu, Pyr i B(a)P, korišćen apsorpcioni model procenjuje udele u čestičnoj fazi i do 2 reda veličine manje od detektovanih vrednosti na ispitivanim lokalitetima u Hrvatskoj i Bosni i Hercegovini, dok za Chr, B(b)F, B(k)F, B(a)P, I(123cd)P, D(ah)A i B(ghi)P, K_{OA} model daje veoma zadovoljavajuću predikciju atmosferske distribucije sa odnosima izmerenih i modelovanih vrednosti od 0,82 (na lokalitetu Z3) do 12,03 (na mernom mestu ZAV).

U većini slučajeva, urbani scenario modela sa udelom organske materije u atmosferskim česticama $f_{OM} = 0,40 \text{ g}_{OM}/\text{g}_{TSP}$, tačnije prediktuje realnu atmosfersku particiju PAH u odnosu na suburban scenario koji podrazumeva i niže vrednosti udela organske materije česticama.

U literaturi se navodi da K_{OA} apsorpcioni model prediktuje niže vrednosti koeficijenta raspodele PAH za 10 - 50 puta u odnosu na izmerene vrednosti. Objašnjenje neprihvatljive procene atmosferske distribucije PAH primenom apsorpcionog modela jeste da je odnos koeficijenata aktivnosti γ_{oct}/γ_{OM} veći za policiklične aromatične ugljovodonike, u poređenju sa ostalim SVOC. Visoke eksperimentalne vrednosti koeficijenata raspodele mogu biti i pojava inertne frakcije PAH u česticama čađi i sporo uspostavljanje ravnoteže između policikličnih aromatičnih ugljovodonika u atmosferskim česticama koje potiču iz procesa sagorevanja i gasovite faze. Znatna odstupanja udela PAH male molarne mase u čvrstoj fazi atmosfere od modelovanih vrednosti mogu biti i rezultat prisustva policikličnih aromatičnih ugljovodonika u vodenoj fazi partikula (sa smanjenjem molarne mase raste rastvorljivost PAH u vodi), što apsorpcionim K_{OA} modelom raspodele nije uzeto u obzir.

Poređenjem izmerenih udela PAH u atmosferskim česticama i vrednosti procenjenih primenom DaHS-Ajnsenrajh dualnog modela, na svim mernim mestima su uočena značajna odstupanja (do 3 reda veličine) u slučaju PAH

male molarne mase. Odnosi izmerenih i Dahs-Ajsenrajh modelom procenjenih vrednosti ϕ za Flo, Phe, Ant, Flu, Pyr, B(a)A i Chr, manji su od 10 (odnosno veći od 0,1 kada su eksperimentalne vrednosti manje od modelom procenjenih vrednosti ϕ). Dualni model daje veoma precizne procene atmosferske distribucije ispitivanih PAH velike molarne mase (B(b)F, B(k)F, B(a)P, I(1,2,3-cd)P, D(ah)A i B(ghiP)).

Za posmatranu grupu polutanata, tri korišćena scenarija Dahs-Ajsenrajh modela raspodele daju gotovo identične vrednosti udela supstance u čestičnoj fazi atmosfere, što može ukazati na neznatan doprinos procesa apsorpcije u ukupnoj atmosferskoj raspodeli PAH. Uočena odstupanja od realne atmosferske raspodele posledica su varijacija u hemijskom sastavu atmosferskih čestica koje nisu uzete u obzir korišćenjem uniformnih vrednosti za udele organske materije i elementarnog ugljenika, a mogu imati značajan uticaj u slučaju supstanci sa visokim koeficijentima raspodele.

Urbani lokaliteti često su okarakterisani višestrukim izvorima PAH kao što su izduvni gasovi motornih vozila i industrija, tako da je dinamika praćenja emisije PAH veoma složena. Procesi adsorpcije i desorpcije poluisparljivih organskih supstanci sa atmosferskih čestica, formiranih u procesima sagorevanja, veoma su spori, usled pojave tečnog filma organske materije koji fazu elementarnog ugljenika čini manje „dostupnom“ posmatranim polutantima. Difuzija iz tečnog filma u unutrašnjost čestice koja sadrži elementarni ugljenik može biti limitirajući korak prenosa mase za gas-čestičnu raspodelu, tako da su i odstupanja izmerenih i modelovanih ϕ vrednosti na urbanom lokalitetu posledica sporog uspostavljanja ravnoteže između gasovite i čestične faze. Procenu manjih vrednosti koeficijentata atmosferske raspodele u odnosu na ekperimentalno dobijenu particiju, svakako uzrokuje i prisustvo frakcije inertnih policikličnih aromatičnih ugljovodonika u česticama. Odstupanja od modelovanih vrednosti udela PAH male molarne mase u čvrstoj fazi atmosfere mogu biti i rezultat prisustva policikličnih aromatičnih ugljovodonika u vodenoj fazi čestica (što Dahs-Ajsenrajh modelom raspodele nije uzeto u obzir).

Sa ciljem definisanja modela koji najadekvatnije procenjuje realnu atmosfersku distribuciju posmatranih supstanci, urađeno je simultano poređenje eksperimentalno određenih i modelovanih vrednosti frakcija ϕ korišćenjem modela Jung-Pankov (scenario za urbane uslove), K_{OA} (uz pretpostavku da je $f_{OM} = 0,40 \text{ g}_{OM}/\text{g}_{TSP}$) i Dahs-Ajsenrajh ($f_{OM} = 0,40 \text{ g}_{OM}/\text{g}_{TSP}$) na šest urbanih/industrijskih lokaliteta u Srbiji (merna mesta u Novom Sadu i Pančevu).

Na mernim mestima u Novom Sadu, prosečne vrednosti odnosa ϕ izmereno / ϕ modelovano za posmatrane policiklične aromatične ugljovodonike iznosile su $201,99 \pm 805,63$, $308,48 \pm 1218,73$ i $83,07 \pm 311,91$ (srednja vrednost \pm standardna devijacija) primenom Jung-Pankov, K_{OA} , i Dahs-Ajsenrajh modela,

respektivno. Najveće odstupanje od modelovanih vrednosti na teritoriji Novog Sada pokazao je naftalen, dok je atmosferska particija PAH najpribližnije opisana dualnim modelom raspodele Dahs-Ajsenrajh.

Na lokalitetima uzorkovanja ambijentalnog vazduha u Pančevu, prosečne vrednosti odnosa ϕ izmereno / ϕ modelovano za posmatrane PAH iznosile su $71,50 \pm 220,82$, $210,51 \pm 581,50$ i $48,48 \pm 141,19$ (srednja vrednost \pm standardna devijacija) primenom Jung-Pankov, K_{OA} apsorpcionog i Dahs-Ajsenrajh dualnog modela, respektivno. I u ovom slučaju, najveće odstupanje od modelovanih vrednosti udela u čestičnoj fazi pokazao je PAH sa najmanjom molekulskom masom, dok je izmerena atmosferska distribucija najpribližnije opisana dualnim modelom Dahs-Ajsenrajh.

Procena ϕ vrednosti policikličnih aromatičnih ugljovodonika korišćenjem Dahs-Ajsenrajh modela daje važan uvid u mehanizme koji dominiraju gas-čestičnom raspodelom. Dobijene vrednosti ukazuju da PAH imaju znatno veći afinitet prema česticama čađi, u odnosu na organsku materiju prisutnu u atmosferskim partikulama, i da apsorpcija u organsku materiju učestvuje manje od 10% u ukupnoj sorpciji PAH na aerosol.

Sa ciljem kvalitativne karakterizacije izvora emisije PAH u atmosferu, analizirani su odnosi koncentracija specifičnih PAH u ambijentalnom vazduhu.

Vrednosti dijagnostičkog odnosa $I(123cd)P / (I(123cd)P + B(ghi)P)$ na ispitivanim lokalitetima u Srbiji kreću se u intervalu od 0,34 - 0,44, ukazujući na prisustvo dva značajna antropogena izvora emisije PAH - izduvni gasovi automobila i sagorevanje dizel goriva. Na mernim mestima u Hrvatskoj, odnosi koncentracija izomera PAH iznose od 0,29 - 0,38, što determiniše izduvne gasove automobila kao dominantan izvor emisije. Nešto veće vrednosti dijagnostičkih odnosa u Bosni i Hercegovini (od 0,42 - 0,53) ukazuju na višestruke izvore emisije PAH koji uključuju, kako izduvne gasove automobila i dizel motora, tako i sagorevanje fosilnih goriva, uglja, treseta i zemnog gasa na pojedinim lokalitetima.

Vrednosti koncentracionog odnosa izomera $Flu / (Flu + Pyr)$ iznose od 0,49 - 0,74 na lokalitetima u Srbiji, što ukazuje na emisiju PAH sagorevanjem benzina i dizel goriva. Dijagnostički odnos $Flu / (Flu + Pyr)$ kreće se u intervalu od 0,54 - 0,57 na ispitivanim lokalitetima u Hrvatskoj i od 0,51 - 0,57 na mernim mestima u Bosni i Hercegovini. Dobijene vrednosti ističu dominantniju emisiju PAH sagorevanjem dizel goriva, u odnosu na benzin.

Dijagnostički odnos $Ant / (Ant + Phe)$ se najčešće koristi za procenu emisije PAH sagorevanjem fosilnih goriva. Vrednosti dijagnostičkog odnosa $Ant / (Ant + Phe)$ na mernim mestima u Srbiji i Hrvatskoj manje su od 0,10, što ukazuje da emisija PAH nije rezultat sagorevanja fosilnih goriva. Na pojedinim lokalitetima

u Bosni i Hercegovini (T1, T2, T3 i T5), vrednosti dijagnostičkog odnosa veće od 0,10 potvrđuju emisiju PAH sagorevanjem fosilnih goriva.

Sa ciljem adekvatne predikcije atmosferske distribucije PAH na ispitivanim lokalitetima, postojeći teorijski modeli raspodele polutanata između gasovite i čestične faze su korigovani primenom numeričkih metoda i programskog paketa *Mathematica 5.0*.

Korigovani modeli atmosferske distribucije:

$$\phi = \frac{0,7034 \cdot c\theta}{(p_L^0 + 0,7034 \cdot c\theta)} \text{ Jung-Pankov - korekcija}$$

$$\phi = \frac{10,60 \cdot 10^{-5} f_{EC} \cdot TSP}{10,60 \cdot 10^{-5} f_{EC} \cdot TSP + p_L^{17/20}} \text{ Dahs-Ajsenrajh - korekcija I}$$

$$K_p = 1,59 \cdot 10^{-12} f_{EC} \cdot K_{SA} \text{ Dahs-Ajsenrajh - korekcija II}$$

su testirani na eksperimentalnim podacima sa mernih mesta N1, N2, N3, P2 i P3.

Na posmatranim mernim mestima, prosečne vrednosti odnosa izmerenih i korigovanih Jung-Pankov modelom procenjenih ϕ vrednosti kretali su se od $107,70 \pm 356,31$ (srednja vrednost \pm standardna devijacija), na lokalitetu P3, do $528,54 \pm 1861,07$, na mestu N2. Prosečne vrednosti odnosa ϕ izmereno/ ϕ modelovano korigovanim Dahs-Ajsenrajh modelom (I korekcija) iznosile su od $31,40 \pm 93,23$, za lokalitet P3, do $99,82 \pm 331,78$, na mernom mestu N2. Primenom korigovanog Dahs-Ajsenrajh modela (II korekcija) dobijaju se vrednosti odnosa ϕ izmereno/ ϕ modelovano u intervalu od $36,61 \pm 114,05$ (P3) do $120,06 \pm 404,82$ (N2). Korigovani modeli atmosferske distribucije daju najprihvatljiviju procenu vrednosti udela u čestičnoj fazi za PAH na mernom mestu P3 (Pančevo, centar grada), dok je najveće odstupanje od izmerenih ϕ vrednosti uočeno na lokalitetu N2 (Novi Sad, naselje Šangaj).

Unapređenje modela u odnosu na originalni oblik postignuto je kod Dahs-Ajsenrajh modela atmosferske distribucije, kako korekcijom I, tako i korekcijom II. Ipak, adekvatniju procenu raspodele PAH između gasovite i čestične faze u ambijentalnom vazduhu daje nelinearni oblik funkcije. Korigovan model, preko parametara f_{EC} i TSP , uzima u obzir specifične karakteristike različitih tipova lokaliteta i može se, podrazumevajući prihvatljivo odstupanje od realnog sistema, koristiti za predikciju atmosferske raspodele policikličnih aromatičnih ugljovodonika.

III LITERATURA

Allen JO, Dookeran NM, Taghizadeh K, LaReur AL, Smith KA, Sarofim AF (1997a): Measurement of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons associated with a size-segregated urban aerosol. *Environmental Science and Technology* 31, 2064-2070

Allen JO, Sarofim AF, Smith KA (1997b): A critical evaluation of two proposed atmospheric partitioning mechanisms, adsorption and absorption, using atmospheric data for polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Aerosol Science* 28, Supplement 1, 335-336

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Dostupno na: <http://www.atsdr.cdc.gov>

Baker JE, Eisenreich SJ (1990): Concentrations and fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls across the air-water interface of Lake Superior. *Environmental Science and Technology* 24, 342-352

Bidleman TF (1988): Atmospheric processes: Wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapor-particle partitioning. *Environmental Science and Technology* 22, 361-367

Bidleman TF, *Partitioning Processes in the Atmosphere*, 2007. Research Centre for Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Brno, CR. Dostupno na: www.recetox.muni.cz/res/file/konference/bidleman/6-p-g-partitioning-1.pdf

Caricchia AM, Chiavarini S, Pezza M (1999): Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy). *Atmospheric Environment* 33, 3731-3738

Chandramouli B, Jang M, Kamens RM (2003): Gas-particle partitioning of semi-volatile organics on organic aerosols using a predictive activity coefficient model: analysis of the effects of parameter choices on model performance, *Atmospheric Environment* 37, 853-864

Cincinelli A, Del Bubba M, Martellini T, Gambaro A, Lepri L (2007): Gas-particle concentration and distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Prato (Italy). *Chemosphere* 68, 472-478

Cindoruk SS, Esen F, Tasdemir Y (2007): Concentration and gas/particle partitioning of polychlorinated biphenyls (PCBs) at an industrial site at Bursa, Turkey. *Atmospheric Research* 85, 338-350

Cindoruk SS, Tasdemir Y (2007): Characterization of gas/particle concentrations and partitioning of polychlorinated biphenyls (PCBs) measured in an urban site of Turkey. *Environmental Pollution* 148, 325-333

Correa O, Rifai H, Raun L, Suarez M, Koenig L (2004): Concentrations and vapor-particle partitioning of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in ambient air of Houston, TX. *Atmospheric Environment* 38, 6687-6699

Cotham WE, Bidleman TF (1995): Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in air at an urban and rural site near Lake Michigan. *Environmental Science and Technology* 29, 2782-2789.

Cousins IT, Mackay D (2001): Gas-Particle Partitioning of Organic Compounds and Its Interpretation Using Relative Solubilities. *Environmental Science and Technology* 35, No. 4, 643-647

Dachs J, Eisenreich SJ (2000): Adsorption onto Aerosol Soot Carbon Dominates Gas-Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environmental Science and Technology* 34, 3690-3697

Dachs J, Ribes S, van Drooge B, Grimalt J, Eisenreich SJ, Gustafsson O (2004): Response to the comment on Influence of soot carbon on the soil-air partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology* 38, 1624-1625

Falconer RL, Harner T (2000): Comparison of the octanol-air partition coefficient and liquid-phase vapor pressure as descriptors for particle/gas partitioning using laboratory and field data for PCBs and PCNs. *Atmospheric Environment* 34, 4043-4046

Fang GC, Wu YS, Chen MH, Ho TT, Huang SH, Rau JY (2004): Polycyclic aromatic hydrocarbons study in Taichung, Taiwan, during 2002-2003. *Atmospheric Environment* 38, 3385-3391

Feilberg A, Nielsen T (2000): Effect of Aerosol Chemical Composition on the Photodegradation of Nitro-polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environmental Science and Technology* 34, No. 5, 789-797

Fernandez P, Grimalt JO, Vilanova RM (2002): Atmospheric Gas-Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in High Mountain Regions of Europe. *Environmental Science and Technology* 36, 1162-1168

Finizio A, Mackay D, Bidleman T, Harner T (1997): Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols. *Atmospheric Environment* Vol. 31, No. 15, 2289-2296

Foreman WT, Bidleman TF (1990): Semivolatile organic compounds in the ambient air of Denver, Colorado. *Atmospheric Environment* 24A, 2405-2416

Gaga EO, Tuncel SG (2003): Occurrence and Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ankara Precipitation. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus* 3, 127-134

Galarneau E, Bidleman TF, Blanchard P (2006): Seasonality and interspecies differences in particle/gas partitioning of PAHs observed by the Integrated Atmospheric Deposition Network (IADN). *Atmospheric Environment* 40, 182-197

Gogou A, Stratigakis N, Kanakidou M, Stephanou EG (1996): Organic aerosols in Eastern Mediterranean: components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories. *Organic Geochemistry* 25, 79-96

Götz CW, Scheringer M, Macleod M, Roth CM, Hungerbühler K (2007): Alternative Approaches for Modeling Gas-Particle Partitioning of Semivolatile Organic Chemicals: Model Development and Comparison. *Environmental Science and Technology* 41, 1272-1278

Götz CW, Scheringer M, MacLeod M, Wegmann F, Hungerbühler K (2008): Regional differences in gas-particle partitioning and deposition of semivolatile organic compounds on a global scale. *Atmospheric Environment* 42, 554-567

Grimmer G, Jacob J, Naujack KW (1983): Profile of the polycyclic aromatic compounds from crude oils—inventory by GC GC-MS. PAH in environmental materials, part 3. *Fresenius Journal for Analytical Chemistry* 316, 29-36

Guo H, Lee SC, Ho KF, Wang XM, Zou SC (2003): Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong. *Atmospheric Environment* 37, 5307-5317

Gustafson K, Dickhut R (1997): Particle/Gas Concentrations and Distributions of PAHs in the Atmosphere of Southern Chesapeake Bay. *Environmental Science and Technology* 31, 140-147

Hankin S, McRae C, A Report on the Significance of Glasgow Scientific Services' Air Monitoring Results. Dumfries & Galloway Council Air Monitoring Programme Associated with the Burning of Animal Carcasses in April 2001, 2001. Scottish Centre for Infection & Environmental Health

Harrison RM, Smith DJT, Luhana L (1996): Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, UK. *Environmental Science and Technology* 30, 825-832

Harner T, Bidleman TF (1998): Octanol-Air Partition Coefficient for Describing Particle/Gas Partitioning of Aromatic Compounds in Urban Air. *Environmental Science and Technology* 32, 1494-1502

Helm PA, Bidleman TF (2005): Gas-particle partitioning of polychlorinated naphthalenes and non- and mono-ortho-substituted polychlorinated biphenyls in arctic air. *Science of the Total Environment* 342, 161- 173

Holoubek I, Klanova J, Fate of persistent organic pollutants, 2008. RECETOX Summer School, RECETOX MU, Brno, CR

IARC Working Group on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1: Chemical, Environmental and Experimental Data, volume 32 of IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, 1983. International Agency for Research on Cancer, Lyon, France

IARC Working Group on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Polynuclear Aromatic Compounds, Part 3: Industrial Exposures in Aluminum Production, Coal Gasification, Coke Production and Iron and Steel Founding, volume 34 of IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic

Risk of Chemicals to Humans, 1984. International Agency for Research on Cancer, Lyon, France

IARC Working Group on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Polynuclear Aromatic Compounds, Part 4: Bitumens, Coaltars and Derived Products, Shale-oils and Soots, volume 35 of IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, 1985. International Agency for Research on Cancer, Lyon, France

Jaenicke R (1987): About the atmospheric aerosol. In: Zellner R, editor. Formation, distribution and chemical transformation of air pollutants. Weinheim, Germany: VCH-Verlagsgesellschaft, 127-146

Jakšić J, Koncentracioni nivoi perzistentnih organskih polutanata u vazduhu generisanih u toku ratnog akcidenta od 1992 - '99., 2006. Magistarski rad, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, Srbija

Jang, Kamens, Leach, Strommen (1997): A Thermodynamic Approach Using Group Contribution Methods to Model the Partitioning of Semivolatile Organic Compounds on Atmospheric Particulate Matter. Environmental Science and Technology 31, 10, 2805-2811

Jonker MTO, Koelmans AA (2002): Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls to soot and soot-like materials in the aqueous environment: Mechanistic considerations. Environmental Science and Technology 36, 3725-3734

Junge C (1977): Basic considerations about trace constituents in the atmosphere as related to the fate of global pollutants. In Fate of pollutants in the air and water environments, IH Ss (Eds). Wiley, New York, USA

Kaupp H, McLachlan MS (1999): Gas/particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs, PCNs and PAHs. Chemosphere, Vol. 38, No. 14, 3411-3421

Kavouras IG, Koutrakis P, Tsapakis M, Lagoudaki E, Stephanou EG, Von Baer D, Oyola P (2001): Source apportionment of urban particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) using multivariate methods. Environmental Science and Technology 35, 2288-2294

Khalili NR, Scheff PA, Holsen TM (1995): PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. Atmospheric Environment 29, 533-542

Klečka G, Boethling B, Franklin J, Grady L, Graham D, Howard PH, Kannan K, Larson B, Mackay D, Muir D, van de Meent D, Evaluation of Persistence and Long-Range Transport of Organic Chemicals in the Environment, 2000. Published by the Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC), Pensacola, Florida, USA

Lazaridis M, Semb A, Hov Ø, Long-range transport of Aerosol Particles. A Literature Review, 1999. EMEP Co-operative Programme for Monitoring and

Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe, Norwegian Institute for Air Research, Kjeller, Norway

Ligocki MP, Pankow JF (1989): Measurements of the gas/particle distribution of atmospheric organic compounds. *Environmental Science and Technology* 23, 75-83

Lohmann R, Harner T, Thomas GO, Jones KC (2000): A Comparative Study of the Gas-Particle Partitioning of PCDD/Fs, PCBs, and PAHs. *Environmental Science and Technology* 34, 4943-4951

Lohmann R, Lammel G (2004): Adsorptive and Absorptive Contributions to the Gas-Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: State of Knowledge and Recommended Parametrization for Modeling. *Environmental Science and Technology* Vol. 38, No. 14, 3793-3803

Mackay D, *Multimedia Environmental Models - The Fugacity Approach*, 2001. CRC Press Taylor & Francis Group, Second Edition, Boca Raton, Florida, USA

Mackay D, Shiu WY, Ma KC, Lee SC - *Handbook of Physical-Chemical Properties and environmental Fate for Organic Chemicals, Volume I, Introduction and Hydrocarbons*, 2006. CRC Press Taylor & Francis Group, Second Edition, Boca Raton, Florida, USA

Mader BT, Pankow JF (2000): Gas/solid partitioning of semivolatile organic compounds (SOCs) to air filters. 1. Partitioning of polychlorinated dibenzodioxins, polychlorinated dibenzofurans and polycyclic aromatic hydrocarbons to Teflon membrane filters. *Atmospheric Environment* 34, 4879-4887

Mader BT, Pankow JF (2001): Gas/solid partitioning of semivolatile organic compounds (SOCs) to air filters. 2. Partitioning of polychlorinated dibenzodioxins, polychlorinated dibenzofurans, and polycyclic aromatic hydrocarbons to quartz fiber filters. *Atmospheric Environment* 35, 1217-1223

Mantis J, Chaloulakou A, Samara C (2005): PM10-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the greater area of Athens, Greece. *Chemosphere* 59, 593-604

Mandalakis M, Stephanou EG (2002): Polychlorinated biphenyls associated with fine particles (PM2.5) in the urban environment of Chile: concentration levels, and sampling volatilization losses. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 21, No. 11, 2270-2275, SETAC PRESS

Mandalakis M, Tsapakis M, Tsoga A, Stephanou EG (2002): Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece). *Atmospheric Environment* 36, 4023-4035

Miguel AH, Eiguren-Fernandez A, Jaques PA, Froines JR, Grant BL, Mayo PR, Sioutas C (2004): Seasonal variation of the particle size distribution of

polycyclic aromatic hydrocarbons and of major aerosol species in Claremont, California. *Atmospheric Environment* 38, 3241-3251

Miguel AH, Kirchstetter TW, Harley RB, Hering RA (1998): On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. *Environmental Science and Technology* 32, 450-455

Müller JF, Hawker DW, Connell DW (1998): Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Brisbane, Australia. *Chemosphere* 37, 1369-1383

Naumova YY, Offenbergh JH, Eisenreich SJ, Meng Q, Polidori A, Turpin BJ, Weisel CP, Morandi MT, Colome SD, Stock TH, Winer AM, Alimokhtari S, Kwon J, Maberti S, Shendell D, Jones J, Farrar C (2003): Gas/particle distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in coupled outdoor/indoor atmospheres. *Atmospheric Environment* 37, 703-719

National Library of Medicine (NLM), Specialized Information Services (SIS), Toxnet. 2004. Dostupno na: <http://toxnet.nlm.nih.gov/>

Neilson AH, PAHs and Related Compounds, 1998. Springer, Berlin, Germany

Ngabe B, Bidleman, TF (1992): Occurrence and vapor particle partitioning of heavy organic compounds in ambient air in Brazzaville, Congo. *Environmental Pollution* 76, 147-156

Oda J, Nomura S, Yasuhara A, Shibamoto T (2001): Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel. *Atmospheric Environment* 35, 4819-4827

Odabasi M, Cetin E, Sofuoglu A (2006): Determination of octanol-air partition coefficients and supercooled liquid vapor pressures of PAHs as a function of temperature: Application to gas-particle partitioning in an urban atmosphere. *Atmospheric Environment* 40, 6615-6625

Offenbergh JH, Baker JE (2002): The influence of aerosol size and organic carbon content on gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) *Atmospheric Environment* 36, 1205-1220

Oh JE, Choi JS, Chang YS (2001): Gas/particle partitioning of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in atmosphere; evaluation of predicting models. *Atmospheric Environment* 35, 4125-4134

Pandey PK, Patel KS, Lenicek J (1999): Polycyclic aromatic hydrocarbons: need for assessment of health risks in India? Study of an urban-industrial location in India. *Environmental Monitoring and Assessment* 59, 287-319

Pankow JF (1987): Review and Comparative-Analysis of the Theories on Partitioning between the Gas and Aerosol Particulate Phases in the Atmosphere. *Atmospheric Environment* 21, 2275-2283

Pankow JF (1994): An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 21, 185-188

Pankow JF (1998): Further discussion of the octanol/air partition coefficient K_{oa} as a correlating parameter for gas/particle partitioning coefficients. *Atmospheric Environment* 32 (9), 1493-1498

Pankow JF, Bidleman TF (1992): Interdependence of the slopes and intercepts from log-log correlations of measured gas-particle partitioning and vapor pressure-1. Theory and analysis of available data. *Atmospheric Environment* 26A, 1071-1080

Park SS, Kim YJ, Kang CH (2002): Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea. *Atmospheric Environment* 36, 2917-2924

Prahl FG, Crecellus E, Carpenter R (1984): Polycyclic aromatic hydrocarbons in Washington coastal sediments: an evaluation of atmospheric and riverine routes of introduction. *Environmental Science and Technology* 18, 687-693

Prevedouros K, Jones KC, Sweetman AJ (2004): Modelling the atmospheric fate and seasonality of polycyclic aromatic hydrocarbons in the UK. *Chemosphere* 56, 195-208

Radonić J, Turk Sekulić M, Vojinović Miloradov M, Koncentracioni nivoi i raspodela policikličnih aromatičnih ugljovodonika između čvrste i gasovite faze u atmosferi, Drugi međunarodni kongres Ekologija, zdravlje, rad, sport, Zbornik apstrakata, Banja Luka, jun 2008, str. 269

Radonic J, Turk Sekulic M, Vojinovic Miloradov M, Čupr P, Klánová J (2009): Gas-particle partitioning of persistent organic pollutants in the Western Balkan countries affected by war conflicts. *Environmental Science and Pollution Research*, Volume 16, Number 1, 65 - 72

Ravindra K, Bencs L, Wauters E, de Hoog J, Deutsch F, Roekens E, Bleux N, Bergmans P, Van Grieken R (2006): Seasonal and site specific variation in vapor and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. *Atmospheric Environment* 40, 771-785

Ravindra K, Sokhi R, Van Grieken R (2008): Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, DOI:10.1016/j.atmosenv.2007.12.010

Ravindra K, Wauters E, Van Grieken R (2007): Spatial and temporal variations in particulate polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) levels over Menen (Belgium) and their relation with air mass trajectories. In: Borrego, C., et al. (Eds.), *Air Pollution Modeling and its Application XVIII Developments in Environmental Sciences Series*, vol. 6. Elsevier, Amsterdam, 838-841

Republika Srbija, Institut za zaštitu zdravlja Novi Sad, Sektor za higijenu i zaštitu životne sredine, Odeljenje za komunalnu higijenu: Mesečni izveštaj o kvalitetu vazduha, Ukupna količina suspendovanih čestica i sadržaja normiranih metala, metaloida i specifičnih zagađujućih materija u uzorkovanim suspendovanim česticama u julu 2004. godine, 2004. Novi Sad, Srbija

Rogge WF, Hildemann LM, Mazurek MA, Cass GR, Simoneit BRT (1993a): Sources of fine organic aerosol: 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavyduty diesel trucks. *Environmental Science and Technology* 27, 636-651

Rogge WF, Hildemann LM, Mazurek MA, Cass GR, Simoneit BRT (1993b): Sources of fine organic aerosol. 5. Natural gas home appliances. *Environmental Science and Technology* 27, 2736-2744

Seinfeld JH, Pandis SN, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 1998. Wiley-Interscience, New York, USA

Shatalov V, Gusev A (1999): Modelling of POP Transboundary Transport over Europe, World Meteorological Organization Global Atmosphere Watch, WMO/EMEP/UNEP Workshop on Modelling of Atmospheric Transport and Deposition of Persistent Organic Pollutants and Heavy Metals, No. 136, Vol. I, Geneva, Switzerland

Simcik MF, Franz TP, Zhang HX, Eisenreich SJ (1998): Gas-particle Partitioning of PCBs and PAHs in the Chicago Urban and Adjacent Coastal Atmosphere: States of Equilibrium. *Environmental Science and Technology* 32, 251-257

Sitaras IE, Bakeas EB, Siskos PA (2004): Gas/particle partitioning of seven volatile polycyclic aromatic hydrocarbons in a heavy traffic urban area. *Science of the Total Environment* 327, 249-264

Smith DJT, Harrison RM: Polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles. U: Harrison RM, Van Grieken R: *Atmospheric Particles*, 1998. Wiley, New York, USA

Su Y, Lei YD, Wania F, Shoeib M, Harner T (2006): Regressing Gas/Particle Partitioning Data for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environmental Science and Technology* 40, 3558-3564

Takada H, Onda T, Ogura N (1990): Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dusts and their source materials by capillary gas chromatography. *Environmental Science and Technology* 24, 1179-1186

Tasdemir Y, Esen F (2007): Urban air PAHs: Concentrations, temporal changes and gas/particle partitioning at a traffic site in Turkey. *Atmospheric Research* 84, 1-12

Tasdemir Y, Vardar N, Odabasi M, Holsen TM (2004): Concentrations and gas/particle partitioning of PCBs in Chicago. *Environmental Pollution* 131, 35-44

Terzi E, Samara C (2004): Gas-Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban, Adjacent Coastal and Continental Background Sites of Western Greece. *Environmental Science and Technology* 38, 4973-4978

Tsapakis M, Stephanou EG (2003): Collection of gas and particle semi-volatile organic compounds: use of an oxidant denuder to minimize polycyclic aromatic hydrocarbons degradation during high-volume air sampling. *Atmospheric Environment* 37, 4935-4944

Turk M, Rezidualne količine karakterističnih kongenera polihlorovanih bifenila generisanih tokom konfliktnog perioda na prostorima bivše Jugoslavije, 2006. Magistarski rad, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, Srbija

Turk M, Jakšić J, Vojinović Miloradov M, Klanova J (2007): Post-war levels of persistent organic pollutants (POPs) in air from Serbia determined by active and passive sampling methods. *Environmental Chemistry Letters (ECL)*, Journal 5, 109-113

Turk-Sekulić M, Radonić J, Đogo M: Characterization of gas/particle partitioning of PCBs and PAHs in a pilot area of Kragujevac, Serbia. U: Mihailović D, Vojinović Miloradov M: *Environmental, Health And Humanity Issues In The Down Danubian Region: Multidisciplinary Approaches*, Proceedings of the 9th International Symposium on Interdisciplinary Regional Research, ISBN 978-981-283-439-3, 2008. World Scientific Pub Co Inc

U.S. EPA, Center for Environmental Research Information, Office of Research and Development, Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air, Second edition, Compendium method to-13a, Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in ambient air using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS), 1999. Dostupno na: <http://www.epa.gov/ttn/amtic/airtox.html>

van Noort PCM (2003): A thermodynamics-based estimation model for adsorption of organic compounds by carbonaceous materials in environmental sorbents. *Environmental Toxicology and Chemistry* 22, 1179-1188

Vardar N, Tasdemir Y, Odabasi M, Noll KE (2004): Characterization of Atmospheric Concentrations and Partitioning of PAHs in the Chicago Atmosphere. *Science of the Total Environment* 327 (1-3), 163-174

Vasilakos C, Levi N, Maggos T, Hatzianestis J, Michopoulos J, Helmis C (2007): Gas-particle concentration and characterization of sources of PAHs in the atmosphere of a suburban area in Athens, Greece. *Journal of Hazardous Materials* 140, 45-51

Venkataraman C, Thomas S, Kulkarni P (1999): Size distributions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons - Gas/particle partitioning to urban aerosols. *Journal of Aerosol Science* 30, No. 6, 759-770

Virtual Computational Chemistry Laboratory (VCCL), 2004. Dostupno na: <http://146.107.217.178/lab/alogps/start.html>

Vojinović Miloradov M, Kovačević R, Adamov J, Krajinović S, Nedeljković B, Matić I, Assessment of POPs after accident in Serbia, Scientific reunion of the special program of the Alexander von Humboldt Foundation concerning the reconstruction of the South Eastern Europe, Sustainability for humanity and environment in the extended connection field science-economy-policy, ISBN 973-625-205-1, Timisoara (Romania), February 2005, pp. 424-428

Vojinović Miloradov M, Turk Sekulić M, Radonić J, Kaišarević S, Distribution of Persistent Organic Pollutants Between Solid and Gaseous Phase, Based on

Comparative Analysis of Sampling by Active and Passive Air Samplers, Book of Abstracts, The Third Scientific-Technical Meeting InterRegioSci 2008, Novi Sad (Serbia), April 2008, str. 53

Wei B, Xie S, Yu M, Wu L (2007): QSPR-based prediction of gas/particle partitioning of polychlorinated biphenyls in the atmosphere. *Chemosphere* 66, 1807-1820

Weschler CJ, Graedel TE (1982): Theoretical limitations on heterogeneous catalysis by transition metals in aqueous atmospheric aerosols. In: Schryer, editor. *Heterogeneous atmospheric chemistry*. Washington DC: American Geophysical Union. *Geophysical Monograph* 26, 196-202

Whitby KT, Cantrell BK, Kittelson DB (1978): Nuclei Formation Rates in a Coal-Fired Power-Plant Plume. *Atmospheric Environment* 12, 313-321

Whitby KT, Sverdrup GM (1980): California aerosols: their physical and chemical characteristics. *Advanced Environmental Science and Technology* 10, 477

Xia G, *Modeling Secondary Organic Aerosol Formation Using a Simple Scheme in a 3-Dimensional Air Quality Model and Performing Systematic Mechanism Reduction for a Detailed Chemical System*, 2006. Doctoral dissertation, York University Toronto, Ontario, Canada

Yamasaki H, Kuwata K, Miyamoto H (1982): Effects of ambient temperature on aspects of airborne Polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology* 16, 189-194

Yeo HG, Choi M, Chun MY, Sunwoo Y (2003): Gas/particle concentrations and partitioning of PCBs in the atmosphere of Korea. *Atmospheric Environment* 37, 3561-3570

Yunker M, Macdonald R, Brewer R, Mitchell R, Goyette S (2002): PAHs in the Fraser river basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* 33, 489-515

Zavod za zaštitu zdravlja Pančevo: Kontrola kvaliteta vazduha, laboratorijski izveštaj, Merenja koncentracija zagađujućih materija u komunalnoj sredini, 2004. Pančevo, Srbija

IV PRILOZI

PRILOG 1

Lokalitet K1

Tip uzorka	PUF	PUF	PUF	GF	GF	GF
Datum uzorkovanja	20.6.04	21.6.04	22.6.04	20.6.04	21.6.04	22.6.04
Nap	1,220	1,042	0,907	0,008	0,039	0,019
Acy	0,087	0,161	0,045	0,000	0,007	0,000
Ace	0,125	0,290	0,100	0,005	0,007	0,005
Flo	0,956	1,870	0,835	0,000	0,009	0,000
Phe	18,325	18,454	13,214	0,027	0,078	0,006
Ant	0,533	0,461	0,414	0,000	0,009	0,000
Flu	3,246	3,028	2,678	0,056	0,177	0,007
Pyr	1,827	1,702	1,653	0,058	0,195	0,003
B(a)A	0,013	0,025	0,015	0,017	0,102	0,000
Chr	0,105	0,137	0,059	0,056	0,241	0,000
B(b)F	0,008	0,018	0,012	0,133	0,745	0,010
B(k)F	0,000	0,009	0,010	0,085	0,275	0,007
B(a)P	0,000	0,000	0,007	0,045	0,355	0,000
I(123cd)P	0,000	0,000	0,000	0,127	0,821	0,005
D(ah)A	0,000	0,000	0,000	0,005	0,033	0,000
B(ghi)P	0,000	0,000	0,000	0,193	1,648	0,022

Lokalitet K2

Tip uzorka	PUF	PUF	PUF	GF	GF	GF
Datum uzorkovanja	20.6.04	21.6.04	22.6.04	20.6.04	21.6.04	22.6.04
Nap	1,493	1,398	0,533	0,025	0,035	0,013
Acy	0,292	0,840	0,051	0,005	0,003	0,000
Ace	0,111	0,323	0,034	0,009	0,006	0,006
Flo	1,338	2,374	0,410	0,005	0,005	0,003
Phe	29,207	23,439	10,013	0,062	0,056	0,022
Ant	1,697	0,315	0,414	0,003	0,005	0,000
Flu	7,008	2,472	2,678	0,137	0,118	0,038
Pyr	5,620	1,495	1,653	0,138	0,108	0,036
B(a)A	0,082	0,016	0,015	0,115	0,028	0,007
Chr	0,329	0,101	0,059	0,353	0,135	0,034
B(b)F	0,006	0,021	0,009	0,976	0,369	0,086
B(k)F	0,005	0,017	0,013	0,450	0,126	0,041
B(a)P	0,000	0,000	0,000	0,355	0,090	0,028
I(123cd)P	0,000	0,000	0,000	0,821	0,273	0,076
D(ah)A	0,000	0,000	0,000	0,051	0,013	0,000
B(ghi)P	0,000	0,000	0,000	1,216	0,390	0,135

Lokalitet K3

Tip uzorka	PUF	PUF	PUF	GF	GF	GF
Datum uzorkovanja	20.6.04	21.6.04	22.6.04	20.6.04	21.6.04	22.6.04
Nap	0,893	0,705	0,639	0,005	0,017	0,013
Acy	0,101	0,156	0,204	0,000	0,002	0,000
Ace	0,029	0,035	0,040	0,003	0,003	0,004
Flo	0,375	0,346	0,434	0,001	0,003	0,002
Phe	7,937	6,751	8,308	0,009	0,042	0,021
Ant	0,617	0,518	0,689	0,000	0,006	0,002
Flu	4,382	3,609	3,839	0,016	0,087	0,045
Pyr	4,576	3,622	3,938	0,025	0,105	0,050
B(a)A	0,077	0,083	0,079	0,007	0,037	0,028
Chr	0,186	0,213	0,214	0,035	0,112	0,091
B(b)F	0,010	0,015	0,013	0,118	0,375	0,223
B(k)F	0,009	0,012	0,009	0,043	0,153	0,105
B(a)P	0,000	0,000	0,000	0,018	0,173	0,099
I(123cd)P	0,000	0,000	0,000	0,080	0,445	0,304
D(ah)A	0,000	0,000	0,000	0,003	0,016	0,013
B(ghi)P	0,000	0,000	0,000	0,096	0,832	0,615

Lokalitet P1

Tip uzorka	PUF	PUF	PUF	PUF	GF	GF	GF	GF
Datum uzorkovanja	27.6.04	28.6.04	29.6.04	30.6.04	27.6.04	28.6.04	29.6.04	30.6.04
Nap	0,364	1,318	1,320	1,776	0,007	0,013	0,012	0,007
Acy	0,016	0,100	0,075	0,068	0,000	0,000	0,006	0,004
Ace	0,040	0,073	0,082	0,056	0,006	0,005	0,007	0,006
Flo	0,365	1,761	2,082	1,607	0,000	0,010	0,000	0,002
Phe	8,660	18,866	20,199	25,512	0,021	0,115	0,013	0,014
Ant	0,191	0,747	0,964	0,812	0,000	0,003	0,000	0,000
Flu	1,735	1,784	2,205	2,806	0,018	0,023	0,012	0,043
Pyr	1,278	1,217	1,583	2,006	0,013	0,014	0,010	0,041
B(a)A	0,011	0,013	0,032	0,035	0,005	0,004	0,007	0,016
Chr	0,075	0,060	0,145	0,198	0,012	0,000	0,005	0,054
B(b)F	0,031	0,013	0,057	0,064	0,019	0,005	0,031	0,125
B(k)F	0,019	0,010	0,029	0,031	0,016	0,005	0,018	0,081
B(a)P	0,016	0,008	0,035	0,023	0,014	0,000	0,000	0,048
I(123cd)P	0,014	0,006	0,038	0,027	0,015	0,005	0,022	0,141
D(ah)A	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,007
B(ghi)P	0,034	0,014	0,044	0,048	0,038	0,012	0,038	0,176

Lokalitet P2

Tip uzorka	PUF	PUF	PUF	GF	GF	GF
Datum uzorkovanja	28.6.04	29.6.04	30.6.04	28.6.04	29.6.04	30.6.04
Nap	0,818	0,999	0,616	0,025	0,013	0,011
Acy	0,057	0,070	0,024	0,004	0,000	0,000
Ace	0,075	0,066	0,022	0,006	0,008	0,003
Flo	1,088	2,128	1,276	0,020	0,003	0,005
Phe	20,175	36,283	25,634	0,380	0,028	0,024
Ant	0,845	1,625	0,985	0,019	0,000	0,003
Flu	12,651	11,611	8,728	0,330	0,096	0,075
Pyr	4,818	3,635	2,866	0,157	0,074	0,053
B(a)A	0,012	0,014	0,024	0,014	0,027	0,014
Chr	0,158	0,140	0,140	0,060	0,082	0,055
B(b)F	0,013	0,012	0,031	0,187	0,309	0,165
B(k)F	0,005	0,005	0,019	0,096	0,200	0,070
B(a)P	0,000	0,000	0,017	0,103	0,160	0,043
I(123cd)P	0,000	0,000	0,014	0,224	0,348	0,148
D(ah)A	0,000	0,000	0,000	0,009	0,023	0,006
B(ghi)P	0,000	0,000	0,027	0,346	0,418	0,196

Lokalitet P3

Tip uzorka	PUF	PUF	PUF	PUF	GF	GF	GF	GF
Datum uzorkovanja	27.6.04	28.6.04	29.6.04	30.6.04	27.6.04	28.6.04	29.6.04	30.6.04
Nap	0,608	0,453	0,350	0,403	0,020	0,006	0,006	0,006
Acy	0,037	0,065	0,035	0,037	0,002	0,000	0,000	0,000
Ace	0,045	0,024	0,022	0,017	0,005	0,001	0,001	0,001
Flo	0,127	0,209	0,150	0,199	0,004	0,000	0,001	0,002
Phe	3,394	3,210	3,628	4,405	0,075	0,013	0,017	0,013
Ant	0,172	0,148	0,164	0,262	0,006	0,001	0,001	0,001
Flu	2,228	2,027	1,730	2,656	0,105	0,049	0,096	0,035
Pyr	1,995	1,678	1,334	2,315	0,105	0,081	0,092	0,031
B(a)A	0,060	0,057	0,053	0,111	0,042	0,023	0,033	0,014
Chr	0,189	0,154	0,188	0,294	0,126	0,076	0,101	0,048
B(b)F	0,018	0,044	0,028	0,024	0,638	0,274	0,259	0,349
B(k)F	0,009	0,009	0,019	0,011	0,209	0,128	0,106	0,134
B(a)P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,177	0,123	0,120	0,101
I(123cd)P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,534	0,342	0,249	0,334
D(ah)A	0,000	0,000	0,000	0,000	0,042	0,025	0,011	0,017
B(ghi)P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,684	0,569	0,296	0,450

Lokalitet N1

Tip uzorka	PUF	PUF	PUF	GF	GF	GF
Datum uzorkovanja	02.7.04	03.7.04	04.7.04	02.7.04	03.7.04	04.7.04
Nap	0,464	0,633	0,615	0,004	0,015	0,028
Acy	0,041	0,064	0,025	0,005	0,000	0,003
Ace	0,077	0,104	0,050	0,002	0,003	0,004
Flo	0,484	0,399	0,519	0,012	0,004	0,005
Phe	4,700	9,045	11,599	0,105	0,033	0,046
Ant	0,238	0,493	0,252	0,003	0,003	0,007
Flu	1,140	1,468	2,142	0,057	0,136	0,086
Pyr	0,816	1,279	1,699	0,049	0,151	0,085
B(a)A	0,010	0,078	0,067	0,007	0,110	0,038
Chr	0,083	0,219	0,279	0,041	0,209	0,116
B(b)F	0,000	0,024	0,045	0,059	0,895	0,444
B(k)F	0,000	0,012	0,024	0,027	0,350	0,152
B(a)P	0,000	0,000	0,000	0,017	0,357	0,114
I(123cd)P	0,000	0,000	0,000	0,032	0,784	0,315
D(ah)A	0,000	0,000	0,000	0,000	0,078	0,034
B(ghi)P	0,000	0,000	0,000	0,072	0,987	0,399

Lokalitet N2

Tip uzorka	PUF	PUF	PUF	GF	GF	GF
Datum uzorkovanja	02.7.04	03.7.04	04.7.04	02.7.04	03.7.04	04.7.04
Nap	0,792	0,767	0,101	0,013	0,048	0,029
Acy	0,041	0,067	0,020	0,005	0,006	0,004
Ace	0,115	0,024	0,050	0,008	0,000	0,003
Flo	0,995	0,267	0,378	0,003	0,009	0,007
Phe	5,944	7,411	7,243	0,020	0,116	0,046
Ant	0,281	0,567	0,479	0,000	0,013	0,006
Flu	1,072	1,431	2,653	0,030	0,253	0,105
Pyr	0,677	1,004	1,602	0,019	0,279	0,111
B(a)A	0,007	0,064	0,107	0,015	0,125	0,068
Chr	0,065	0,166	0,321	0,015	0,246	0,140
B(b)F	0,000	0,016	0,046	0,046	0,793	0,445
B(k)F	0,000	0,011	0,034	0,024	0,285	0,200
B(a)P	0,000	0,000	0,005	0,016	0,348	0,204
I(123cd)P	0,000	0,000	0,000	0,032	0,768	0,489
D(ah)A	0,000	0,000	0,000	0,000	0,049	0,029
B(ghi)P	0,000	0,000	0,000	0,057	1,079	0,555

Lokalitet N3

Tip uzorka	PUF	PUF	PUF	GF	GF	GF
Datum uzorkovanja	02.7.04	03.7.04	04.7.04	02.7.04	03.7.04	04.7.04
Nap	0,602	0,321	1,321	0,012	0,013	0,046
Acy	0,057	0,026	1,166	0,001	0,002	0,011
Ace	0,033	0,034	0,037	0,002	0,002	0,003
Flo	0,210	0,137	2,527	0,004	0,002	0,011
Phe	4,148	3,309	9,749	0,033	0,021	0,127
Ant	0,259	0,242	0,071	0,006	0,002	0,016
Flu	2,182	2,027	2,254	0,060	0,061	0,323
Pyr	2,075	1,938	2,345	0,068	0,055	0,296
B(a)A	0,048	0,115	0,063	0,037	0,021	0,091
Chr	0,181	0,274	0,154	0,099	0,066	0,252
B(b)F	0,014	0,040	0,033	0,544	0,206	0,537
B(k)F	0,004	0,017	0,013	0,210	0,078	0,255
B(a)P	0,000	0,000	0,019	0,197	0,062	0,333
I(123cd)P	0,000	0,000	0,013	0,724	0,174	0,711
D(ah)A	0,000	0,000	0,000	0,055	0,008	0,050
B(ghi)P	0,000	0,000	0,046	0,922	0,253	1,035

Lokalitet Z1

Tip uzorka	13.5.03		14.5.03		15.5.03		16.5.03		17.5.03		18.5.03		19.5.03		20.5.03		21.5.03		22.5.03		22.5.03	
Datum uzorkovanja	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF
Nap	1,738	0,770	3,938	1,117	0,504	0,968	1,375	0,340	1,803	0,371	0,079	0,067	0,109	0,057	0,047	0,047	0,052	0,037	0,086	0,040	0,000	0,000
Acy	1,092	0,201	0,393	0,357	0,277	0,233	0,523	0,130	0,471	0,293	0,008	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ace	0,301	0,186	0,121	0,232	0,113	0,235	0,172	0,146	0,124	0,076	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Flo	1,848	1,011	0,803	1,886	1,066	1,976	1,264	0,905	1,138	0,582	0,011	0,007	0,000	0,009	0,004	0,014	0,010	0,005	0,010	0,004	0,000	0,000
Phe	6,215	3,863	2,272	4,915	3,414	5,793	4,744	3,504	2,526	2,442	0,053	0,045	0,030	0,057	0,026	0,093	0,047	0,024	0,041	0,026	0,000	0,000
Ant	0,162	0,176	0,129	0,198	0,080	0,096	0,228	0,075	0,135	0,134	0,000	0,000	0,033	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fru	1,306	0,749	0,383	0,948	0,566	0,977	0,827	0,468	0,452	0,467	0,037	0,041	0,040	0,127	0,043	0,051	0,036	0,024	0,036	0,044	0,000	0,000
BlaA	1,146	0,616	0,269	0,763	0,407	0,723	0,673	0,317	0,341	0,422	0,037	0,043	0,036	0,111	0,040	0,037	0,028	0,022	0,035	0,041	0,000	0,000
BlaB	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,008	0,004	0,000	0,039	0,004	0,005	0,003	0,004	0,000	0,005	0,000	
Chr	0,065	0,023	0,007	0,031	0,015	0,058	0,024	0,015	0,000	0,011	0,039	0,027	0,016	0,158	0,033	0,037	0,033	0,024	0,018	0,027	0,000	0,000
B(b)F	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,051	0,021	0,000	0,136	0,036	0,037	0,073	0,022	0,010	0,031	0,000	
B(b)F	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,038	0,020	0,021	0,112	0,034	0,029	0,034	0,020	0,010	0,026	0,000	
BlaP	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,024	0,017	0,000	0,081	0,018	0,020	0,013	0,016	0,000	0,017	0,000	
l(r23cd)P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,053	0,036	0,009	0,173	0,040	0,042	0,034	0,024	0,011	0,031	0,000	
D(h)A	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,011	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
B(h)P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,117	0,074	0,027	0,235	0,081	0,062	0,086	0,073	0,039	0,063	0,000	

Lokalitet Z2

Tip uzorka	13.5.03		14.5.03		15.5.03		16.5.03		17.5.03		18.5.03		19.5.03		20.5.03		21.5.03		22.5.03		22.5.03	
Datum uzorkovanja	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF
Nap	0,434	0,345	8,788	0,537	0,234	0,284	0,493	0,959	0,436	0,041	0,048	0,104	0,040	0,048	0,038	0,036	0,043	0,049	0,037	0,000	0,000	
Acy	0,336	0,278	1,422	0,485	0,126	0,317	0,116	0,743	0,312	0,192	0,000	0,000	0,004	0,000	0,004	0,000	0,005	0,000	0,000	0,000	0,000	
Ace	0,135	0,144	0,248	0,199	0,114	0,102	0,098	0,188	0,143	0,105	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
Flo	1,957	1,196	1,340	2,222	0,883	1,373	1,749	1,371	1,362	0,810	0,006	0,000	0,011	0,010	0,006	0,009	0,010	0,007	0,006	0,000	0,000	
Phe	6,831	5,529	5,459	6,481	3,404	4,283	6,937	4,992	3,844	3,206	0,032	0,022	0,085	0,052	0,054	0,041	0,055	0,047	0,028	0,038	0,000	
Ant	0,389	0,056	0,057	0,045	0,024	0,197	0,042	0,250	0,215	0,213	0,000	0,000	0,006	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
Fru	1,252	0,984	0,872	1,177	0,626	0,768	1,202	0,819	0,663	0,613	0,022	0,038	0,158	0,065	0,044	0,033	0,033	0,027	0,037	0,038	0,000	
Pyr	1,109	0,910	0,782	1,041	0,438	0,599	0,883	0,621	0,609	0,555	0,028	0,041	0,191	0,054	0,038	0,033	0,029	0,025	0,031	0,036	0,000	
BlaA	0,007	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,008	0,008	0,030	0,012	0,004	0,009	0,013	0,007	0,003	0,004	0,000	
Chr	0,063	0,056	0,017	0,042	0,034	0,033	0,063	0,013	0,013	0,012	0,041	0,048	0,095	0,098	0,031	0,050	0,085	0,045	0,030	0,028	0,000	
B(b)F	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,037	0,032	0,052	0,099	0,043	0,051	0,143	0,028	0,024	0,033	0,000	
BlaP	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,037	0,034	0,051	0,056	0,039	0,036	0,090	0,028	0,027	0,026	0,000	
l(r23cd)P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,022	0,023	0,057	0,035	0,016	0,025	0,038	0,015	0,016	0,018	0,000	
D(h)A	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,037	0,058	0,074	0,098	0,039	0,037	0,116	0,029	0,030	0,031	0,000	
B(h)P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,092	0,101	0,238	0,201	0,092	0,173	0,079	0,075	0,058	0,000	0,000	

Lokaltitet Z3

Tip uzorka	Datum uzorkovanja																			
	13.5.03	14.5.03	15.5.03	16.5.03	17.5.03	18.5.03	19.5.03	20.5.03	21.5.03	22.05.03	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF
Nap	0,491	0,409	0,854	0,293	0,289	0,470	0,358	0,312	0,502	0,333	0,044	0,046	0,057	0,031	0,042	0,036	0,041	0,032	0,038	0,037
Acy	0,063	0,198	0,086	0,131	0,059	0,254	0,163	0,275	0,341	0,098	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,004	0,000
Ace	0,052	0,257	0,186	0,113	0,068	0,095	0,158	0,153	0,075	0,095	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Flo	0,834	1,866	0,935	1,667	0,967	1,073	2,107	1,169	0,717	0,789	0,006	0,010	0,016	0,004	0,007	0,008	0,011	0,005	0,005	0,000
Phe	4,409	4,806	2,420	3,840	3,643	3,186	4,000	2,662	3,452	3,452	0,037	0,046	0,042	0,030	0,040	0,036	0,041	0,032	0,026	0,025
Ant	0,138	0,189	0,088	0,042	0,064	0,130	0,107	0,052	0,071	0,089	0,008	0,008	0,008	0,006	0,006	0,003	0,005	0,004	0,005	0,004
Fru	0,903	0,748	0,374	0,548	0,782	0,596	0,891	0,658	0,434	0,746	0,023	0,041	0,035	0,048	0,042	0,034	0,032	0,022	0,036	0,045
Pyr	0,695	0,594	0,300	0,454	0,533	0,468	0,695	0,494	0,367	0,632	0,020	0,042	0,031	0,041	0,037	0,034	0,033	0,022	0,036	0,047
Bla(A)	0,000	0,000	0,009	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,007	0,010	0,010	0,004	0,004	0,006	0,004	0,010	0,007
Chr	0,085	0,055	0,011	0,035	0,045	0,047	0,072	0,020	0,013	0,065	0,021	0,044	0,014	0,064	0,035	0,045	0,036	0,029	0,043	0,025
Bib(F)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,017	0,034	0,011	0,057	0,037	0,031	0,060	0,022	0,017	0,030
Bk(F)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,020	0,034	0,016	0,042	0,063	0,036	0,042	0,018	0,032	0,036
Bla(P)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010	0,025	0,005	0,029	0,020	0,017	0,027	0,018	0,023	0,023
I(123cd)P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,017	0,025	0,007	0,040	0,025	0,034	0,035	0,011	0,029	0,028
Dla(h)A	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,005	0,000	0,000	0,000
Bigh(P)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,040	0,065	0,021	0,080	0,066	0,062	0,108	0,045	0,058	0,074

Lokaltitet Z4

Tip uzorka	Datum uzorkovanja																			
	13.5.03	14.5.03	15.5.03	16.5.03	17.5.03	18.5.03	19.5.03	20.5.03	21.5.03	22.05.03	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF
Nap	0,114	0,603	1,746	0,307	0,181	0,121	0,592	0,308	0,133	0,131	0,041	0,052	0,063	0,040	0,000	0,040	0,042	0,037	0,042	0,039
Acy	0,027	0,388	0,186	0,048	0,071	0,013	0,031	0,113	0,019	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ace	0,029	0,062	0,111	0,051	0,076	0,023	0,048	0,061	0,008	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Flo	0,807	0,752	0,740	1,270	0,682	0,451	1,244	0,525	0,176	0,172	0,004	0,000	0,004	0,010	0,000	0,000	0,005	0,003	0,000	0,000
Phe	3,214	2,027	2,080	3,058	1,799	1,314	3,312	2,027	0,820	0,648	0,024	0,026	0,031	0,055	0,000	0,011	0,021	0,014	0,015	0,018
Ant	0,071	0,084	0,159	0,046	0,033	0,011	0,070	0,060	0,040	0,028	0,005	0,005	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,005
Fru	0,833	0,382	0,493	0,666	0,386	0,227	0,560	0,302	0,163	0,146	0,016	0,031	0,047	0,068	0,000	0,012	0,027	0,010	0,021	0,033
Pyr	0,648	0,302	0,582	0,470	0,247	0,130	0,385	0,205	0,084	0,071	0,016	0,034	0,043	0,056	0,000	0,010	0,021	0,011	0,019	0,029
Bla(A)	0,000	0,008	0,007	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,011	0,000	0,008	0,000	0,000	0,000
Chr	0,067	0,011	0,007	0,052	0,018	0,006	0,044	0,005	0,000	0,000	0,013	0,020	0,021	0,073	0,000	0,004	0,044	0,008	0,008	0,010
Bib(F)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,011	0,012	0,017	0,074	0,000	0,004	0,062	0,005	0,007	0,011
Bk(F)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,021	0,016	0,021	0,055	0,000	0,005	0,040	0,003	0,009	0,011
Bla(P)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,007	0,011	0,009	0,039	0,000	0,004	0,032	0,000	0,010	0,006
I(123cd)P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,009	0,006	0,012	0,055	0,000	0,000	0,038	0,000	0,012	0,005
Dla(h)A	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Bigh(P)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,031	0,033	0,056	0,097	0,066	0,062	0,071	0,012	0,023	0,010

Lokallitet Zavižan

Tip uzorka	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	GF	GF	GF	GF	GF	GF	GF
Datum uzorkovanja	13.5.03	14.5.03	15.5.03	16.5.03	17.5.03	18.5.03	19.5.03	20.5.03	21.5.03	22.05.03	13.5.03	14.5.03	15.5.03	16.5.03	17.5.03	18.5.03	19.5.03	20.5.03	21.5.03	22.5.03
Nap	0,357	0,361	1,341	0,296	0,140	0,124	0,098	1,446	0,189	0,408	0,041	0,035	0,040	0,017	0,037	0,042	0,033	0,037	0,041	0,029
Acy	0,022	0,102	0,328	0,070	0,000	0,018	0,000	1,046	0,068	0,797	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,005
Ace	0,041	0,042	0,061	0,059	0,012	0,024	0,007	0,117	0,032	0,087	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Flo	0,282	0,220	0,537	0,430	0,086	0,118	0,082	0,509	0,518	0,715	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006
Phe	0,895	0,309	1,601	1,761	0,315	0,464	0,431	1,640	1,575	2,722	0,009	0,011	0,025	0,012	0,013	0,010	0,010	0,016	0,017	0,030
Ant	0,020	0,017	0,142	0,125	0,014	0,023	0,017	0,180	0,177	0,297	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010	0,000	0,000	0,000	0,005
Flu	0,129	0,066	0,421	0,411	0,086	0,089	0,074	0,388	0,464	0,705	0,007	0,015	0,051	0,021	0,010	0,004	0,005	0,025	0,023	0,054
Pyr	0,085	0,039	0,321	0,292	0,047	0,053	0,033	0,304	0,361	0,988	0,007	0,013	0,051	0,021	0,009	0,004	0,000	0,025	0,021	0,051
B(a)A	0,000	0,000	0,007	0,009	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,006	0,004	0,000	0,000	0,000	0,004	0,004	0,003	0,009
Chr	0,000	0,000	0,005	0,011	0,000	0,000	0,000	0,000	0,038	0,052	0,000	0,005	0,037	0,014	0,000	0,000	0,000	0,032	0,010	0,052
B(b)F	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,012	0,027	0,016	0,000	0,000	0,000	0,011	0,008	0,064
B(k)F	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,012	0,021	0,014	0,004	0,000	0,004	0,022	0,010	0,054
B(a)P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010	0,006	0,029
I(123cd)P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,019	0,013	0,000	0,000	0,000	0,017	0,009	0,038
D(h)A	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
B(h)P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010	0,030	0,013	0,000	0,000	0,000	0,024	0,020	0,059

Lokalitet S1

Tip uzorka	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	GF	GF	GF	GF	GF
Datum uzorkovanja	07.5.04	08.5.04	09.5.04	10.5.04	11.5.04	07.5.04	08.5.04	09.5.04	10.5.04	11.5.04
Nap	2,863	1,287	3,801	4,278	2,514	0,039	0,014	0,014	0,040	0,077
Acy	2,914	0,969	4,872	6,274	5,036	0,017	0,009	0,025	0,030	0,046
Ace	0,335	0,288	0,821	0,906	1,107	0,000	0,000	0,006	0,007	0,012
Flo	4,891	3,410	7,195	7,276	6,815	0,025	0,025	0,044	0,034	0,067
Phe	13,806	11,532	19,012	21,587	22,603	0,144	0,162	0,255	0,226	0,444
Ant	1,276	1,090	1,807	1,987	1,426	0,020	0,023	0,024	0,030	0,041
Flu	3,373	3,004	4,743	5,690	5,704	0,346	0,263	0,717	0,589	0,975
Pyr	3,028	2,937	3,931	4,642	4,639	0,408	0,324	0,688	0,633	1,012
B(a)A	0,021	0,019	0,051	0,053	0,049	0,258	0,197	0,885	0,497	0,735
Chr	0,084	0,089	0,115	0,187	0,184	0,485	0,411	1,368	0,817	1,199
B(b)F	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,479	0,359	1,474	1,047	1,794
B(k)F	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,286	0,227	0,590	0,468	0,718
B(a)P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,253	0,180	0,797	0,603	1,024
I(123cd)P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,179	0,118	0,486	0,433	0,811
D(ah)A	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,014	0,009	0,072	0,048	0,097
B(ghi)P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,305	0,244	0,642	0,527	1,037

Lokalitet S2

Tip uzorka	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	GF	GF	GF	GF	GF
Datum uzorkovanja	07.5.04	08.5.04	09.5.04	10.5.04	11.5.04	07.5.04	08.5.04	09.5.04	10.5.04	11.5.04
Nap	5,260	1,602	1,338	4,493	0,589	0,094	0,025	0,049	0,065	0,045
Acy	4,007	2,006	2,042	5,414	0,516	0,035	0,020	0,045	0,035	0,020
Ace	0,451	0,210	0,265	0,634	0,061	0,011	0,005	0,009	0,006	0,004
Flo	4,177	2,544	2,525	9,091	1,171	0,056	0,029	0,060	0,056	0,028
Phe	12,546	16,737	12,608	27,680	7,554	0,225	0,282	0,400	0,352	0,281
Ant	1,475	1,922	1,482	3,301	0,753	0,040	0,031	0,044	0,044	0,031
Flu	3,283	5,316	4,284	8,491	2,421	0,378	0,465	0,593	0,775	0,645
Pyr	3,342	5,537	3,831	7,930	2,103	0,386	0,567	0,657	0,853	0,681
B(a)A	0,008	0,048	0,027	0,065	0,013	0,129	0,402	0,974	1,271	1,006
Chr	0,035	0,182	0,090	0,183	0,050	0,336	0,782	1,312	1,816	1,493
B(b)F	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,166	0,655	1,166	2,354	1,859
B(k)F	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,148	0,360	0,664	0,985	0,710
B(a)P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,081	0,338	0,984	1,354	0,968
I(123cd)P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,072	0,250	0,637	1,075	0,772
D(ah)A	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,024	0,052	0,114	0,067
B(ghi)P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,190	0,425	0,768	1,343	0,910

Lokalitet S3

Tip uzorka	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	GF	GF	GF	GF	GF
Datum uzorkovanja	07.5.04	08.5.04	09.5.04	10.5.04	11.5.04	07.5.04	08.5.04	09.5.04	10.5.04	11.5.04
Nap	0,442	0,374	0,824	0,553	0,513	0,022	0,037	0,025	0,048	0,046
Acy	0,470	0,169	1,339	1,928	2,619	0,009	0,020	0,020	0,059	0,028
Ace	0,077	0,121	0,287	0,260	0,516	0,004	0,005	0,005	0,008	0,006
Flo	1,157	1,709	2,441	3,871	3,000	0,015	0,028	0,025	0,097	0,032
Phe	5,584	6,375	8,147	16,031	4,067	0,090	0,208	0,179	0,831	0,202
Ant	0,393	0,454	0,575	1,310	0,277	0,012	0,025	0,031	0,097	0,025
Flu	1,245	1,724	1,936	3,915	0,970	0,177	0,376	0,488	1,479	0,484
Pyr	0,950	1,146	1,364	2,859	0,699	0,183	0,413	0,478	1,307	0,558
B(a)A	0,013	0,021	0,012	0,043	0,012	0,085	0,149	0,243	1,157	0,503
Chr	0,076	0,109	0,073	0,167	0,038	0,164	0,240	0,537	1,735	0,791
B(b)F	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,229	0,325	0,714	2,269	1,324
B(k)F	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,139	0,183	0,251	0,756	0,591
B(a)P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,101	0,166	0,272	1,098	0,758
I(123cd)P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,075	0,123	0,183	0,740	0,609
D(ah)A	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,012	0,008	0,013	0,178	0,051
B(ghi)P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,131	0,131	0,237	0,814	0,853

Lokalitet S4

Tip uzorka	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	GF	GF	GF	GF	GF
Datum uzorkovanja	07.5.04	08.5.04	09.5.04	10.5.04	11.5.04	07.5.04	08.5.04	09.5.04	10.5.04	11.5.04
Nap	0,997	0,483	1,480	0,012	0,494	0,068	0,034	0,065	0,056	0,063
Acy	3,506	0,352	3,620	0,609	0,137	0,031	0,006	0,021	0,011	0,000
Ace	0,412	0,094	0,581	0,076	0,121	0,005	0,000	0,005	0,000	0,000
Flo	9,535	3,833	7,954	3,489	0,775	0,038	0,009	0,028	0,022	0,010
Phe	34,497	17,437	29,035	19,067	2,787	0,587	0,124	0,396	0,198	0,031
Ant	4,048	1,795	3,619	2,008	0,172	0,149	0,006	0,097	0,045	0,000
Flu	10,776	5,392	8,831	6,464	0,667	2,147	0,414	1,674	0,776	0,029
Pyr	9,522	4,436	7,052	5,261	0,443	2,749	0,491	2,027	1,003	0,035
B(a)A	0,157	0,104	0,131	0,109	0,006	1,175	0,155	0,787	0,387	0,008
Chr	0,642	0,412	0,436	0,362	0,008	1,771	0,326	1,279	0,821	0,013
B(b)F	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	2,376	0,488	1,679	0,939	0,011
B(k)F	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,166	0,392	0,956	0,646	0,014
B(a)P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,437	0,296	1,066	0,641	0,000
I(123cd)P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,174	0,222	0,658	0,417	0,000
D(ah)A	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,106	0,018	0,051	0,034	0,000
B(ghi)P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,367	0,279	0,774	0,591	0,000

Lokalitet S5

Tip uzorka	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	GF	GF	GF	GF	GF
Datum uzorkovanja	07.5.04	08.5.04	09.5.04	10.5.04	11.5.04	07.5.04	08.5.04	09.5.04	10.5.04	11.5.04
Nap	0,198	0,173	1,050	0,262	0,199	0,062	0,039	0,066	0,069	0,054
Acy	0,055	0,092	3,003	0,197	0,112	0,000	0,000	0,014	0,017	0,000
Ace	0,070	0,039	0,428	0,110	0,132	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000
Flo	0,517	0,231	6,704	2,096	1,157	0,005	0,013	0,020	0,022	0,008
Phe	1,878	1,168	20,967	5,918	3,389	0,033	0,062	0,294	0,083	0,063
Ant	0,033	0,049	1,659	0,519	0,149	0,005	0,000	0,051	0,016	0,010
Flu	0,357	0,254	5,814	1,252	0,715	0,027	0,050	1,103	0,100	0,095
Pyr	0,217	0,165	4,388	0,899	0,345	0,033	0,048	1,029	0,098	0,090
B(a)A	0,000	0,000	0,049	0,006	0,014	0,004	0,005	0,337	0,017	0,007
Chr	0,000	0,007	0,235	0,067	0,026	0,006	0,028	0,920	0,052	0,050
B(b)F	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,008	1,027	0,046	0,031
B(k)F	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,018	0,616	0,059	0,025
B(a)P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,005	0,490	0,027	0,010
I(123cd)P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,387	0,008	0,000
D(ah)A	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,031	0,000	0,000
B(ghi)P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,440	0,037	0,000

Lokalitet T1

Tip uzorka	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	GF	GF	GF	GF	GF
Datum uzorkovanja	13.5.04	14.5.04	15.5.04	16.5.04	17.5.04	13.5.04	14.5.04	15.5.04	16.5.04	17.5.04
Nap	2,591	1,200	4,321	0,179	5,635	0,031	0,052	0,069	0,039	0,056
Acy	1,882	14,069	9,259	0,318	23,200	0,017	0,065	0,047	0,031	0,083
Ace	0,197	1,101	0,944	0,032	1,636	0,000	0,006	0,006	0,004	0,008
Flo	3,176	16,775	14,477	0,780	23,294	0,022	0,090	0,076	0,048	0,094
Phe	13,025	40,025	39,541	6,264	65,331	0,209	0,630	0,561	0,549	0,709
Ant	1,144	6,591	5,054	0,743	10,474	0,024	0,102	0,062	0,064	0,093
Flu	3,049	9,473	9,491	1,944	15,994	0,465	1,843	1,521	1,139	2,498
Pyr	2,515	7,657	7,863	1,474	14,088	0,508	2,232	1,736	1,269	3,123
B(a)A	0,154	0,364	0,335	0,070	0,493	0,366	3,514	2,255	1,204	6,004
Chr	0,252	0,467	0,457	0,123	0,605	0,496	3,982	2,645	1,525	7,291
B(b)F	0,018	0,018	0,012	0,004	0,012	0,738	4,291	4,122	1,483	5,699
B(k)F	0,008	0,008	0,007	0,004	0,004	0,451	1,914	1,506	0,840	3,035
B(a)P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,567	3,924	2,827	1,412	6,785
I(123cd)P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,632	2,696	2,087	1,247	4,424
D(ah)A	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,076	0,225	0,268	0,126	0,491
B(ghi)P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,639	2,551	1,869	1,022	4,177

Lokalitet T2

Tip uzorka	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	GF	GF	GF	GF	GF
Datum uzorkovanja	13.5.04	14.5.04	15.5.04	16.5.04	17.5.04	13.5.04	14.5.04	15.5.04	16.5.04	17.5.04
Nap	3,517	1,304	2,730	3,942	2,847	0,061	0,099	0,066	0,055	0,051
Acy	3,328	14,157	6,674	6,346	28,445	0,026	0,077	0,052	0,030	0,039
Ace	0,365	1,393	0,777	0,767	2,025	0,003	0,008	0,008	0,005	0,005
Flo	4,559	23,059	14,313	11,832	31,184	0,033	0,104	0,108	0,038	0,048
Phe	21,256	41,766	21,819	41,115	66,465	0,288	0,701	0,527	0,495	0,486
Ant	2,199	6,770	2,819	5,753	11,488	0,035	0,099	0,058	0,056	0,061
Flu	5,231	8,915	4,605	11,056	16,275	0,586	2,177	1,190	1,617	2,544
Pyr	6,168	9,111	4,013	9,124	13,126	0,673	2,857	1,350	1,817	3,178
B(a)A	0,195	0,192	0,119	0,305	0,283	0,457	5,056	2,607	1,990	5,582
Chr	0,346	0,267	0,182	0,503	0,381	0,698	5,837	3,461	2,513	6,282
B(b)F	0,010	0,004	0,004	0,007	0,004	1,359	5,725	4,342	2,482	4,918
B(k)F	0,008	0,000	0,004	0,006	0,000	0,669	2,624	1,648	1,189	2,551
B(a)P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,882	5,587	3,256	2,061	5,315
I(123cd)P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,358	4,267	2,508	1,655	3,674
D(ah)A	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,112	0,370	0,373	0,192	0,479
B(ghi)P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	2,096	5,310	2,506	1,573	3,469

Lokalitet T3

Tip uzorka	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	GF	GF	GF	GF	GF
Datum uzorkovanja	13.5.04	14.5.04	15.5.04	16.5.04	17.5.04	13.5.04	14.5.04	15.5.04	16.5.04	17.5.04
Nap	2,527	1,117	4,781	1,354	1,527	0,034	0,057	0,031	0,035	0,059
Acy	2,022	8,952	4,557	2,505	10,147	0,012	0,037	0,016	0,025	0,092
Ace	0,201	0,893	0,506	0,256	1,099	0,004	0,005	0,000	0,003	0,011
Flo	4,625	16,363	8,746	6,339	10,631	0,026	0,036	0,019	0,043	0,142
Phe	15,913	40,621	22,465	27,628	24,049	0,255	0,485	0,311	0,327	0,616
Ant	1,725	5,745	2,405	4,450	3,043	0,043	0,068	0,037	0,040	0,075
Flu	4,074	9,862	5,269	7,162	5,536	0,468	1,629	0,931	0,802	1,541
Pyr	3,043	7,801	4,179	5,829	4,472	0,464	1,944	0,993	0,878	1,782
B(a)A	0,187	0,437	0,208	0,378	0,181	0,285	2,910	0,895	1,058	2,226
Chr	0,374	0,618	0,356	0,563	0,291	0,426	3,422	1,231	1,355	2,683
B(b)F	0,023	0,013	0,012	0,009	0,008	0,740	3,663	1,695	1,543	3,083
B(k)F	0,010	0,008	0,006	0,009	0,005	0,295	1,919	0,780	0,736	1,509
B(a)P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,405	3,660	1,295	1,164	2,836
I(123cd)P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,373	2,799	1,100	0,937	2,055
D(ah)A	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,066	0,289	0,085	0,087	0,325
B(ghi)P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,347	2,539	0,979	0,798	1,891

Lokalitet T4

Tip uzorka	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	GF	GF	GF	GF	GF
Datum uzorkovanja	13.5.04	14.5.04	15.5.04	16.5.04	17.5.04	13.5.04	14.5.04	15.5.04	16.5.04	17.5.04
Nap	0,575	1,001	3,346	1,622	1,283	0,036	0,051	0,061	0,043	0,047
Acy	0,634	2,589	4,325	1,704	9,576	0,010	0,012	0,015	0,017	0,053
Ace	0,139	0,474	0,720	0,161	1,138	0,003	0,003	0,004	0,000	0,007
Flo	3,501	9,561	6,480	3,334	16,870	0,027	0,022	0,031	0,021	0,072
Phe	12,381	27,984	17,055	14,263	38,321	0,173	0,304	0,246	0,242	0,491
Ant	1,262	3,074	1,351	1,288	4,718	0,029	0,046	0,024	0,036	0,087
Flu	3,087	6,641	3,714	3,971	8,744	0,412	0,947	0,658	0,614	1,425
Pyr	2,359	5,472	2,977	2,984	7,197	0,409	1,066	0,698	0,672	1,704
B(a)A	0,056	0,123	0,043	0,110	0,204	0,192	1,121	0,403	0,517	3,107
Chr	0,149	0,285	0,155	0,302	0,337	0,395	1,711	0,775	0,891	4,063
B(b)F	0,000	0,003	0,000	0,006	0,005	0,537	2,415	0,851	0,782	3,623
B(k)F	0,000	0,003	0,000	0,006	0,003	0,267	0,991	0,459	0,495	1,911
B(a)P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,112	1,345	0,423	0,542	3,606
I(123cd)P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,122	1,009	0,307	0,346	2,328
D(ah)A	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,012	0,120	0,031	0,037	0,271
B(ghi)P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,136	1,040	0,360	0,379	2,353

Lokalitet T5

Tip uzorka	PUF	PUF	PUF	PUF	PUF	GF	GF	GF	GF	GF
Datum uzorkovanja	13.5.04	14.5.04	15.5.04	16.5.04	17.5.04	13.5.04	14.5.04	15.5.04	16.5.04	17.5.04
Nap	2,735	0,363	2,080	1,031	0,799	0,058	0,076	0,071	0,045	0,060
Acy	1,403	1,634	2,455	2,220	4,707	0,017	0,050	0,037	0,038	0,022
Ace	0,370	0,334	0,383	0,321	0,589	0,005	0,010	0,007	0,005	0,000
Flo	6,014	9,623	5,505	6,976	13,626	0,037	0,122	0,059	0,075	0,025
Phe	17,394	31,423	26,534	16,502	38,105	0,296	0,626	0,489	0,876	0,343
Ant	1,944	4,126	2,897	2,341	5,117	0,037	0,110	0,071	0,141	0,070
Flu	4,480	9,080	6,633	3,401	10,818	0,593	1,407	1,156	1,235	1,315
Pyr	3,328	6,731	5,133	2,753	8,329	0,672	1,622	1,263	1,308	1,495
B(a)A	0,129	0,369	0,211	0,097	0,325	0,491	1,753	1,148	1,519	2,165
Chr	0,284	0,575	0,403	0,198	0,565	1,049	2,292	1,684	2,214	2,901
B(b)F	0,007	0,009	0,009	0,000	0,012	1,708	3,700	2,533	3,019	3,017
B(k)F	0,006	0,007	0,007	0,000	0,007	0,570	1,432	1,003	1,217	1,591
B(a)P	0,000	0,000	0,007	0,000	0,007	0,607	2,429	1,524	1,632	2,608
I(123cd)P	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,428	1,623	1,084	1,129	1,808
D(ah)A	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,029	0,203	0,119	0,137	0,217
B(ghi)P	0,000	0,000	0,009	0,000	0,000	0,392	1,776	1,044	1,031	1,810

PRIOG II

Izmereno/Modelovano

N1	JP model (Urbani uslovi)	K _{OA} model (fom=40%)	DA model (fom=40%)
Nap	1325,58	2020,37	501,60
Acy	342,33	460,47	159,89
Ace	67,40	278,20	46,68
Flo	38,47	33,05	6,01
Phe	4,16	3,79	0,66
Ant	5,63	7,55	0,87
Flu	1,86	1,61	0,35
Pyr	0,25	1,94	0,37
B(a)A	1,65	1,87	1,38
Chr	0,70	0,52	0,41
B(b)F	0,97	1,07	0,98
B(k)F	0,95	1,01	0,96
B(a)P	1,02	1,18	1,02
I(123cd)P	1,00	1,03	1,00
D(ah)A	1,00	1,00	1,00
B(ghi)P	1,00	1,11	1,00
Srednja vrednost	112,12	175,99	45,26
Standardna devijacija	334,59	508,39	128,22

N2	JP model (Urbani uslovi)	K _{OA} model (fom=40%)	DA model (fom=40%)
Nap	5252,11	8004,96	1987,40
Acy	567,04	762,73	264,84
Ace	64,34	265,56	44,56
Flo	47,40	40,73	7,41
Phe	3,54	3,23	0,56
Ant	4,30	5,77	0,66
Flu	2,35	2,03	0,44
Pyr	0,38	2,86	0,54
B(a)A	2,10	2,39	1,75
Chr	0,69	0,51	0,40
B(b)F	0,97	1,07	0,98
B(k)F	0,94	1,01	0,96
B(a)P	1,01	1,18	1,01
I(123cd)P	1,00	1,03	1,00
D(ah)A	1,00	1,00	1,00
B(ghi)P	1,00	1,11	1,00
Srednja vrednost	371,89	568,57	144,66
Standardna devijacija	1308,94	1992,67	495,79

N3	JP model (Urbani uslovi)	K_{OA} model (fom=40%)	DA model (fom=40%)
Nap	1623,15	2256,69	767,75
Acy	155,44	190,73	79,68
Ace	99,28	373,79	81,26
Flo	32,97	25,84	6,02
Phe	3,82	3,18	0,71
Ant	26,55	32,50	4,90
Flu	1,98	1,57	0,42
Pyr	0,21	1,45	0,34
B(a)A	1,43	1,52	1,20
Chr	0,74	0,53	0,44
B(b)F	0,92	1,01	0,94
B(k)F	0,92	0,98	0,94
B(a)P	1,00	1,15	1,00
I(123cd)P	0,99	1,02	0,99
D(ah)A	1,00	1,00	1,00
B(ghi)P	0,99	1,08	0,99
Srednja vrednost	121,96	180,88	59,29
Standardna devijacija	402,70	562,56	190,83

P1	JP model (Urbani uslovi)	K_{OA} model (fom=40%)	DA model (fom=40%)
Nap	549,15	1372,95	346,33
Acy	154,20	340,22	108,03
Ace	146,75	993,51	151,62
Flo	4,55	6,41	1,06
Phe	1,03	1,53	0,24
Ant	0,37	0,82	0,08
Flu	0,36	0,50	0,09
Pyr	0,04	0,53	0,09
B(a)A	0,95	1,60	1,10
Chr	0,18	0,16	0,11
B(b)F	0,42	0,50	0,43
B(k)F	0,48	0,53	0,49
B(a)P	0,29	0,37	0,29
I(123cd)P	0,54	0,57	0,54
D(ah)A	1,00	1,00	1,00
B(ghi)P	0,56	0,66	0,56
Srednja vrednost	53,80	170,12	38,26
Standardna devijacija	141,56	410,27	93,52

P2	JP model (Urbani uslovi)	K _{OA} model (fom=40%)	DA model (fom=40%)
Nap	1058,14	2645,47	667,33
Acy	104,01	229,47	72,87
Ace	159,82	1082,02	165,13
Flo	20,59	29,02	4,81
Phe	2,85	4,26	0,67
Ant	3,09	6,80	0,71
Flu	0,46	0,64	0,12
Pyr	0,08	1,04	0,17
B(a)A	1,90	3,20	2,20
Chr	0,59	0,51	0,36
B(b)F	0,92	1,08	0,94
B(k)F	0,91	1,01	0,93
B(a)P	0,92	1,18	0,93
I(123cd)P	0,97	1,02	0,97
D(ah)A	1,00	1,00	1,00
B(ghi)P	0,96	1,13	0,96
Srednja vrednost	84,83	250,55	57,51
Standardna devijacija	263,48	693,71	168,33

P3	JP model (Urbani uslovi)	K _{OA} model (fom=40%)	DA model (fom=40%)
Nap	1010,04	2525,22	637,00
Acy	61,00	134,58	42,73
Ace	94,82	641,93	97,97
Flo	31,14	43,88	7,27
Phe	3,53	5,27	0,83
Ant	4,66	10,25	1,06
Flu	1,10	1,54	0,29
Pyr	0,16	1,94	0,32
B(a)A	1,09	1,83	1,26
Chr	0,58	0,50	0,36
B(b)F	0,92	1,09	0,95
B(k)F	0,92	1,02	0,94
B(a)P	1,02	1,30	1,03
I(123cd)P	1,00	1,05	1,00
D(ah)A	1,00	1,00	1,00
B(ghi)P	1,00	1,17	1,00
Srednja vrednost	75,87	210,85	49,69
Standardna devijacija	250,57	637,58	158,69

PRILOG III

Lokalitet uzorkovanja	Karakteristike, izvor zagađenja vazduha
Kragujevac, fabrika Zastava vozila, energetika (K1)	Industrijski lokalitet - transformator sa piralenskim uljem, u funkciji
Kragujevac, fabrika Zastava vozila, lakirnica (K2)	Industrijski lokalitet - oštećen transformator sa piralenskim uljem, sprovedena remedijacija zemljišta
Kragujevac, Prirodno matematički fakultet (K3)	Urbani lokalitet
Novi Sad, rafinerija nafte (N1)	Industrijski lokalitet
Fruška Gora (N4)	Background (referentan) lokalitet

Lokalitet uzorkovanja	MIN (ng/filter)	MAX (ng/filter)	MEAN (ng/filter)	MED (ng/filter)
Kragujevac, fabrika Zastava vozila, energetika (K1)	4108	8547	5271	4549
Kragujevac, fabrika Zastava vozila, lakirnica (K2)	70465	94352	83252	82414
Kragujevac, Prirodno matematički fakultet (K3)	2328	7928	4004	2885
Novi Sad, rafinerija nafte (N1)	2968	6599	4178	3995
Fruška Gora (N4)	667	1789	1359	1613

Koncentracija [ng/filter]

Lokalitet uzorkovanja	K1	K1	K1	K1	K1
Period uzorkovanja	23.03-19.04.06.	19.04-16.05.06.	16.05-12.06.06.	12.06-9.07.06.	9.07-6.08.06.
Nap	1968	599	750	451	407
Acy	87	19	35	12	12
Ace	291	204	209	268	228
Flo	874	523	496	546	484
Phe	3516	2183	2015	2660	2311
Ant	120	41	36	44	15
Flu	852	469	390	500	403
Pyr	709	439	376	280	217
B(a)A	30	14	8	6	5
Chr	57	29	18	16	14
B(b)F	14	8	6	5	5
B(k)F	6	4	3	2	2
B(a)P	6	3	3	2	1
I(123cd)P	6	4	3	2	2
D(ah)A	1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
B(ghi)P	11	8	8	3	2
Ukupno 16 PAH	8547	4549	4356	4797	4108

Lokalitet uzorkovanja	K2	K2	K2	K2	K2
Period uzorkovanja	23.03-19.04.06.	19.04-16.05.06.	16.05-12.06.06.	12.06-9.07.06.	9.07-6.08.06.
Nap	8722	11898	8825	18252	5430
Acy	574	324	139	153	76
Ace	14210	17384	11113	10847	12652
Flo	11731	14913	11597	12002	12872
Phe	30965	40729	40941	46167	44730
Ant	729	874	712	885	791
Flu	2315	3033	3653	4443	4337
Pyr	1152	1304	1461	1557	1491
B(a)A	16	12	11	8	6
Chr	30	27	30	28	20
B(b)F	6	5	7	4	4
B(k)F	3	3	7	2	2
B(a)P	4	3	6	1	1
I(123cd)P	3	3	3	1	1
D(ah)A	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
B(ghi)P	7	7	7	2	1
Ukupno 16 PAH	70465	90517	78510	94352	82414

Lokalitet uzorkovanja	K3	K3	K3	K3	K3
Period uzorkovanja	23.03-19.04.06.	19.4.-16.5.06	16.05-12.06.06.	12.06-9.07.06.	9.07-6.08.06.
Nap	1691	599	828	348	679
Acy	94	19	41	10	19
Ace	142	204	60	57	58
Flo	784	523	279	241	214
Phe	3196	2183	1008	1086	905
Ant	136	41	32	30	23
Flu	904	469	263	283	223
Pyr	826	439	326	230	180
B(a)A	33	14	8	7	5
Chr	65	29	17	18	14
B(b)F	20	8	7	7	5
B(k)F	7	4	3	3	2
B(a)P	7	3	3	2	1
I(123cd)P	8	4	3	2	2
D(ah)A	1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
B(ghi)P	14	8	8	4	3
Ukupno 16 PAH	7928	4549	2885	2328	2333

Lokalitet uzorkovanja	N1	N1	N1	N1	N1
Period uzorkovanja	29.03-26.04.06.	26.04-24.05.06.	24.05-21.06.06.	21.06-19.07.06.	19.07-16.08.06.
Nap	907	400	708	259	325
Acy	59	31	43	19	19
Ace	207	149	135	98	111
Flo	1147	849	681	605	511
Phe	2861	1799	1775	1435	1575
Ant	74	31	27	22	24
Flu	706	336	363	261	359
Pyr	518	288	270	218	273
B(a)A	21	15	9	8	g
Chr	64	45	32	25	32
B(b)F	14	17	7	7	10
B(k)F	6	9	4	3	4
B(a)P	3	7	10	2	2
I(123cd)P	5	9	3	2	3
D(ah)A	1	1	<LOQ	<LOQ	<LOQ
B(ghi)P	7	10	4	3	4
Ukupno 16 PAH	6599	3995	4070	2968	3259

Lokalitet uzorkovanja	N4	N4	N4	N4	N4
Period uzorkovanja	30.03-27.04.06.	27.04-25.05.06.	25.05-22.06.06.	22.06-20.07.06.	20.07-17.08.06.
Nap	268	262	798	234	998
Acy	13	7	53	7	56
Ace	28	14	51	16	17
Flo	250	105	123	68	94
Phe	741	355	285	211	279
Ant	8	6	307	4	7
Flu	249	117	87	59	78
Pyr	137	90	66	56	69
B(a)A	5	4	2	2	2
Chr	20	11	6	5	6
B(b)F	9	6	4	2	2
B(k)F	4	3	2	1	2
B(a)P	1	1	1	1	1
I(123cd)P	4	2	2	1	1
D(ah)A	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
B(ghi)P	4	3	2	1	2
Ukupno 16 PAH	1743	984	1789	667	1613

<LOQ - ispod limita detekcije

PRILOG IV

Izmereno/Modelovano

N1	JP model - korekcija	DA model - korekcija I	DA model - korekcija II
Nap	1884,67	335,50	408,89
Acy	486,68	124,37	151,53
Ace	95,81	28,89	35,15
Flo	54,68	15,27	4,62
Phe	5,91	2,18	0,50
Ant	7,99	3,01	0,62
Flu	2,63	1,45	0,28
Pyr	0,33	0,28	0,29
B(a)A	2,15	1,79	2,08
Chr	0,84	0,81	0,41
B(b)F	0,97	0,98	0,98
B(k)F	0,95	0,96	0,96
B(a)P	1,02	1,04	1,01
I(123cd)P	1,00	1,00	1,00
D(ah)A	1,00	1,00	1,00
B(ghi)P	1,00	1,00	1,00
Srednja vrednost	159,23	32,47	38,15
Standardna devijacija	475,78	86,51	105,87

N2	JP model - korekcija	DA model - korekcija I	DA model - korekcija II
Nap	7467,29	1329,29	1620,06
Acy	806,14	206,01	250,99
Ace	91,45	27,58	33,56
Flo	67,39	18,81	5,69
Phe	5,03	1,85	0,43
Ant	6,11	2,30	0,47
Flu	3,31	1,83	0,36
Pyr	0,49	0,41	0,43
B(a)A	2,75	2,28	2,66
Chr	0,83	0,79	0,40
B(b)F	0,97	0,98	0,98
B(k)F	0,95	0,95	0,96
B(a)P	1,01	1,03	1,00
I(123cd)P	1,00	1,00	1,00
D(ah)A	1,00	1,00	1,00
B(ghi)P	1,00	1,00	1,00
Srednja vrednost	528,54	99,82	120,06
Standardna devijacija	1861,07	331,78	404,82

N3	JP model - korekcija	DA model - korekcija I	DA model - korekcija II
Nap	2307,74	513,10	625,34
Acy	220,98	70,53	85,93
Ace	141,12	53,13	64,65
Flo	46,87	16,34	4,94
Phe	5,43	2,50	0,57
Ant	37,72	17,69	3,63
Flu	2,79	1,90	0,36
Pyr	0,27	0,27	0,28
B(a)A	1,87	1,85	2,16
Chr	0,89	0,96	0,44
B(b)F	0,93	0,94	0,94
B(k)F	0,92	0,94	0,94
B(a)P	1,00	1,03	1,00
I(123cd)P	0,99	0,99	0,99
D(ah)A	1,00	1,00	1,00
B(ghi)P	0,99	0,99	0,99
Srednja vrednost	173,22	42,76	49,64
Standardna devijacija	572,60	127,13	155,62

P2	JP model - korekcija	DA model - korekcija I	DA model - korekcija II
Nap	1504,43	393,60	479,69
Acy	147,86	55,53	67,65
Ace	227,18	100,63	122,46
Flo	29,28	12,01	3,63
Phe	4,05	2,19	0,50
Ant	4,40	2,42	0,50
Flu	0,65	0,52	0,10
Pyr	0,11	0,12	0,13
B(a)A	2,48	2,79	3,28
Chr	0,70	0,84	0,35
B(b)F	0,92	0,93	0,94
B(k)F	0,91	0,92	0,93
B(a)P	0,93	0,96	0,92
I(123cd)P	0,97	0,97	0,97
D(ah)A	1,00	1,00	1,00
B(ghi)P	0,96	0,96	0,96
Srednja vrednost	120,43	36,02	42,75
Standardna devijacija	374,67	99,17	121,23

P3	JP model - korekcija	DA model - korekcija I	DA model - korekcija II
Nap	1436,05	375,71	457,89
Acy	86,72	32,56	39,67
Ace	134,78	59,70	72,65
Flo	44,27	18,16	5,49
Phe	5,01	2,71	0,62
Ant	6,62	3,65	0,75
Flu	1,55	1,24	0,23
Pyr	0,21	0,23	0,25
B(a)A	1,42	1,60	1,88
Chr	0,69	0,83	0,35
B(b)F	0,92	0,94	0,94
B(k)F	0,92	0,94	0,94
B(a)P	1,02	1,06	1,02
I(123cd)P	1,00	1,00	1,00
D(ah)A	1,00	1,00	1,00
B(ghi)P	1,00	1,00	1,00
Srednja vrednost	107,70	31,40	36,61
Standardna devijacija	356,31	93,23	114,05

PRILOG V

Lista tabela:

Tabela 4.1	Strukture selektovanih PAH.....	25
Tabela 4.2.	Osnovne fizičko-hemijske karakteristike 16 prioriternih PAH.....	36
Tabela 6.1	Oznake, GPS koordinate i opis lokaliteta uzokovanja ambijentalnog vazduha.....	64
Tabela 6.2	Dijagnostički odnosi PAH korišćeni kao indikatori izvora emisije.....	75
Tabela 7.1	Prosečne koncentracije PAH u ambijentalnom vazduhu (gasovita i čestična faza) na 24 lokaliteta (ng/m ³).....	80
Tabela 7.2	Literaturne vrednosti udela pojedinih PAH u čestičnoj fazi....	93
Tabela 7.3	Rezultati merenja koncentracije TSP u Novom Sadu.....	98
Tabela 7.4	Rezultati merenja koncentracije TSP u Pančevu.....	98
Tabela 7.5	Literaturne vrednosti koncentracija TSP prema tipu lokaliteta.....	99
Tabela 7.6	Koeficijenti linearne regresije između izmerenih $\log K_p$ vrednosti i $\log p_L^0$ vrednosti ($\log K_p = m_{p_L} \log p_L^0 + b_{p_L}$).....	100
Tabela 7.7	Koeficijenti linearne regresije između izmerenih $\log K_p'$ vrednosti i $\log p_L^0$ vrednosti ($\log K_p' = m_{p_L} \log p_L^0 + b_{p_L}'$).....	101
Tabela 7.8	Koeficijenti linearne regresije između izmerenih $\log K_p$ vrednosti i $\log K_{OA}$ vrednosti ($\log K_p = m_{K_{OA}} \log K_{OA} + b_{K_{OA}}$).....	103
Tabela 7.9	Koeficijenti linearne regresije između izmerenih $\log K_p'$ vrednosti i $\log K_{OA}$ vrednosti ($\log K_p' = m_{K_{OA}} \log K_{OA} + b_{K_{OA}}'$).....	104
Tabela 7.10	Izračunate i literaturne vrednosti koeficijenti linearne regresije za relaciju tipa $\log K_p = m_{p_L} \log p_L^0 + b_{p_L}$	105
Tabela 7.11	Modelovane vrednosti udela PAH u čestičnoj fazi.....	109
Tabela 7.12	Modelovane vrednosti koeficijenata raspodele PAH između čestične i gasovite faze.....	113

Tabela 7.13	Rezultati merenja koncentracije čađi u Novom Sadu.....	117
Tabela 7.14	Rezultati merenja koncentracije čađi u Pančevu.....	117
Tabela 7.15	Modelovane vrednosti koeficijenata raspodele PAH između čestične i gasovite faze.....	118
Tabela 7.16	Vrednosti koeficijenata K_{OA} i K_{SA} za policiklične aromatične ugljovodonike.....	127
Tabela 7.17	Dijagnostički odnosi PAH na ispitivanim lokalitetima u Srbiji, Hrvatskoj i Bosni i Hercegovini (AAS).....	128
Tabela 7.18	Dijagnostički odnosi PAH na ispitivanim lokalitetima u Srbiji (PAS).....	129
Tabela 8.1	Eksperimentalne vrednosti ϕ za 16 PAH na 5 odabranih lokaliteta.....	136
Tabela 8.2	<i>Mediane</i> eksperimentalnih K_P vrednosti za 16 PAH na odabranih 5 lokaliteta.....	144
Tabela 8.3	Vrednosti koeficijenata K_{OA} i K_{SA} za posmatranih 16 PAH.....	144
Tabela 8.4	Modelovane vrednosti ϕ za 16 PAH na reprezentativnom lokalitetu N3.....	152

PRILOG VI

Lista slika:

Slika 2.1	Udeo SVOC na česticama u funkciji od p_L^0 za različite supstance.....	11
Slika 2.2	Osnovni procesi atmosfere deponicije.....	14
Slika 3.1	Prikaz raspodele aerosola prema veličini.....	20
Slika 3.2	Vreme boravka aerosola u atmosferi u zavisnosti od veličine čestica.....	21
Slika 3.3	Šematski prikaz čestice atmosferskog aerosola.....	22
Slika 4.1	Pirosinteza PAH sa etanom kao početnim jedinjenjem.....	28
Slika 4.2.	Distribucija PAH u atmosferi u zavisnosti od napona pare i molarne mase pojedinačnih članova.....	38
Slika 5.1	Ad/Apsorpciona interakcija gasa i atmosfere čestice.....	44
Slika 5.2	Zavisnost udela supstance na česticama od napona pare i specifične površine čestica.....	49
Slika 5.3	Snimci čestica čađi: a) čađ u izduvnim gasovima mornih vozila; b) čađ od sagorevanja nafte; c) čađ od sagorevanja drveta; d) čađ od sagorevanja uglja; e) ugalj; f) drveni ugljen; g) leteći pepeo; h) aktivni ugalj; i) grafit.....	55
Slika 6.1	Lokaliteti mernih mesta na kojima je realizovana kampanja uzorkovanja vazduha.....	63
Slika 6.2	Šematski prikaz rada aktivnog uzorkivača vazduha.....	69
Slika 6.3	Uzorkivač vazduha GV2360 Thermoandersen TSP.....	70
Slika 8.1	Aproksimacija funkcije.....	134

PRILOG VII

Lista dijagrama:

Dijagram 7.1	Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu Z1 (%).....	86
Dijagram 7.2	Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu Z2 (%).....	86
Dijagram 7.3	Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu Z3 (%).....	86
Dijagram 7.4	Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu Z4 (%).....	86
Dijagram 7.5	Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu ZAV (%).....	86
Dijagram 7.6	Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu S1 (%).....	86
Dijagram 7.7	Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu S2 (%).....	87
Dijagram 7.8	Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu S3 (%).....	87
Dijagram 7.9	Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu S4 (%).....	87
Dijagram 7.10	Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu S5 (%).....	87
Dijagram 7.11	Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu T1 (%).....	87
Dijagram 7.12	Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu T2 (%).....	87
Dijagram 7.13	Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu T3 (%).....	88
Dijagram 7.14	Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu T4 (%).....	88
Dijagram 7.15	Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu T5 (%).....	88

Dijagram 7.16	Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu K1 (%).....	88
Dijagram 7.17	Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu K2 (%).....	88
Dijagram 7.18	Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu K3 (%).....	88
Dijagram 7.19	Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu P1 (%).....	89
Dijagram 7.20	Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu P2 (%).....	89
Dijagram 7.21	Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu P3 (%).....	89
Dijagram 7.22	Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu N1 (%).....	89
Dijagram 7.23	Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu N2 (%).....	89
Dijagram 7.24	Udeli pojedinačnih PAH u čvrstoj i gasovitoj fazi na lokalitetu N3 (%).....	89
Dijagram 7.25	Varijacije udela pojedinačnih PAH u čestičnoj fazi na 24 lokaliteta uzorkovanja.....	90
Dijagram 7.26	Varijacije udela pojedinačnih PAH u čestičnoj fazi na lokalitetima u Srbiji.....	90
Dijagram 7.27	Varijacije literaturnih vrednosti udela pojedinih PAH u čestičnoj fazi.....	92
Dijagram 7.28	Dijagram zavisnosti $\log(K_p')$ u funkciji od molekulske mase PAH na reprezentativnom lokalitetu N3.....	94
Dijagram 7.29	Dijagram zavisnosti $\log(K_p')$ u funkciji od tačke ključanja PAH na reprezentativnom lokalitetu N3.....	94
Dijagram 7.30	Dijagram zavisnosti $\log(K_p')$ u funkciji od $\log p_L^0$ za PAH na reprezentativnom lokalitetu N3.....	95
Dijagram 7.31	Dijagram zavisnosti $\log(K_p')$ u funkciji od $\log H$ za PAH na reprezentativnom lokalitetu N3.....	96

Dijagram 7.32	Dijagram zavisnosti $\log(K_p')$ u funkciji od $\log K_{OW}$ za PAH na reprezentativnom lokalitetu N3.....	96
Dijagram 7.33	Dijagram zavisnosti $\log(K_p')$ u funkciji od $\log K_{OA}$ za PAH na reprezentativnom lokalitetu N3.....	97
Dijagram 7.34	Izmerene i modelovane vrednosti udela PAH u čestičnoj fazi za lokalitet N3.....	110
Dijagram 7.35	Poređenje odnosa izmerenih i modelovanih vrednosti ϕ za dva scenarija, na lokalitetu N3.....	110
Dijagram 7.36	Odnos izmerenih i modelovanih ϕ vrednosti pojedinačnih PAH za 24 ispitivana lokaliteta.....	111
Dijagram 7.37	Izmerene i modelovane vrednosti udela PAH u čestičnoj fazi za lokalitet N3.....	114
Dijagram 7.38	Poređenje odnosa izmerenih i modelovanih vrednosti ϕ za tri scenarija, na lokalitetu N3.....	114
Dijagram 7.39	Odnos izmerenih i modelovanih ϕ vrednosti pojedinačnih PAH za 24 ispitivana lokaliteta.....	115
Dijagram 7.40	Izmerene i modelovane vrednosti udela PAH u čestičnoj fazi za lokalitet N3.....	119
Dijagram 7.41	Poređenje odnosa izmerenih i modelovanih vrednosti ϕ za tri scenarija, na lokalitetu N3.....	119
Dijagram 7.42	Odnos izmerenih i modelovanih ϕ vrednosti pojedinačnih PAH za 22 ispitivana lokaliteta.....	120
Dijagram 7.43	Poređenje izmerenih i modelovanih udela PAH u čestičnoj fazi na lokalitetu N3.....	122
Dijagram 7.44	Poređenje izmerenih i modelovanih frakcija ϕ za pojedinačne PAH, na lokalitetima u Srbiji.....	126
Dijagram 8.1	Udeli PAH u čestičnoj fazi na lokalitetima P1, P2, P3, N1, N2 i N3.....	137
Dijagram 8.2	Poređenje odnosa izmerenih i modelovanih vrednosti ϕ za tri korigovana modela na lokalitetu N3.....	152

Dijagram 8.3	Prosečne, minimalne i maksimalne vrednosti logaritma odnosa ϕ izmereno/ ϕ modelovano primenom Jung-Pankov korigovanog modela.....	153
Dijagram 8.4	Prosečne, minimalne i maksimalne vrednosti logaritma odnosa ϕ izmereno/ ϕ modelovano primenom Dahs-Ajsenrajh korigovanog modela (I korekcija).....	154
Dijagram 8.5	Prosečne, minimalne i maksimalne vrednosti logaritma odnosa ϕ izmereno/ ϕ modelovano primenom Dahs-Ajsenrajh korigovanog modela (II korekcija).....	154

PRIOLOG VIII

Lista skraćenica:

AAS - Metoda aktivnog uzorkovanja vazduha

Ace - Aenaftene

Acy - Acenaftilen

Ant - Antracen

B(a)A - Benz(a)antracen

B(a)P - Benzo(a)piren

B(b)F - Benzo(b)fluoranten

B(ghi)P - Benzo(ghi)perilen

B(k)F - Benzo(k)fluoranten

CHC - Hlorovani ugljovodonici

Chr - Krizen

D(ah)A - Dibenzo(ah)antracen

EC - Elementarni ugljenik

EPA - Agencija za zaštitu životne sredine

EPAQS - Ekspertna komisija za kvalitet vazduha

Flo - Fluoren

Flu - Fluoranten

GF - Filter od staklenih vlakana

GPS - Globalni sistem pozicioniranja

HiVol - Visoko zapreminski uzorkivač vazduha

I(1,2,3-cd)P - Indeno(1,2,3-cd)piren

IARC - Međunarodna agencija za istraživanje kancera

MeVol - Srednje zapreminski uzorkivač vazduha

Nap - Naftalen

OCP - Organohlorni pesticidi

OCT - 1-oktanol

OM - Organska materija

PAH - Policiklični aromatični ugljovodonici

PAS - Metoda pasivnog uzorkovanja vazduha

PCB - Polihlorovani bifenili

PCDD - Polihlorovani dibenzodioksini

PCDF - Polihlorovani dibenzofurani

Phe - Fenantren

POP - Perzistentni organski polutanti

PUF - Sunder od poliuretanske pene

Pyr - Piren

SVOC - Poluisparljive organske supstance

TSP - Ukupne suspendovane čestice