

**UNIVERZITET U BEOGRADU
HEMIJSKI FAKULTET**

Andrej I. Šoštarić

**Mehanizmi uklanjanja lako isparljivih
monoaromatičnih ugljovodonika (BTEX)
iz ambijentalnog vazduha mokrom
depozicijom**

doktorska disertacija

Beograd, 2017.

**UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF CHEMISTRY**

Andrej I. Šoštarić

**Mechanisms of scavenging
monoaromatic hydrocarbons (BTEX)
from ambient air by wet deposition**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2017.

Članovi komisije:

Dr Ivan Gržetić, mentor
redovni profesor,
Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu

Dr Aleksandar Popović,
redovni profesor,
Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu

Dr Vele Tešević,
vanredni profesor,
Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu

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

Datum odbrane: _____

ZAHVALNICA

Ova doktorska disertacija rađena je na Katedri za primenjenu hemiju Hemijskog fakultetu Univerziteta u Beogradu, u Laboratoriji Centra za humanu ekologiju i ekotoksikologiju Gradskog zavoda za javno Zdravlje, Beograd i u Laboratoriji za fiziku životne sredine Instituta za fiziku Univerziteta u Beogradu.

Posebnu zahvalnost dugujem mentoru, profesoru dr Ivanu Gržetiću, na ukazanom poverenju, dragocenim savetima i bezrezervnoj podršci tokom svih etapa izrade ove doktorske disertacije.

Zahvalnost dugujem svojim kolegama zaposlenim u Centru za humanu ekologiju i ekotoksikologiju Gradskog zavoda za javno Zdravlje, Beograd na pomoći i razumevanju koje su iskazali, pre svega, tokom eksperimentalnih radnji vršenih u okviru ove doktorske disertacije.

Celokupnom kolektivu Laboratorije za fiziku životne sredine Instituta za fiziku Univerziteta u Beogradu, a pre svih, dr Andreji Stojiću zahvaljujem se na nesebičnoj podršci i saradnji u različitim fazama izrade ove doktorske disertacije.

Zahvalnost dugujem dr Svetlani Stanišić Stojić, dr Snežani Bajec i Ljiljani Ađanski Spasić.

Na podršci i interesovanju zahvaljujem se prijateljima.

Konačno, najveću zahvalnost na podršci, razumevanju i iznad svega strpljenju dugujem svojoj porodici.

Beograd, 2017.

Andrej Šoštarić

IZVOD

Mehanizmi uklanjanja lako isparljivih monoaromatičnih ugljovodonika (BTEX) iz ambijentalnog vazduha mokrom depozicijom

Lako isparljiva organska jedinjenja predstavljaju jednu od najznačajnijih klasa jedinjenja koja se sa površine Zemlje emituju u troposferu. Monoaromatični ugljovodonici, benzen, toluen, etilbenzen i izomeri ksilena (*BTEX*) su lako isparljiva organska jedinjenja koja dominiraju u urbanim i industrijski razvijenim sredinama i mogu se smatrati nosiocima zagađenja poreklom iz antropogenih izvora. Pored činjenice da se *BTEX*, nakon zabrane korišćenja tetraetil olova, masovno koriste kao aditivi bezolovnim motornim benzinima, postoje i brojne druge antropogene aktivnosti koje dovode do njihove emisije u troposferu. Zbog činjenice da su *BTEX* zagađujuće supstance koje mogu imati direktan negativan uticaj na zdravlje ljudi i životnu sredinu, kao i indirektan, formiranjem zagađujućih supstanci druge generacije, od posebnog značaja je da se što bolje istraže svi procesi koji dovode do njihovog uklanjanja iz troposfere. U skladu sa tim, osnovni cilj ove disertacije bio je da se utvrde mehanizmi uklanjanja *BTEX* iz ambijentalnog vazduha mokrom depozicijom.

Eksperimentalne radnje vršene su u okviru laboratorijskog i eksperimenta u životnoj sredini korišćenjem originalno razvijenog analitičkog sistema baziranog na masenom spektrometru sa jonizacijom zasnovanom na reakciji transfera protona (*PTR-MS*). Eksperimentalnim radnjama omogućeno je da se pre svega izračuna eksperimentalni koeficijent raspodele u dinamičkom sistemu u laboratorijskim uslovima između ultra čiste vode i laboratorijski generisanih gasnih smeša u laboratorijskom eksperimentu, odnosno između ambijentalnog vazduha i kiše u eksperimentu u životnoj sredini. Vrednosti eksperimentalno određenog koeficijenta raspodele su pokazale da su koncentracije *BTEX* u tečnoj fazi značajno veće nego što predviđa Henrijev zakon na osnovu molskih udela *BTEX* u gasovitoj fazi, odnosno, utvrđeno je da dolazi do pojave *obogaćenja* tečne faze.

Analizom podataka dobijenih laboratorijskim eksperimentom koji je vršen korišćenjem ultra čiste vode kao tečne faze u termostatisanim uslovima utvrđeno je da je adsorpcija na granici faza mehanizam koji dovodi do obogaćenja tečne faze. Ovakav zaključak utemeljen je u činjenici da je faktor obogaćenja, reaktivna veličina kojom se kvantitativno opisuje stepen obogaćenja tečne faze, srazmeran sa veličinama koje karakterišu adsorpciju na granici faza, među kojima su logaritam koeficijenta raspodele između oktanola i vode, van-der Waals-ova površina molekula, odnosno molekulska masa ispitivanih jedinjenja. Značaj adsorpcije na granici faza dokazan je i kroz uticaj površine raspoložive za interakciju između dve faze na stepen obogaćenja. Pokazano je i da se obogaćenje tečne faze ne javlja kao rezultat formiranja vodonične veze između molekula *BTEX* i vode. Laboratorijskim eksperimentom postavljeni su temeljni eksperimenta u životnoj sredini.

Eksperiment u životnoj sredini obuhvatio je istovremeno uzorkovanje kiše i određivanje molskih udela *BTEX* u ambijentalnom vazduhu, kao i merenje meteoroloških parametara tokom perioda uzorkovanja, praćeno određivanjem koncentracije *BTEX* u uzorcima kiše. Pored toga, vršena su i ispitivanja osnovnih fizičko-hemijskih parametara uzoraka kiše. Sa ciljem da se što bolje opiše troposfera kao reakciona sredina u kojoj se odigrava ispitivani fenomen određeno je i porekla vazдушnih masa koje donose kišu. Matematički model *Unmix* primenjen je kako bi se utvrdili dominantni izvori prisutni na lokaciji eksperimenta u životnoj sredini dok je statistički značaj uticaja različitih parametara na ispitivani fenomen utvrđen primenom multivarijativnih metoda. Eksperiment u životnoj sredini vršen je tokom letnje i zimske sezone kako bi se ispitalo i postojanje uticaja sezonalnosti na mehanizme raspodele *BTEX* između ambijentalnog vazduha i kiše.

Analizom podataka dobijenih eksperimentom u životnoj sredini prvenstveno je utvrđeno da je neophodno vršiti temperatursku korekciju Henrijeve konstante, kao i to da je temperatura uzorka kiše dobar pokazatelj uslova kojima su kapi kiše izložene na putu od oblaka do tla. Rezultati eksperimentalnih radnji sprovedenih u okviru eksperimenta u životnoj sredini pokazali su da je adsorpcija na granici faza mehanizam koji dovodi do pojave obogaćenja i u uslovima koji vladaju u troposferi. Pored toga, pokazano je i da na adsorpciju na granici faza koja raste sa opadanjem površinskog

napona tečnosti imaju uticaj i različite hemijske vrste prisutne u kiši, a koje dovode do opadanja površinskog napona tečnosti. Uticaj brzine vetra prepoznat je kroz povećanje obogaćenja pri povećanju brzine vetra zbog povećanja površine usled mešanja reakcione sredine, odnosno povećanja vremena dostupnog za adsorpciju na granici faza. Konačno, ispitivanjem uticaja temperature vazduha utvrđeno je postojanje zavisnosti faktora obogaćenja od sezone ispitivanja, i to zbog činjenice da površinski napon opada sa porastom temperature što za rezultat ima veće obogaćenje tečne faze usled adsorpcije na granici faza tokom letnje sezone.

Na osnovu rezultata eksperimentalnih radnji sprovedenih u okviru ove disertacije jasno je pokazano da je adsorpcija na granici faza ključni mehanizam uklanjanja *BTEX* iz ambijentalnog vazduha mokrom depozicijom. Pojava obogaćenja tečne faze ukazuje da primena isključivo Henrijevog zakona rezultira potcenivanjem važnosti procesa mokre depozicije, odnosno da je mokra depozicija značajan proces sa aspekta transfera *BTEX* iz ambijentalnog vazduha na površinske recipijente, i ciklus kruženja u prirodi uopšte.

Ključne reči: BTEX, mehanizmi mokre depozicije, ambijentalni vazduh, PTR-MS

Naučna oblast: Hemija

Uža naučna oblast: Hemija životne sredine

ABSTRACT

Mechanisms of scavenging monoaromatic hydrocarbons (BTEX) from ambient air by wet deposition

Volatile organic compounds (VOC) are one of the most important classes of compounds emitted to the troposphere from the Earth surface. Monoaromatic hydrocarbons, benzene and its alkyl derivatives - toluene, ethylbenzene, and isomers of xylene, also known as BTEX, are the most abundant among VOC emitted in urban and industrially developed areas, and are often used as indicators of man-made pollution. Besides being present in vehicle exhaust as a result of BTEX being petrol additives as well as fossil fuel combustion products, BTEX are emitted from other sources related to anthropogenic activities. BTEX have direct adverse effect on human health and environment, as well as indirect, due to a fact that they are being important photochemical precursors for the formation of the second generation of pollutants, which is why it is very important to better understand all of the processes leading to BTEX removal from ambient air. Accordingly, the aim of this dissertation was to determine mechanisms of BTEX scavenging from ambient air by wet deposition.

Experimental work was carried out through the laboratory and environmental experiment, by means of originally developed analytical system founded on a mass spectrometer with ionization based on the proton transfer reaction (PTR-MS). Obtained experimental results enabled us to empirically determine distribution coefficient between ultra pure water and synthetically generated gas mixtures in a laboratory experiment, as well as distribution coefficient between rain and ambient air in environmental experiment. Experimentally derived distribution coefficient were significantly higher than those predicted by the Henry's law, ie, liquid phase is enriched in respect to gaseous phase BTEX gas mixing ratios.

Laboratory experiment designed to simulate the interactions between the two phases during rainfall was performed under controlled conditions in respect to temperature

using ultra pure water and laboratory generated BTEX gas mixtures. On the basis of laboratory results it has been showed that interfacial adsorption is the main mechanism leading to the liquid phase enrichment.

Such a conclusion is based on the fact that the enrichment factor, which quantitatively describes the degree of enrichment of the liquid phase, is proportional to the parameters characterizing interfacial adsorption, such as logarithm of octanol water distribution coefficient, van-der Waals surface area, or molecular weigh. Interfacial adsorption as the leading mechanism causing liquid phase enrichment was also featured through the significance of the surface available for the interactions between two phases on the scale of the enrichment. Through the laboratory experiment it has been showed that hydrogen bonding between aqueous phase and gaseous BTEX is not relevant in terms of explaining the mechanisms of partitioning between gaseous and aqueous phase.

Environmental experiment comprised simultaneous rain sampling and determination of ambient air BTEX gas mixing ratios, as well as measurements of the meteorological parameters, followed by the determination of the rainwater samples BTEX concentrations. Physico-chemical characterization of the rainwater samples was also performed. In order to better describe the troposphere as the reaction medium in which the investigated phenomenon took place, the origin of the air masses was determined. Rainwater source apportionment was performed using Unmix receptor model, while the statistical significance of the different parameters on the investigated phenomenon was determined using multivariate methods. The environmental experiment was carried out during the summer and winter season in order to examine the seasonal effects on the mechanisms of distribution of BTEX between ambient air and rain.

First of all, experimental data gathered during the environmental experiment implied that it is necessary to apply the temperature correction for Henry's law constant, and that the rainwater temperature measured at the ground level is a good indicator of atmospheric conditions under which reactions with BTEX takes place. Furthermore it has been shown that interfacial adsorption is a mechanism leading to the enrichment of aqueous phase in environmental conditions as well as in the laboratory experiment. Moreover, it has been shown that interfacial adsorption increases with the decrease of

the rainwater surface tension caused by the surface active components present in the tested rainwater samples. Higher aqueous phase enrichment was also associated with a higher wind speed enhancing interfacial adsorption as a result of intensive mixing of reaction medium and prolonged contact time between the aqueous and the gaseous phases, when strong wind-driven raindrops were falling obliquely. Seasonal effect was also determined since the enrichment of the aqueous phase was greater through summer than through winter season, since the surface tension decrease with the increase of the ambient air temperature leading to enhanced interfacial adsorption.

Based on the experimental results gained throughout this dissertation, it has been clearly shown that interfacial adsorption is a key mechanism of BTEX scavenging from ambient air by wet deposition. Aqueous phase enrichment indicates that by applying only the Henry's law for the assessment of BTEX wet deposition results in underestimating the importance of the wet deposition process. It has been showed that wet deposition is a significant process from the aspect of transferring BTEX from ambient air to surface recipients, and their environmental faith in general.

Keywords: BTEX, mechanisms of scavenging by wet deposition, ambient air, PTR-MS

Scientific field: Chemistry

Scientific subfield: Environmental chemistry

| | |
|--|----|
| 1. Uvod | 1 |
| 2. Naučni cilj istraživanja | 4 |
| 3. Atmosfera i atmosferske pojave | 6 |
| 4. Teorijski deo | 11 |
| 4.1 Opšte fizičko-hemijske osobine ispitivanih jedinjenja | 11 |
| 4.1.1 Benzen | 11 |
| 4.1.2 Toluen | 15 |
| 4.1.3 Etilbenzen | 17 |
| 4.1.4 Ksileni | 18 |
| 4.2 Procesi uklanjanja BTEX jedinjenja iz atmosfere-hemijske reakcije i mokra depozicija | 20 |
| 4.2.1 Hemijske reakcije BTEX u troposferi | 21 |
| 4.2.2 Henrijev zakon..... | 23 |
| 4.2.3 Adsorpcija na granici tečne i gasovite faze | 26 |
| 5. Metodologija | 29 |
| 5.1 Laboratorijski eksperiment | 29 |
| 5.1.1 Analitički sistem | 29 |
| 5.1.2 Protokol laboratorijskog eksperimenta | 41 |
| 5.1.2 Obrada eksperimentalnih podataka | 46 |
| 5.2 Eksperiment u životnoj sredini..... | 51 |
| 5.2.1 Eksperiment u životnoj sredini-prva etapa | 52 |
| 5.2.1.1 Analitički sistem..... | 53 |
| 5.2.1.2 Protokol prve etape eksperimenta u životnoj sredini | 57 |
| 5.2.2 Eksperiment u životnoj sredini-druga etapa | 62 |
| 5.2.2.1 Analitički sistem za određivanje sadržaja BTEX u uzorcima kiše | 63 |
| 5.2.2.2 Protokol druge etape eksperimenta u životnoj sredini..... | 63 |

| | |
|--|-----|
| 5.2.2.3 Ispitivanje fizičko-hemijskih karakteristika uzoraka kiše..... | 65 |
| 5.2.2.3 Uticaj sadržaja kiše na raspodelu BTEX između dve faze..... | 70 |
| 5.2.3 Obrada eksperimentalnih podataka..... | 71 |
| 6. Rezultati i diskusija | 77 |
| 6.1 Laboratorijski eksperiment..... | 77 |
| 6.2 Eksperiment u životnoj sredini..... | 98 |
| 7. Zaključak..... | 128 |
| 8. Literatura..... | 135 |
| 8. Prilozi..... | 149 |
| 9. Biografija | 154 |

Skraćenice i pojmovi

A_{vdW} - van der Waals-ova površina

B - benzen, protonizovana masa 79

BPPA - bivariate polar plot analysis

BTEX - Benzen i alkil derivati benzena (toluen, etilbenzen i izomeri ksilena)

DDS - sistem za dinamičko razblaživanje gasova (*dynamic dilution system*)

E_P - elektroprovodljivost

EX - suma etilbenzena i izomera ksilena , protonizovana masa 107

FO - faktor obogaćenja tečne faze

GRRF - statistički paketa (*Guided Regularized Random Forest*)

HYSPLIT - *HY*brid *S*ingle *P*article *L*agrangian *I*ntegrated *T*rajectory *M*odel.

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

I_K - intenzite kiše

JP - jonizacioni potencijal

K_H - vrednost Henrijeve konstante na temperaturi od 298.15 [K]

$K_H(T)$ - vrednost Henrijeve konstante na temperaturi T [K],

$K_H(T_K^{avg})$ prosečna vrednost $K_H(T_K)$ za pojedini kišni dan

$K_H(T_P^{avg})$ prosečna vrednost $K_H(T_P)$ na putu kapi od oblaka do tla za pojedini kišni dan

$\log K_{OW}$ - logaritam koeficijenta raspodele između oktanola i vode

m - molekulska masa

m/z - protonizovana molekulska masa

MFC - digitalni kontroler protoka gasa (*mass flow controller*)-

MVA - multivarijativne metode

ppbV - zapreminski udeo pojedine komponente u smeši gasova (*parts per billion by volume*) i označava 10^{-9} deo zapremine smeše.

ppmV- zapreminski udeo pojedine komponente u smeši gasova (*parts per million by volume*) i označava 10^{-6} deo zapremine smeše.

pptV- zapreminski udeo pojedine komponente u smeši gasova (*parts per trillion by volume*) i označava 10^{-12} deo zapremine smeše.

PTR-MS - maseni spektrometar sa jonizacijom zasnovanom na reakciji transfera protona (*Proton Transfer Reaction Mass Spectrometer*)

P_V - vazdušni pritisak

QA/QC - program obezbeđenja i kontrole kvaliteta (*quality assurance and quality control programme*)

Q_i^V- količina analita izduvana tokom druge etape laboratorijskog eksperimenta,

Q_k - količina analita izduvana iz uzorka kiše tokom druge etape eksperimenta u životnoj sredini

Q_u^{VP} - količina analita zadržanog u određenoj zapremini tečne faze (V), preračunata na određeni molski udeo gasne smeše *x_g^P*

R_{EXP} - koeficijent raspodele jedinjenja između tečne i gasovite faze

RH - relativna vlažnost vazduha

RSD - relativna standardna devijacija

T - toluen, protonizovana masa 93

t_i- vreme dostizanja dinamičke ravnoteže između dve faze u ispiralici tokom izduvavanja

T_K -temperatura uzorka kiše

TOC- ukupni organski ugljenik (*total organic carbon*)

T_p - temperatura vazduha na određenoj visini ispod oblaka

t_u - vreme dostizanja dinamičke ravnoteže između dve faze u ispiralici tokom uduvavanja

T_v - temperatura vazduha

VOC - lako isparljiva organska jedinjenja (*volatile organic compounds*)

w_d - pravac vetra,

w_s - brzina vetra

x_g^A - molski udeo analita u ambijentalnom vazduhu

x_g^L - molski udeo analita u generisanoj gasnoj smeši

x_g^P - molski udeo gasne smeše za koji se vrši preračunavanje

1. Uvod

Atmosfera je tanki gasoviti omotač Zemlje sačinjen od smeše gasova i može se podeliti na nekoliko slojeva koji su okarakterisani različitim vertikalnim temperaturnim profilima. Sloj atmosfere koji se nalazi najbliže Zemljinoj površini zove se troposfera. Sa fizičko-hemijskog aspekta troposfera predstavlja složen sistem u kojem se odvija veliki broj fizičko-hemijskih reakcija i u kojem je materija prisutna u sva tri agregatna stanja. Osnovni sastav troposfere sa svojim pripadajućim zapreminskim udelima čine azot (78%), kiseonik (21%), argon(1%), ugljen-dioksid (0,036%) i vodena para sa udelom od 1 do 3% u zavisnosti od temperature i nadmorske visine (Atkinson, 2000). Pored osnovnih činilaca, u troposferi su u tragovima prisutni i brojni organski i neorganski gasovi kao i suspendovane čestice emitovani sa površine Zemlje, ili nastali u fizičko-hemijskim i fotohemijskim reakcijama koje se odvijaju u troposferi i u značajnoj meri utiču na njene fizičko-hemijske osobine. Značajan uticaj na fizičko-hemijske procese u troposferi ima i Sunčevo zračenje koje inicira fotohemijske reakcije i uzrokuje postojanje ciklusa koji su, pre svega, vođeni ritmom kretanja Zemlje oko svoje ose (Manahan, 2000).

Materija koja se sa površine Zemlje emituje u troposferu može imati prirodno i antropogeno poreklo. Hemijska jedinjenja, suspendovane čestice i druge fizičko-hemijske vrste koje potiču iz antropogenih izvora uglavnom imaju negativan uticaj na zdravlje ljudi i stanje životne sredine na celoj planeti. Antropogeni izvori emisije zagađujućih supstanci u većini slučajeva su koncentrisani u urbanim i industrijski razvijenim sredinama, gde je zagađenje vazduha i najprisutnije. Globalni trend urbanizacije i sve veća gustina naseljenosti ovih sredina rezultuje time da je sve veći udeo ljudske populacije izložen negativnim efektima zagađenog vazduha. Pored toga, horizontalna i vertikalna kretanja vazdušnih masa i meteorološke pojave koje odlikuju troposferu stvaraju uslove u kojima se zagađujuće materije kroz vazduh mogu transportovati i na udaljene lokacije daleko od izvora emisije (Stojić et al., 2015, 2016). Osim direktnog, zagađujuće supstance mogu imati i posredan negativan uticaj na zdravlje ljudi usled nastajanja zagađujućih supstanci druge generacije, oštećenja ozonskog omotača ili globalnog zagrevanja posredstvom efekta staklene bašte.

Karakteristično je i to da, za razliku od zagađenja ostalih medijuma životne sredine, zagađenje vazduha neselektivno pogađa sve kategorije stanovništva bez obzira na pol, uzrast, materijalni ili bilo koji drugi status. Sve navedeno ukazuje na značaj ispitivanja kvaliteta vazduha, smanjenja emisije zagađujućih supstanci u atmosferu, poboljšanje kvaliteta vazduha i bolje poznavanje kompleksnih fizičko-hemijskih procesa koji se odigravaju u atmosferi.

Jedna od najznačajnijih klasa jedinjenja koja se emituju u troposferu jesu lako isparljiva organska jedinjenja (*VOC - volatile organic compounds*) (Zalel et al. 2000). Iako su na globalnom nivou gledano emisije *VOC* iz prirodnih izvora većeg obima, u urbanim sredinama i industrijskim zonama dominira emisija iz antropogenih izvora (Pan et al., 2015). *VOC* su veoma reaktivna jedinjenja i kao takva učestvuju u velikom broju reakcija koje se odvijaju u troposferi, od kojih značajan broj ima za posledicu formiranje zagađujućih supstanci druge generacije među kojima su troposferski ozon i sekundarni organski aerosoli (Atkinson, 2000).

Poseban značaj među *VOC* imaju nemetanski ugljovodonici. Benzen i alkil derivati benzena, toluen, etilbenzen i izomeri ksilena, poznati pod zajedničkim nazivom *BTEX*, dominantni su među nemetanskim lako isparljivim organskim jedinjenjima u urbanim i industrijski razvijenim sredinama, i smatraju se nosiocima antropogenog zagađenja (Marć et al., 2015). Emisija *BTEX* javlja se kao posledica sagorevanja fosilnih goriva, petrohemijske industrije, industrije boja i lakova i drugih aktivnosti povezanih sa modernim načinom života u urbanim sredinama (Hoque et al., 2008). Posebno je značajno istaći da su nakon zabrane upotrebe olovnih benzina, umesto tetraetil olova, kao aditivi za povećanje oktanskog broja u motorne benzine počela da se dodaju upravo jedinjenja iz grupe *BTEX*, što je dovelo do značajnog porasta emisije *BTEX* u urbanim sredinama i u blizini prometnih saobraćajnica.

Zbog velikog značaja koji imaju za hemiju troposfere, neophodno je da se procesi koji utiču na ponašanje *VOC* što bolje prouče. Kako je reč delom i o zagađujućim materijama, od posebnog značaja su procesi njihovog uklanjanja iz troposfere, kao što su hemijske reakcije fotolize i reakcije sa drugim hemijskim vrstama, suva i mokra depozicija (Atkinson, 2000). Kao i većina *VOC*, *BTEX* su veoma reaktivni u troposferi. Shodno tome, jedinjenja ove grupe u troposferi reaguju sa hidroksilnim radikalima

($OH\cdot$), nitratnim radikalima ($NO_3\cdot$) i troposferskim ozonom. U dosadašnjim istraživanjima ove reakcije su temeljno ispitane i pokazano je da je reakcija u kojoj jedinjenja iz grupe *BTEX* reaguju sa $OH\cdot$ osnovni mehanizam kojim se ona uklanjaju iz troposfere (Słomińska et al. 2014). Sa druge strane, mokra depozicija je značajan način transfera zagađenja iz troposfere na površinske recipijente, zemljane i vodene površine, ali i bitan faktor u transportu zagađenja kroz atmosferu na globalnom nivou i određivanju konačne sudbine polutanata u životnoj sredini (Balla et al. 2014; Fernandes et al. 2014; Meckenstock et al. 2015). Dosadašnja ispitivanja sadržaja vode koja je u troposferi prisutna u različitim oblicima, među kojima su kiša, sneg, magla i rosa (Valsaraj et al., 1993; Okochi et al., 2005; Sato et al., 2006; Starokozhev et al., 2009) pokazala su da se *BTEX* u navedenim medijumima nalaze u koncentracijama većim od onih koje su očekivane polazeći od zakonitosti koje određuju raspodelu između gasovite i tečne faze, a uzevši u obzir koncentracije *BTEX* u atmosferi.

Predmet istraživanja ove disertacije rađene na Katedri za primenjenu hemiju Hemijskog fakultetu Univerziteta u Beogradu, u Laboratoriji Centra za humanu ekologiju i ekotoksikologiju Gradskog zavoda za javno Zdravlje, Beograd i u Laboratoriji za fiziku životne sredine Instituta za fiziku Univerziteta u Beogradu iz naučne oblasti hemija životne sredine jeste identifikacija mehanizama uključenih u uklanjanje *BTEX* iz ambijentalnog vazduha ¹ mokrom depozicijom korišćenjem originalno razvijene analitičke metode utemeljene na masenom spektrometru sa jonizacijom zasnovanom na reakciji transfera protona (Proton Transfer Reaction Mass Spectrometer – *PTR-MS*). Korišćenjem rezultata dobijenih u ovoj disertaciji moguće je unaprediti celokupnu sliku procesa koji se odigravaju tokom transformacije hemijskih jedinjenja u troposferi, i doprineti boljem razumevanju transporta zagađujućih materija kao i predviđanju njihove sudbine u životnoj sredini.

¹ Termin ambijentalni vazduh obuhvata vazduh troposfere dostupan opštoj populaciji izuzimajući vazduh zatvorenog prostora (Directive 2008/50/EC, 2008).

2. Naučni cilj istraživanja

Zbog velikog značaja koji *BTEX* imaju na fizičko-hemijske procese u troposferi, životnu sredinu i zdravlje ljudi osnovni cilj ove disertacije bio je da se utvrde mehanizmi na kojima se zasniva uklanjanje ovih jedinjenja iz ambijentalnog vazduha procesima mokre depozicije.

Put ka ostvarenju osnovnog cilja, generalno gledano, može da se posmatra kao dvostepeni proces. Prvi korak u ostvarivanju osnovnog cilja obuhvatio je laboratorijski eksperiment dok je drugi korak bio sprovođenje eksperimenta u životnoj sredini. Svaki od koraka ka ostvarivanju osnovnog cilja istraživanja sa sobom je nosio i niz specifičnih ciljeva.

Pre svega bilo je potrebno da se razvije pouzdan analitički sistem zasnovan na *PTR-MS* instrumentu kojim se eksperimentalno mogu odrediti koeficijenti raspodele ispitivanih jedinjenja između tečne i gasovite faze u dinamičkom sistemu u laboratorijskim uslovima, ali i izvršiti kvalitativna i kvantitativna analiza *BTEX* u uzorcima ambijentalnog vazduha i atmosferskih padavina u životnoj sredini. Nakon toga bilo je neophodno utvrditi protokole sprovođenja laboratorijskih radnji u okviru laboratorijskog eksperimenta. Karakteristični izlazni signali *PTR-MS* instrumenta odredili su još jedan specifični cilj, odabir i prilagođavanje parametarskih funkcija za obradu izlaznih signala *PTR-MS* instrumenta kako bi se precizno utvrdili početak i kraj pojedinih etapa u laboratorijskom, a kasnije i u eksperimentu u životnoj sredini.

Ostvarivanjem specifičnih ciljeva stvorili su se uslovi za sprovođenje laboratorijskog eksperimenta i određivanje koeficijenta raspodele ispitivanih jedinjenja između tečne i gasovite faze u dinamičkom sistemu u laboratorijskim uslovima, kao i utvrđivanje mehanizama značajnih za posmatrani proces. Pored toga, sprovođenjem laboratorijskog eksperimenta u kom su korišćeni ultra čista voda i laboratorijski generisane gasne smeše različitih molskih udela *BTEX* formiran je temelj daljim istraživanjima i uspostavljen okvir za eksperimente sa realnim uzorcima kiše i ambijentalnog vazduha u životnoj sredini.

Prvi specifični cilj u okviru sprovođenja eksperimenta u životnoj sredini bio je proširenje analitičkog sistema izradom kolektora za uzorkovanje kiše i sistema za uzorkovanje ambijentalnog vazduha u neposrednoj blizini kolektora kiše. Nakon probnih ispitivanja utvrđeno je da je neophodno da kolektor kiše bude konstruisan tako da se za kratak vremenski period omogući sakupljanje što veće količine uzorka kiše za analizu i na taj način što bolje iskoriste mogućnostima *PTR-MS* instrumenta za analizu uzoraka vazduha u realnom vremenu, sa aspekta poboljšanja vremenske rezolucije praćenja dinamike ispitivanih procesa tokom pojedinačnih kišnih događaja, ali i poboljšanja performansi analitičke metode. Kako na raspodelu ispitivanih jedinjenja između tečne i gasovite faze u uslovima koji su prisutni u životnoj sredini mogu uticati još i molski udeli ispitivanih jedinjenja u ambijentalnom vazduhu, meteorološki parametri, fizičko-hemijske karakteristike i sastav kiše postavljeni su odgovarajući specifični ciljevi radi prikupljanja navedenih podataka.

Vršena je i primena matematičkih modela sa ciljem da se utvrdi poreklo jedinjenja detektovanih u uzorcima kiše, kao i primena multivarijativnih metoda kako bi se ispitao značaj funkcionalne zavisnosti raspodele ispitivanih jedinjenja između ambijentalnog vazduha i kiše, sa jedne, i parametara koji imaju uticaj na ispitivani fenomen sa druge strane.

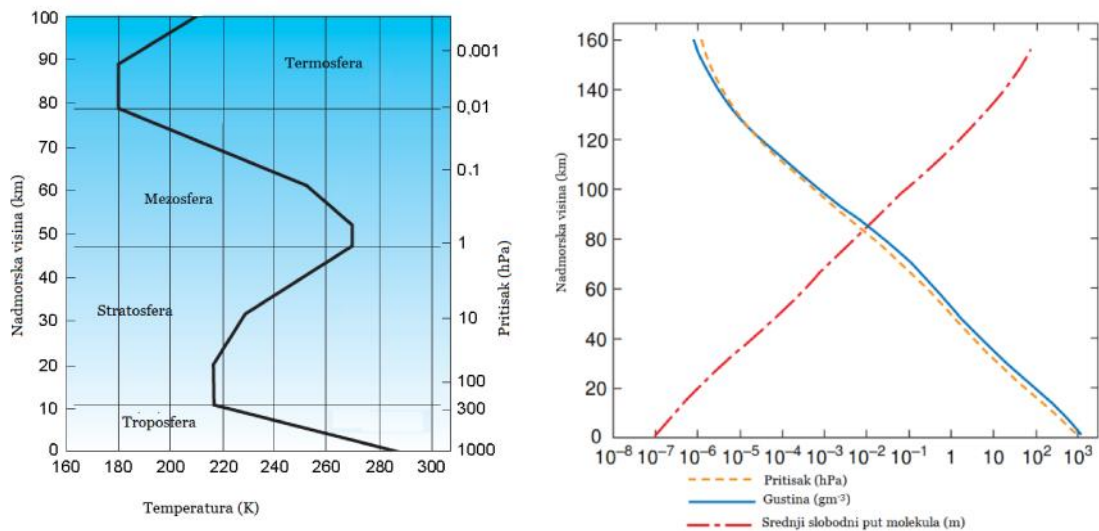
Troposfera se sa fizičko-hemijskog aspekta smatra reakcionom sredinom u kojoj se odvijaju procesi od značaja za ispitivani fenomen pa se javila potreba da se sakupe relevantne informacije koje bi ovu reakcionu sredinu bliže definisale. U skladu sa tim izvršeno je, pored merenja meteoroloških parametara, određivanje porekla vazdušnih masa koje donose kišu.

Ostvarivanje specifičnih ciljeva stvorilo je osnovu za prikupljenje podataka koji su omogućili utvrđivanje mehanizama na kojima se zasniva uklanjanje *BTEX* iz ambijentalnog vazduha mokrom depozicijom.

3. Atmosfera i atmosferske pojave

Prilikom ispitivanja fizičko-hemijskih procesa, atmosferu je potrebno posmatrati kao složenu reakcionu sredinu koja je heterogena po sastavu, gustini i temperaturi, u kojoj se neprekidno odvijaju fizički procesi, meteorološke pojave, hemijske i fotohemijske reakcije inicirane Sunčevim zračenjem u ciklusima vođenim ritmom kretanja Zemlje oko svoje ose, ali i ciklusima uslovljenim kretanjem Zemlje oko Sunca. U atmosferi je materija prisutna u sva tri agregatna stanja, a od hemijskih vrsta, koje mogu biti u osnovnom ili pobuđenom stanju, prisutni su plemeniti gasovi, neutralni molekuli, reaktivni atomi, slobodni radikali i joni (Barker et al., 1995). U ovom poglavlju opisane su opšte osobine Zemljine atmosfere i atmosferske pojave koje su značajne za ispitivani proces.

Atmosfera pre svega jeste zaštitni omotač koji štiti Zemlju od raznovrsnih smrtonosnih uticaja koji potiču iz svemira i obezbeđuje uslove za život u obliku koji danas poznajemo. Karakteristike atmosfere su takve da omogućavaju zadržavanje toplote i transfer vode u delove planete udaljene od obala mora (Campbell, 1977). Jedna od najznačajnijim karakteristikama atmosfere jeste promena temperature i pritiska, kao i gustine, sa promenom nadmorske visine (slika 1). Atmosferski pritisak pokazuje eksponencijalni pad sa porastom nadmorske visine reda veličine od oko 10^6 sa porastom visine od 100 [km] što za rezultat ima da se oko 99% mase atmosfere nalazi na visinama manjim od 40 [km] (Finlayson-Pitts i Pitts, 1986). Sa druge strane, promena temperature sa promenom visine nije jednoznačna.



Slika 1. Atmosferski slojevi i profili temperature i pritiska sa visinom (levo); promena pritiska, gustine i srednjeg slobodnog puta molekula sa porastom visine (desno) (na sonovu Wallace i Hobbs, 2006)

Na osnovu vertikalnih temperaturnih profila sačinjena je osnovna podela atmosfere na sledeće atmosferske slojeve:

troposfera, prostire se od površine Zemlje pa do visine od oko 10 do 16 [km]. Karakteriše je pad temperature sa porastom visine, na šta ukazuje i samo ime koje se sastoji od dve grčke reči, *tropo*-promena i *sphere*-sfera, koje je nadenuo francuski meteorolog *Léon Philippe Teisserenc de Bort*, 1855-1913, opisujući na taj način pre svega promenu temperature sa promenom visine (Dunlop, 2008). Troposfera sadrži oko 80% od ukupne mase atmosfere u skladu sa promenom gustine prikazanom na slici 1, desno. Troposfera se završava tropopauzom, gde se temperatura spušta do -56 [°C], koja predstavlja svojevrsnu barijeru za molekule vode. Osnovni sastav troposfere prikazan je u tabeli 1. Pored ranije pomenutih varijacija u zapreminskim udelima vodene pare, kao i varijacija čimilaca troposfere prikazanih u tabeli 1, javljaju se varijacije koncentracija i drugih vrsta usled prisustva efekta sezonalnosti, emisija sa površine Zemlje, nastajanja i nestajanja u fizičko-hemijskim procesima, kao što su CO₂, CH₄, i drugi;

stratosfera, nalazi se iznad troposfere i karakteriše je porast temperature sa visinom, do -2 [°C], pre svega zbog prisustva molekula ozona koji intenzivno apsorbuju ultraljubičasto zračenje Sunca;

mezosfera, sloj koji se prostire iznad stratosfere okarakterisan padom temperature do oko -90 [°C] usled odsustva molekula sa sposobnošću apsorpcije zraka iz ultraljubičastog dela spektra elektromagnetnog zračenja;

termosfera, proteže se od mezosfere do ivice atmosfere. Karakterišu je mala gustina i visoke temperature, do oko 1200 [°C], koje se javljaju kao posledica apsorpcije visoko energetskog elektromagnetnog zračenja talasnih dužina kraćih od 200 [nm] (Wallace i Hobbs, 2006);

Tabela 1. Udeo gasova prisutnih u suvom troposferskom vazduhu na pritisku od 1 bar (Wallace i Hobbs, 2006)

| Hemijska vrsta | Hemijska formula | Zapreminski udeo u atmosferi | Vreme života |
|----------------------------|-------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Azot | N ₂ | 78,084 % | 1,6x10 ⁷ godina |
| Kiseonik | O ₂ | 20,946 % | 3000-4000 godina |
| Argon | Ar | 0,934 % | - |
| Ugljen-dioksid | CO ₂ | 349 ppmV ^(a) | 3-4 godine |
| Neon | Ne | 18,18 ppmV | - |
| Helijum | He | 5,24 ppmV | - |
| Metan | CH ₄ | 1,27 ppmV | 9 godina |
| Vodonik | H ₂ | 0,56 ppmV | ~ 2 godine |
| Azot suboksid | N ₂ O | 0,31 ppmV | 150 godina |
| Ugljen-monoksid | CO | 400-200 ppbV ^(b) | ~60 dana |
| Ozon | O ₃ | 10-100 ppbV | nekoliko dana - nekoliko nedelja |
| Nemetanski ugljovodonici | - | 5-20 ppbV | promenljivo |
| Halogenovani ugljovodonici | - | 3,8 ppbV | promenljivo |
| Vodonok peroksid | H ₂ O ₂ | 0,1-10 ppbV | 1 dan |
| formaldehid | HCHO | 0,1-1 ppbV | ~1,5 sati |
| Ukupni oksidi azota | NO _y | 10 pptV ^(c) -1 ppmV | promenljivo |
| Amonijak | NH ₃ | 10 pptV-1 ppbV | 2-10 dana |
| Sumpor dioksid | SO ₂ | 10 pptV-1 ppbV | nekoliko dana |
| Dimetil sulfid | DMS | 10-100 pptV | 0,7 dana |
| Vodonok sulfid | H ₂ S | 5-500 pptV | 1-5 dana |
| Ugljen-disulfid | CS ₂ | 1-300 pptV | ~120 sati |
| Hidroksilni radikal | OH | 0-0,4 pptV | ~1 sekund |
| Hidroperoksi radikal | HO ₂ | 0-5 pptV | - |

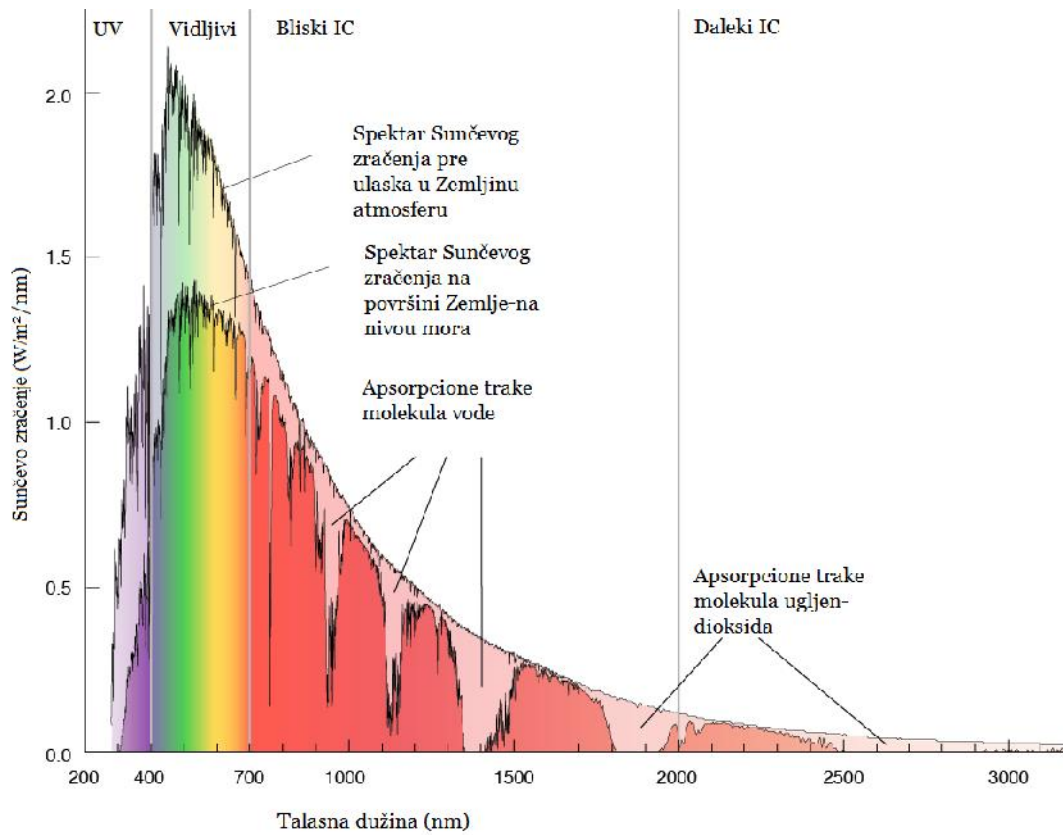
a: ppmV - zapreminski udeo komponente u smeši gasova (*parts per million by volume*) i označava milioniti deo zapremine smeše.

b: ppbV - zapreminski udeo komponente u smeši gasova (*parts per billion by volume*) i označava milijarditi deo zapremine smeše.

c: pptV - zapreminski udeo komponente u smeši gasova (*parts per trillion by volume*) i označava bilioniti deo zapremine smeše.

Sunčevo zračenje ima dominantni uticaj na procese u atmosferi. Pored toga što inicira fotohemijske reakcije, ključni je faktor u održavanju toplotnog balansa, procesa transfera energije i regulisanju vremenskih prilika i klimatskih procesa na Zemlji. Pojave atmosferskih padavina, pre svega, ali i vetra, koji su od posebnog značaja za ispitivanje uklanjanja *BTEX* iz atmosfere mokrom depozicijom, posledica su upravo procesa preraspodele Sunčeve energije, kretanja vazdušnih masa, isparavanja i kondenzacije vode (Manahan, 2000).

Na putu do površine Zemlje Sunčevi zraci prvo nailaze na termosferu gde molekuli i atomi kiseonika i azota apsorbuju zrake talasnih dužina manjih od 200 [nm] (Brasseur i Solomon, 2005). U mezosferi ne dolazi do značajnih interakcija između njenih konstituenata i Sunčevog zračenja. Sunčevo zračenje put nastavlja kroz ozonom bogatu stratosferu, čija se apsorpciona traka nalazi na oko 255 [nm] i zaustavlja zračenje talasnih dužina manjih od 290 [nm], na taj način štiteći biljni i životinjski svet na površini Zemlje od štetnog dejstva zraka iz ultraljubičastog dela elektromagnetnog spektra zračenja (Finlayson-Pitts i Pitts, 1986). Slika 2 prikazuje spektar Sunčevog zračenja na gornjoj ivici atmosfere i deo spektra koji dospeva na površinu Zemlje. Značajno je istaći i to da je Sunčevo zračenje iz ultraljubičastog dela elektromagnetnog spektra zračenja koje dospeva do troposfere glavni inicijator brojnih fotohemijskih reakcija u kojima nastaju i nestaju veoma značajne hemijske vrste za mnoge druge fizičko-hemijske reakcije od esencijalnog značaja za hemiju troposfere uopšte među kojima su i O_3 , $OH\cdot$ i $NO_3\cdot$, značajni za sudbinu *BTEX* u troposferi (Atkinson, 2000).



Slika 2. Spektri Sunčevog zračenja na ivici atmosfere i na površini Zemlje-na nivou mora (na osnovu Visionlearning, 2017)

4. Teorijski deo

U ovom poglavlju predstavljene su osnovne fizičke i hemijske karakteristike *BTEX*. Prikazane su i najznačajnije reakcije ispitivanih jedinjenja u atmosferi, Henrijev zakon kao osnovni zakon kojim se opisuje raspodela između tečne i gasovite faze, kao i pojava adsorpcije na granici faza koja ima značajan uticaj na ispitivani fenomen.

VOC pri standardnim uslovima (pritisak 101,3 [kPa]) imaju dovoljno visok napon pare da značajno isparavaju (tačka ključanja $<250[^\circ\text{C}]$) i odlaze u atmosferu (Koppmann, 2007). *BTEX* grupa jedinjenja se izdvaja unutar *VOC* jer se njihova koncentracija u atmosferi može smatrati indikatorom zagađenja antropogenog porekla uzevši u obzir da u urbanim sredinama ne postoje prirodni izvori ovih jedinjenja dok je većina antropogenih aktivnosti koje karakteriše emisija zagađujućih materija u atmosferu praćena emisijom i najmanje jednog od jedinjenja iz ove grupe (Borgie et al., 2014). Sledi detaljan prikaz opštih osobina svakog od jedinjenja iz grupe *BTEX*, njihovih izvora, uticaj na ljudsko zdravlje i karakteristične reakcije u atmosferi.

4.1 Opšte fizičko-hemijske osobine ispitivanih jedinjenja

4.1.1 Benzen

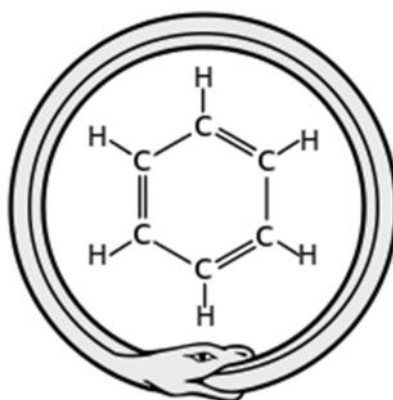
Benzen je najjednostavniji aromatični ugljovodonik. Molekul benzena je rodonačelnik svih aromatičnih jedinjenja koja sadrže jedan ili više benzenovih prstenova, i njegovom supstitucijom nastaju složeniji monociklični i policiklični aromatični ugljovodonici.

Benzen je molekul koji se prirodno javlja kao sastojak sirove nafte. Prvi ga je izolovao Majkl Faradej 1825. godine kao nusproizvod pri proizvodnji goriva iz ribljeg ulja, slika 3 (Newell, 1926).



Slika 3. Uzorak benzena koji je izolovao Majkl Faradej danas se nalazi u *Royal Institution, London* (Martin i Scott, 2015)

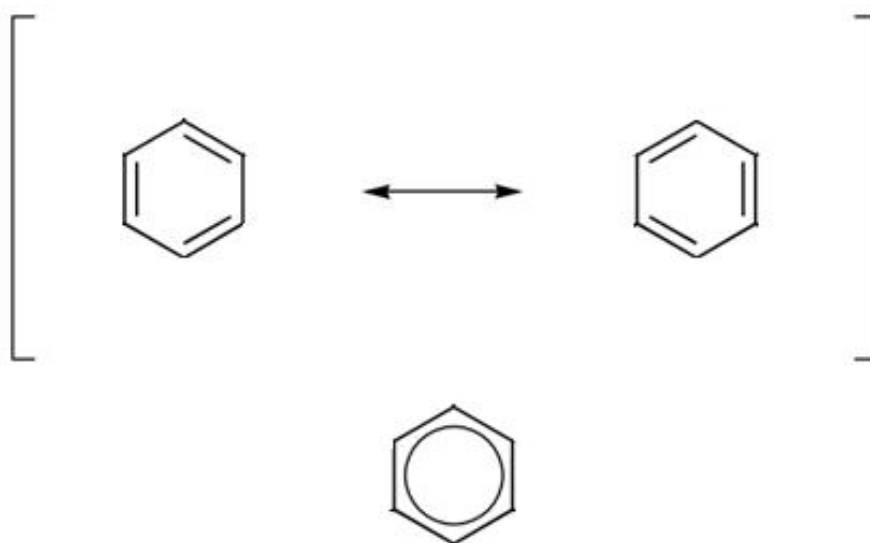
Od tog otkrića prošlo je više od jednog veka do eksperimentalne potvrde jedinstvene strukture benzena. Najpre je Jozef Lošmit 1862. godine pretpostavio neku vrstu ciklične strukture molekula benzena, da bi Fridrih Kekule 1865. godine objavio da je molekul benzena prstenasta struktura u kojoj se smenjuju jednostruke i dvostruke veze (Kekule', 1865; Martin i Scott, 2015). Dakako, ostaje nerazjašnjeno da li je, kako neki tvrde, Kekule do ideje o strukturi molekula benzena došao zadremavši u londonskom autobusu kada mu se u snu prikazala zmija koja guta svoj rep, slika 4, što ga je kasnije nagnalo da predloži već pomenutu strukturu, ili je do ovog zaključka došao nekim drugim putem.



Slika 4. Vizija molekula benzena, Fridrih Kekule

Bilo kako bilo, strukturu molekula benzena kao pravilnog planarnog šestougla nedvosmisleno je utvrdila *Kathleen Lonsdale* 1929. godine tehnikom rendgenske

kristalografije (Martin i Scott, 2015). Međutim, ovo otkriće stvorilo je probleme vezane za strukturu koju je predložio Kekule, a koja je podrazumevala da benzen postoji u dva oblika koji su u dinamičkoj ravnoteži (slika 5, gore) jer su dvostruke veze kraće od jednostrukih pa bi bilo nemoguće da su veze raspoređene naizmenično a da i dalje opstane forma pravilnog planarnog šestougla. Već 1931. godine Linus Pauling je koristeći principe kvantne fizike pretpostavio da benzen karakteriše delokalizovana π -veza koja ovu strukturu čini stabilnom, čime je konačno dobijena struktura molekula benzena (Pauling i Wheland, 1933). Da bi se ilustrovala delokalizacija π -veza molekul benzena se prikazuje i kao šestougao sa upisanom kružnicom koja simbolizuje jednakost svih veza između ugljenikovih atoma u molekulu (slika 5, dole).



Slika 5. Kekuleova struktura molekula benzena (gore) i prikaz molekula benzena sa delokalizovanom π -vezom (dole)

Može se reći da je otkrivanje molekula benzena, a zatim i utvrđivanje njegove strukture bio jedan od najznačajnijih događaja u organskoj hemiji, ali i u civilizaciji današnjice uopšte, posmatrano sa industrijskog aspekta, uzevši u obzir primenu benzena i na njemu zasnovanih jedinjenja u biohemiji, farmaciji, medicini, industriji plastike, naftnoj industriji i na mnogim drugim poljima. Značaj molekula benzena ogleda se u tome da se i danas korišćenjem savremenih tehnologija ispituju njegove karakteristike i otkrivaju nove osobine (Cock et al. 2015; Zeng et al. 2015; Papadakis i Ottosson 2015; Miyoshi et al. 2015; Feixas et al. 2015; Perez i Martin 2015).

Benzen je bistra bezbojna tečnost karakterističnog slatkastog mirisa, isparljiv je i zapaljiv. Benzen je nepolaran, relativno rastvorljiv u vodi i mešljiv sa polarnim organskim rastvaračima kao što su hloroform, ugljen-tetrahlorid i ugljen-disulfid (ATSDR, 2007a). Osnovne fizičke i hemijske osobine benzena prikazane su u tabeli 2.

Tabela 2. Osnovne fizičke i hemijske osobine benzena

| | |
|---|------------------------------------|
| Molarna masa [g mol ⁻¹] | 78,11 (O'Neil, 2013) |
| Tačka topljenja [°C] | 5,558 (Haynes, 2013) |
| Tačka ključanja [°C] | 80,08 (Haynes, 2013) |
| Gustina na 20°C [g mL ⁻¹] | 0,8756 (Haynes, 2013) |
| Rastvorljivost u vodi na 25°C [mg l ⁻¹] | 1790 (Haynes, 2013) |
| logaritam koeficijenta raspodele između oktanola i vode ($\log K_{OW}$) | 2,13 (Hansch, 1995) |
| napon pare na 25 ° C [mm Hg] | 94.8 (Haynes, 2013) |
| Henrijeva konstanta na 25 °C [mol atm ⁻¹] | 0,21 (Dewulf et al., 1995) |
| Jonizacioni potencijal [eV] | 9,24 (Industrial Scientific, 2014) |
| van-der Waals-ova površina [Å ²] | 88 (ASD, 2014) |
| standardna molarna entalpija rastvaranja [kJ mol ⁻¹] | 30,3 (Schwarzenbach et. al, 2003) |

Benzen spada u grupu 1 kancerogenih materija prema klasifikaciji Međunarodne agencije za istraživanje raka (*International Agency for Research on Cancer - IARC*) koja je deo Svetske zdravstvene organizacije (WHO, 1993).

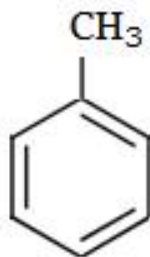
Predviđa se da će u 2017. godini u Svetu biti proizvedeno 50,95 miliona tona benzena (MRC, 2016). Podatak o količinama benzena koji se proizvede na godišnjem nivou sam po sebi ukazuje na njegovu rasprostranjenu upotrebu u savremenoj industriji. Benzen se kroz istoriju primenjivao u različite svrhe. Početkom XX veka korišćen je kao losion posle brijanja da bi dvadesetih godina prošlog veka počeo da se masovno koristi u industriji kao rastvarač. Danas, benzen se uglavnom koristi kao reagens pri sintezi brojnih drugih jedinjenja. Kao sirovina za dobijanje benzena u industrijske svrhe koriste se ugalj i naftni derivati, kao i toluen. U Sjedinjenim Američkim Državama više od 98% benzena dobija se iz naftne i petrohemijske industrije (ATSDR, 2015). Benzen se najviše koristi za proizvodnju etilbenzena (55%), kumena (24%), cikloheksana (12%) i nitrobenzena (5%) (ATSDR, 2007a). Nakon što je zabranjeno da se tetraetil olovo dodaje kao aditiv u motorni benzin, i zakonom je propisano da se moraju proizvoditi bezolovni motorni benzini, umesto jedinjenja olova kao aditiv koji ublažava detonacije pri

eksploziji benzina u motorima sa unutrašnjim sagorevanjem dodavan je benzen u smeši sa drugim aromatičnim jedinjenjima iz grupe jedinjenja *BTEX*. Istovremeno se dodavanjem *BTEX* jedinjenja i povećava oktanski broj motornih benzina. Dakle, pored toga što se u bezolovnom motornom benzinu nalazi kao prirodni sastojak sirove nafte, benzen nastaje i u samom procesu rafinacije nafte, ali se i dodaje kao aditiv. Zbog negativnog uticaja na zdravlje, korišćenje benzena kao aditiva bezolovnim motornim benzinima je u Sjedinjenim Američkim Državama i Evropskoj Uniji ograničeno na zapreminski udeo od 1%, pre svega zbog činjenice da nije bilo moguće efikasno ukloniti benzen iz izduvnih gasova motornih vozila (Verma i des Tombe, 2002).

Izvori benzena mogu biti prirodnog i antropogenog porekla. Najznačajniji prirodni izvori su šumski požari i emisije pojedinih biljaka (Brief et al., 1980; Graedel, 1978). Antropogeni izvori benzena su petrohemijska industrija, prerada, transport i točenje motornih benzina, hemijska industrija pa i duvanski dim, dok je najveći pojedinačni emiter industrijski proces koksovanja (ATSDR, 2007a; Edgerton i Shah 1992). Benzen u atmosferu može da dospe i isparavanjem sa zagađenih površina vode ili tla. Kada se nađe u atmosferi benzen stupa u reakcije sa drugim jedinjenjima ili se mokrom depozicijom spira nazad na površinu Zemlje. Reakcija sa $OH\cdot$ koje su najznačajniji način uklanjanja benzena iz atmosfere (Atkinson, 2000) detaljno će biti predstavljena kasnije u ovom poglavlju.

4.1.2 Toluen

Toluen je bistra, zapaljiva tečnost karakterističnog mirisa. Toluen je mono-supstituisani derivat benzena kod kojeg je jedan atom vodonika zamenjen (supstituisan) CH_3 grupom (slika 6).



Slika 6. molekul toluena

Toluen je nepolaran, relativno rastvorljiv u vodi i mešljiv sa alkoholom, hloroformom, acetonom, i ugljen-disulfidom (ATSDR, 2015). Osnovne fizičke i hemijske osobine toluena prikazane su u tabeli 3.

Tabela 3. Osnovne fizičke i hemijske osobine toluena

| | |
|--|------------------------------------|
| Molarna masa [g mol ⁻¹] | 92,139 (Haynes, 2013) |
| Tačka topljenja [°C] | -94,9 (Haynes, 2013) |
| Tačka ključanja [°C] | 110,6 (Haynes, 2013) |
| Gustina na 20°C [g mL ⁻¹] | 0,8623 (Haynes, 2013) |
| Rastvorljivost u vodi na 25°C [mg l ⁻¹] | 526 (Yalkowsky et al., 2010) |
| logaritam koeficijenta raspodele između oktanola i vode (<i>logK_{ow}</i>) | 2,73 (Hansch, 1995) |
| napon pare na 25 ° C [mm Hg] | 28,4 (Haynes, 2013) |
| Henrijeva konstanta na 25 °C [mol atm ⁻¹] | 0,18 (Dewulf et al., 1995) |
| Jonizacioni potencijal [eV] | 8,82 (Industrial Scientific, 2014) |
| van-der Waals-ova površina [Å ²] | 104 (ASD, 2014) |
| standardna molarna entalpija rastvaranja [kJ mol ⁻¹] | 33,8 (Schwarzenbach et. al, 2003) |

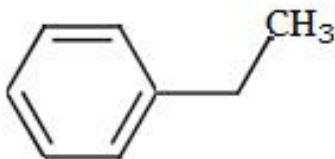
Toluen spada u grupu 3 kancerogenih materija prema klasifikaciji IARC (WHO, 1986). Toluen se koristi kao rastvarač, za proizvodnju različitih boja i lakova, za proizvodnju gume, štavljenje kože, u proizvodnji najlona i različitih hemikalija. Kao i benzen, ima primenu i kao aditiv bezolovnim motornim benzinima. Oko 20% ukupno proizvedenog toluena se koristi i za proizvodnju ksilena (ATSDR, 2015).

Toluen se proizvodi u procesu krakovanja sirove nafte, ali i putem reakcije alkilovanja benzena metanolom (HSDB, 2017a).

Toluen može imati prirodno i antropogeno poreklo. Prirodni izvori toluena su vulkanske erupcije, šumski požari i sirova nafta. Antropogeni izvori toluena su procesi u kojima se najviše koristi. Toluen je ili emitovan direktno u atmosferu ili isparava sa površina na koje su naneti proizvodi koji sadrže ovo jedinjenje. Dakle, izvori toluena su procesi u kojima se koriste boje i rastvarači, kao i ostali industrijski procesi koji obuhvataju upotrebu toluena ili proizvoda u kojima se on nalazi. Najznačajniji antropogeni izvor toluena je upotreba bezolovnog motornog benzina kao goriva, ali i njegova proizvodnja, skladištenje i manipulisanje njime (ECHA, 2003).

4.1.3 Etilbenzen

Etilbenzen je bistra bezbojna tečnost karakterističnog slatkastog mirisa, sličnog mirisu benzina, isparljiv je i zapaljiv. Etilbenzen je mono-supstituisani derivat benzena kod kojeg je jedan atom vodonika zamenjen (supstituisan) CH_2CH_3 grupom (slika 7).



Slika 7. Molekul etilbenzena

Etilbenzen je nepolaran, relativno rastvorljiv u vodi i mešljiv sa polarnim organskim rastvaračima kao što su hloroform, ugljen-tetrahlorid i ugljen-disulfid (ATSDR, 2010). Osnovne fizičke i hemijske osobine etilbenzena prikazane su u tabeli 4.

Tabela 4. Osnovne fizičke i hemijske osobine etilbenzena

| | |
|--|------------------------------------|
| Molarna masa [g mol ⁻¹] | 106,165 (Haynes, 2013) |
| Tačka topljenja [°C] | - 94,95 (Haynes, 2013) |
| Tačka ključanja [°C] | 136,2 (Haynes, 2013) |
| Gustina na 20°C [g mL ⁻¹] | 0,8626 (Haynes, 2013) |
| Rastvorljivost u vodi na 25°C [mg l ⁻¹] | 170 (Yalkowsky et al., 2010) |
| logaritam koeficijenta raspodele između oktanola i vode (<i>logK_{ow}</i>) | 3,15 (Hansch, 1995) |
| napon pare na 25 ° C [mm Hg] | 9,6 (Daubert et al., 1996) |
| Henrijeva konstanta na 25 °C [mol atm ⁻¹] | 0,18 (Dewulf et al., 1995) |
| Jonizacioni potencijal [eV] | 8,76 (Industrial Scientific, 2014) |
| van-der Waals-ova površina [Å ²] | 116 (ASD, 2014) |
| standardna molarna entalpija rastvaranja [kJ mol ⁻¹] | 35,6 (Schwarzenbach et. a, 2003) |

Etilbenzen spada u grupu 2B kancerogenih materija prema klasifikaciji IARC (WHO, 1996).

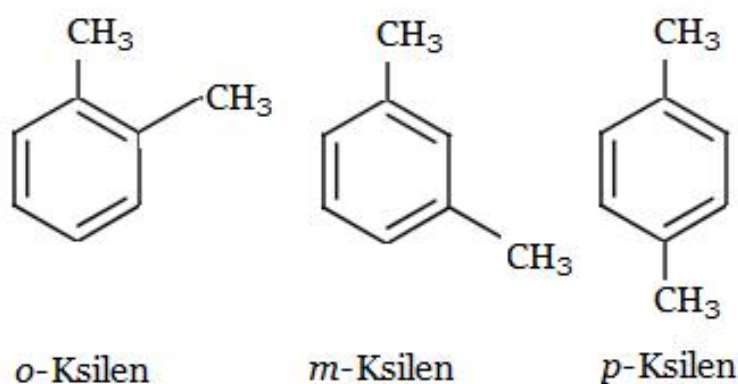
Više od 99% etilbenzena dobija se putem alkilovanja benzena etilenom (Welch et al., 2005). Skoro celokupna količina proizvedenog etilbenzena, više od 99%, upotrebi se za

proizvodnju striena, dok se ostatak koristi kao rastvarač u proizvodnji asfalta i hemijskoj industriji (ATSDR, 2010)

Prirodni izvori etilbenzena su sagorevanje biomase i isparavanje iz sirove nafte (HSDB, 2017b). Etilbenzen u atmosferu dospeva mahom iz antropogenih izvora i to uglavnom tokom njegove proizvodnje i manipulisanja proizvodom kao i tokom proizvodnje stirena. Ovo je značajan podatak ako se u obzir uzme činjenica da je etilbenzen među 50 hemikalija koje se najviše proizvode u Sjedinjenim Američkim Državama. Ostali izvori etilbenzena mogu biti i proces prerade sirove nafte, prevoz i postavljanje asfalta i emisije iz saobraćaja (ATSDR, 2010, Kitto et al. 1997).

4.1.4 Ksileni

Ksileni je zajedničko ime za grupu izomera dimetilbenzena, koju čine *orto-* (*o-*) , *meta-* (*m-*) , i *para-* (*p-*) ksilen, koji se među sobom razlikuju po položaju metil grupa na benzenovom prstenu (slika 8). Ksileni su *di*-supstituisani derivati benzena kod kojih su dva atoma vodonika zamenjeni (supstituisani) CH₃ grupama.



Slika 8. Molekuli *orto-*, *meta-* i *para-*ksilena

Smeša izomera, kao i čiste supstance, je nepolarna, zapaljiva bezbojna tečnost slatkastog mirisa. Mešljivi su sa apsolutnim alkoholom, etrom i mnogim drugim organskim rastvaračima (O'Neil, 2013). Osnovne fizičke i hemijske osobine ksilena prikazane su u tabeli 5, iz koje se može videti da se neke od osobina razlikuju među izomerima. Kada se govori o smeši sva tri izomera ksilena pojedine fizičke, odnosno hemijske osobine

zavisiće od sastava same smeše sa aspekta udela pojedinih izomera ksilena (ATSDR, 2007b).

Tabela 5. Osnovne fizičke i hemijske osobine ksilena

| | <i>o</i> -ksilen | <i>m</i> -ksilen | <i>p</i> -ksilen |
|--|-------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| Molarna masa [g mol ⁻¹] | 106,165 (Haynes, 2014) | | |
| Tačka topljenja [°C] | -25,16 | -47,85 | 13,3 |
| | (Haynes, 2014) | | |
| Tačka ključanja [°C] | 144,5 | 139,1 | 138,4 |
| | (Haynes, 2014) | | |
| Gustina na 20°C [g mL ⁻¹] | 0,8801 (O'Neil, 2013) | 0,8698 (Haynes, 2014) | 0,86104 (O'Neil, 2013) |
| Rastvorljivost u vodi na 25°C [mg l ⁻¹] | 180 | 160 | 165 |
| | (Yalkowsky et al., 2010) | | |
| logaritam koeficijenta raspodele između oktanola i vode (<i>logK_{OW}</i>) | 3,12 | 3,20 | 3,15 |
| | (Hansch, 1995) | | |
| napon pare na 25 °C [mm Hg] | 6,65 | 8,29 | 8,84 |
| | (Daubert et al., 1996) | | |
| Henrijeva konstanta na 25 °C [mol atm ⁻¹] | 0,25 | 0,16 | 0,18 |
| | (Dewulf et al., 1995) | | |
| Jonizacioni potencijal [eV] | 8,56 | 8,46 | 8,56 |
| | (Industrial Scientific, 2014) | | |
| van-der Waals-ova površina [Å ²] | 122 | 120 | 119 |
| | (ASD, 2014) | | |
| standardna molarna entalpija rastvaranja [kJ mol ⁻¹] | 35,2 | 33,5 | 37,2 |
| | (Schwarzenbach et. al, 2003) | | |

Izomeri ksilena spadaju u grupu 3 kancerogenih materija prema klasifikaciji IARC (WHO, 1997).

Sastav smeše izomera ksilena određen je načinom proizvodnje. Danas najčešće primenjivan proces proizvodnje smeše ksilena jeste katalitičkim procesuiranjem nafte (*catalytic reformat of petroleum*) pri čemu nastaje smeša koja sadrži oko 44% *m*-ksilena, 20% *o*-ksilena i 20% *p*-ksilena, kao i 15% etilbenzena (ATSDR, 2007b). Pojedini izomeri se dobijaju iz smeše ksilena.

o-Ksilen ima najvišu tačku ključanja i iz inicijalne smeše se izdvaja destilacijom kao poslednja frakcija (HSDB, 2017c).

m-Ksilen danas se proizvodi prema patentu *Mitsubishi Gas-Chemical Company*, koji se bazira na njegovom visokom afinitetu prema reakciji kompleksiranja sa tetra-fluoro-

hidrogen-boratom (HF-BF_3) u poređenju sa drugim C_8 aromatima prisutnim u inicijalnoj smeši. Nakon razdvajanja nadgrađeni kompleks se termalno razlaže (Cannella, 2007).

p-Ksilen ima najvišu tačku mržnjenja tako da se hlađenjem inicijalne smeše prvi kristalizuje nakon čega se izdvaja filtracijom ili centrifugiranjem. Ovaj izomer moguće je dobiti i specifičnom adsorpcijom na molekulskim sitima, što je danas najzastupljeniji proces proizvodnje u Svetu (Cannella, 2007).

Ksileni su među 30 hemikalija koje se najviše proizvode u Sjedinjenim Američkim Državama. Oko 70% smeše ksilena se koristi za proizvodnju etilbenzena i pojedinačnih izomera ksilena (ATSDR, 2007b). Smeša ksilena se može koristiti i kao rastvarač, ali i kao aditiv bezolovnom motornom benzinu u kom je zastupljen u rasponu od 10 do 22% (HSDB, 2017c). Nakon razdvajanja pojedinačni izomeri ksilena se koriste kao reagensi u hemijskoj industriji, u industriji boja i kao insekticidi. Najznačajniju primenu ima *p*-ksilen koji se koristi kao sirovina u industriji sintetičkih vlakana, filmova i različitih sintetičkih smola (Cannella, 2007).

Prirodni izvori izomera ksilena su šumski požari kao i emisije iz određenih biljaka. Antropogene emisije ksilena potiču od procesa u kojima se oni proizvode i koriste, rafinerija nafte i petrohemijske industrije, kao i emisije iz saobraćaja, sagorevanja biomase i upotrebe ksilena kao rastvarača (ATSDR, 2007b).

4.2 Procesi uklanjanja BTEX jedinjenja iz atmosfere-hemijske reakcije i mokra depozicija

BTEX iz atmosfere mogu biti uklonjeni hemijskim reakcijama i procesima suve i mokre depozicije (Okochi et al., 2004). Sa druge strane, jedinjenja iz grupe *BTEX* ne apsorbuju zračenje elektromagnetnog spektra talasnih dužina većih od 290 [nm] tako da nije moguće direktno fotolitičko razlaganje apsorpcijom Sunčevog zračenja koje dopire do nižih slojeva troposfere (Peng et al., 2008). U nastavku ovog poglavlja biće prikazane najznačajnije reakcije *BTEX* koje za rezultat imaju uklanjanje ovih jedinjenja iz atmosfere. Biće predstavljen i Henrijev zakon kao fundamentalni zakon kojim se opisuje raspodela hemijskih vrsta između gasovite i tečne faze, kao i pojava adsorpcije na

granici faza, tečne i gasovite, koja ima značajnu ulogu u procesima mokre depozicije. Procesi suve depozicije neće biti detaljnije razmatrani.

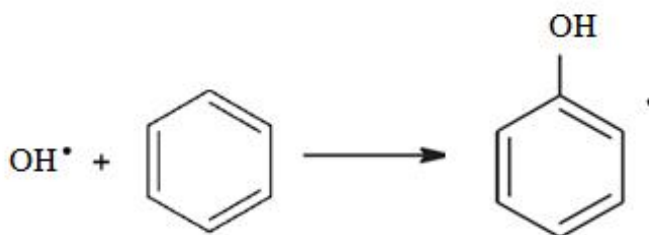
4.2.1 Hemijske reakcije BTEX u troposferi

Kada se nađu u troposferi BTEX reaguju pre svega sa $OH\cdot$, O_3 i $NO_3\cdot$, pri čemu je reakcija sa $OH\cdot$ dominantan proces uklanjanja ove grupe jedinjenja iz troposfere (Atkinson, 1990, 2000). Reakcija posmatranih jedinjenja sa $OH\cdot$ se može odvijati uklanjanjem vodonikovog atoma iz neke od supstituisanih grupa, sem kod benzena, ili ugradnjom samog $OH\cdot$ u aromatični prsten. Drugi mehanizam je dominantan kada se posmatraju reakcije BTEX sa $OH\cdot$ (Atkinson, 1990). U tabeli 6 prikazana su očekivana vremena polu-života ispitivanih jedinjenja u troposferi, u svetlu reakcije sa $OH\cdot$.

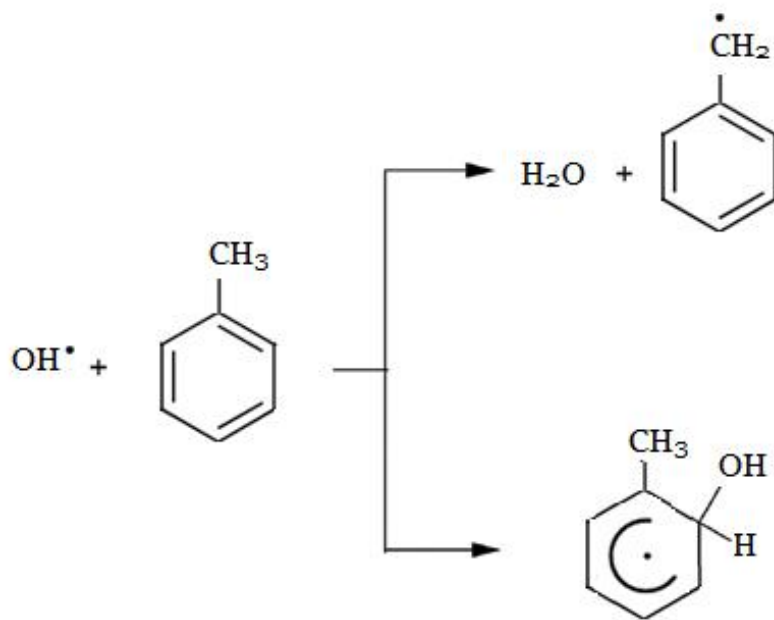
Tabela 6. Vremena poluživota izračunatih na bazi reakcije sa ($OH\cdot$) (Atkinson i Aray, 2003)

| Jedinjenje | Procenjeno vreme polu-života usled reakcije sa $OH\cdot$ | konstanta brzine hemijske reakcije na 25 [°C] |
|------------|--|--|
| benzen | 13 dana | $1,23 \times 10^{-12}$ [$\text{cm}^3 \text{molekul}^{-1} \text{s}^{-1}$] |
| toluen | 2 dana | $5,93 \times 10^{-12}$ [$\text{cm}^3 \text{molekul}^{-1} \text{s}^{-1}$] |
| etilbenzen | 2,3 dana | $7,0 \times 10^{-12}$ [$\text{cm}^3 \text{molekul}^{-1} \text{s}^{-1}$] |
| o-ksilen | 1,2 dana | $1,36 \times 10^{-12}$ [$\text{cm}^3 \text{molekul}^{-1} \text{s}^{-1}$] |
| m-ksilen | 17 sati | $2,31 \times 10^{-12}$ [$\text{cm}^3 \text{molekul}^{-1} \text{s}^{-1}$] |
| p-ksilen | 26 sati | $1,43 \times 10^{-12}$ [$\text{cm}^3 \text{molekul}^{-1} \text{s}^{-1}$] |

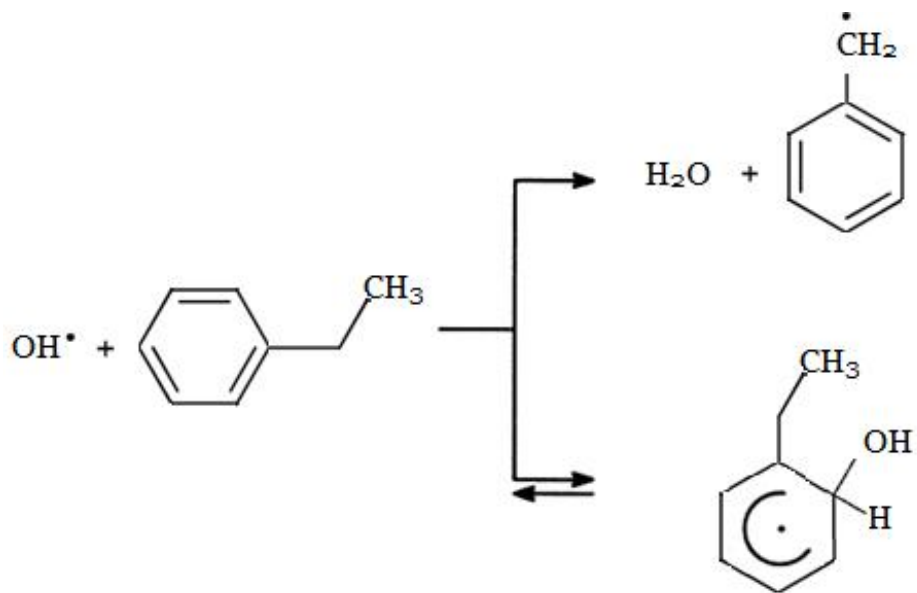
U skladu sa fizičko-hemijskim osobinama nastalih jedinjenja i uslovima koji vladaju u troposferi prilikom njihovog nastanka produkti reakcije BTEX sa $OH\cdot$ različitim putevima nastavljaju svoje postojanje u troposferi. Na slikama od 9 do 12 prikazane su reakcije BTEX sa $OH\cdot$.



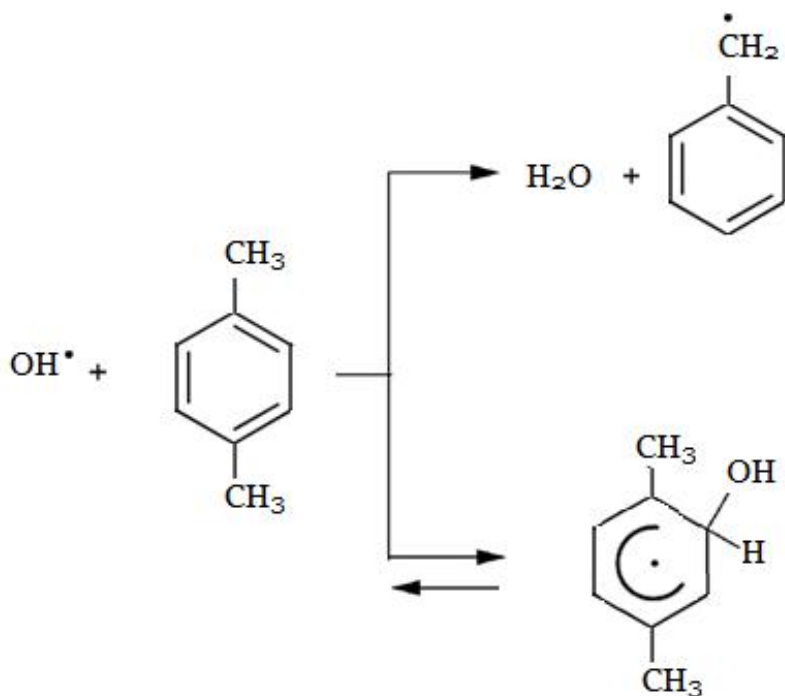
Slika 9. Reakcija benzena sa $OH\cdot$ (na osnovu Atkinson, 1990)



Slika 10. Reakcija toluena sa OH^\bullet (Ziemann i Atkinson, 2012)



Slika 11. Reakcija etilbenzena sa (OH^\bullet) (na osnovu Atkinson, 1990)



Slika 12. Reakcija p-Ksilenasa (OH^\bullet) (Atkinson, 2000)

4.2.2 Henrijev zakon

Rastvorljivost gasova u tečnostima zavisi od prirode učesnika u procesu rastvaranja, ali i od uslova u kojima se ono odigrava, tačnije pritiska i temperature. Sam proces rastvaranja opisuje se pomoću Bunzenovog apsorpcionog koeficijenta (α) i Ostvaldovog koeficijenta rastvorljivosti (β) (Glestone, 1967). Bunzenov apsorpcioni koeficijent definisan je kao

$$\alpha = \frac{v_0}{VP} \quad (1)$$

gde je V zapremina rastvarača, P pritisak gasa [bar] a v_0 rastvorena zapremina gasa pri standardnim uslovima ($T_0 = 273,15$ [K], $P_0 = 1$ [bar]). Sa druge strane, Ostvaldov koeficijent rastvorljivosti opisuje rastvaranje gasova u tečnosti pri eksperimentalnoj temperaturi, T , i pritisku, P , i dat je kao:

$$\beta = \frac{v}{V} = \frac{Tv_0\alpha P}{T_0Pv_0} = \alpha \frac{T}{T_0} \quad (2)$$

gde je v stvarna zapremina gasa u posmatranim uslovima definisana kao

$$v = \frac{Tv_0}{T_0P} \quad (3)$$

Uticaj temperature na proces rastvaranja gasova u tečnostima posledica je Le Šateljjeovog principa po kojem se pri rastvaranju gasova u tečnosti oslobađa energija, što znači da porast temperature uzrokuje smanjenje rastvorljivosti gasova što se kvantitativno može izraziti jednačinom:

$$\frac{d \ln C_M}{dT} = \frac{\Delta H_{ras,m}}{RT^2} \quad (4)$$

gde je C_M molarna koncentracija gasa u tečnoj fazi, dok je $\Delta H_{ras,m}$ diferencijalna toplota rastvaranje jednog mola gasa na temperaturi T (Gleston, 1967; Holclajtner - Antunović, 2000). Uz pretpostavku da je $\Delta H_{ras,m}$ nezavisno od temperature i činjenicu da je C_M srazmerno α , integraljenjem jednačine (4) dobija se α u funkciji od T :

$$\ln \frac{\alpha_2}{\alpha_1} = - \frac{\Delta H_{ras,m}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (5)$$

Jednačine (4) i (5) su ekvivalentne van't Hofovoj jednačini.

Uticaj pritiska na proces rastvaranja gasova u tečnostima kvantitativno je opisan Henrijevim zakonom koji je na osnovu kinetičkih razmatranja zaključio da: *masa gasa rastvorena u datoj zapremini rastvarača srazmerna je pritisku gasa sa kojim je gas u ravnoteži* (Gleston, 1967). Ova tvrdnja se može predstaviti i jednačinom:

$$m = kP \quad (6)$$

gde je k konstanta karakteristična za posmatrani par gas/rastvarač, zavisi od temperature i njena vrednost varira u zavisnosti od jedinica u kojima se izražava. U slučaju rastvaranja većeg broja gasova istovremeno u istom rastvaraču Henrijev zakon važi za svaki gas nezavisno i masa gasa srazmerna je njegovom parcijalnom pritisku. Henrijev zakon može da se posmatra i kao poseban slučaj opšteg zakona raspodele, ali i Raulovog zakona. Jednačina (6) može da se napiše i kao:

$$\frac{m}{P} = \frac{\text{koncentracija gasa u tečnoj fazi}}{\text{koncentracija gasa u gasnoj fazi}} = \text{const} \quad (7)$$

jer je masa gasa m rastvorena u jedinici zapremine rastvarača srazmerna sa C_M , uzimajući da je promena V pri rastvaranju gasa zanemarljiva, a kako je pritisak gasa srazmeran određenom broju molova gasa u zapremini koju on zauzima, tj. C_M , za datu temperaturu i kombinaciju gas/rastvarač, što predstavlja oblik opšteg zakona raspodele (Gleston, 1967; Holclajtner - Antunović, 2000).

Masa gasa m_2 rastvorena u jedinici zapremine rastvarača, parcijalnog pritiska P_2 , srazmerna je masi gasa rastvorenoj u jedinici mase rastvarača m_1 :

$$\frac{m_2}{m_1} = k_1 P_2 \quad (8)$$

Deljenjem jednačine (8) sa odgovarajućim molarnim masama dobija se:

$$\frac{n_2}{n_1} = k_2 P_2 \quad (9)$$

pri čemu Henrijev zakon važi u okolnostima male rastvorljivost i razblaženih rastora, sledi da je $n_2 \ll n_1$, odnosno:

$$\frac{n_2}{n_1+n_2} = k_2 P_2 = x_2 \quad (10)$$

što predstavlja Henrijev zakon izražen u odnosu na molski udeo gasa x_2 (Gleston, 1967; Holclajtner - Antunović, 2000).

Sa druge strane, kako je u razblaženom rastvoru napon pare rastvorene supstance p_2 , srazmeran njenom molskom udelu, u slučaju kada je zakon primenjiv u celom području koncentracija tada je:

$$k_2 = \frac{1}{p_2^0} \rightarrow p_2 = x_2 p_2^0 \quad (11)$$

što je zapravo Raoulov zakon za isparljivu komponentu (Holclajtner- Antunović, 2000).

Konstanta koja povezuje koncentraciju rastvorenog gasa u rastvaraču sa parcijalnim pritiskom gasa u gasovitoj fazi zove se Henrijeva konstanta (K_H). Na osnovu ekvivalentnosti jednačina (4) i (5) sa van't Hoffovim jednačinama dolazi se do izraza koji prikazuje temperatursku zavisnost zavisnost K_H (Sander, 2015):

$$K_H(T) = K_H \exp \frac{-\Delta H}{R} \frac{1}{298.15} - \frac{1}{T} \quad (12)$$

gde je $K_H(T)$ vrednost Henrijeve konstante na temperaturi T [K], K_H je vrednost Henrijeve konstante na temperaturi od 298.15 [K] za čistu vodu, ΔH standardna molarna entalpija rastvaranja [kJ mol⁻¹], dok je R univerzalna gasna konstanta koja iznosi 8,314 [J K⁻¹ mol⁻¹].

Henrijeva konstanta se može izraziti na više načina. U zavisnosti od toga koje se jedinice koriste za izražavanje zavisi i vrednost same konstante. U jedinicama SI sistema K_H se izražava u jedinicama [mol m⁻³ atm⁻¹]. Za sva dalja izračunavanja koja su predstavljena u predstojećem tekstu biće korišćene vrednosti K_H izražene u jedinicama [mol atm⁻¹], prikazane u tabelama 2, 3, 4, i 5. Jedinice koje se nalaze u brojiocu odnose se na tečnu fazu, dok se u imeniocu nalazi koncentracija posmatrane komponente u gasovitoj fazi izražena kroz parcijalni pritisak, odnosno molski udeo.

Kao što je već rečeno, rastvorljivost gasova u tečnostima zavisi od temperature, što za posledicu ima činjenicu da i K_H zavisi od temperature, tako da se odrednica konstanta u pravom smislu te reči može koristiti samo za slučajevne konstantne temperature, što predstavlja redak, ako ne i jedinstven slučaj.

Pored zavisnosti od temperature K_H zavisi i od sastava tečne faze, pre svega sadržaja različitih rastvorenih jonskih vrsta, kao i sadržaja rastvorenih organskih jedinjenja (Sander, 2015). Uticaji sadržaja tečne faze na K_H opisani su, između ostalih, u radovima Okochi i koautori, (2004, 2005), Allou i koautori, (2011), zbog čega je pored navedenog uticaja temperature na raspodelu *BTEX* između gasovite i tečne faze u okviru ove disertacije ispitivan i uticaj sastava kiše.

4.2.3 Adsorpcija na granici tečne i gasovite faze

Značajan broj istraživanja u kojima je ispitivan fenomen uklanjanja hidrofobnih organskih jedinjenja iz atmosfere, u koje se mogu svrstati i *BTEX*, različitim oblicima mokre depozicije pokazao je da su koncentracija ispitivanih jedinjenja u uzorcima atmosferske vode veće nego što to predviđa Henrijev zakon na osnovu koncentracije analita u gasovitoj fazi, odnosno, dolazi do pojave obogaćenja tečne faze. Uticaj adsorpcije molekula gasa na površinama između dve faze razmatran je kao doprinos

pojavi *obogaćenja* kiše (Okoshi et al., 2004), magle (Valsaraj et al., 1993; Goss, 1994), rose (Okoshi et al., 2005), i snega (Roth et al., 2004, Fries et al., 2008). Značaj doprinosa koji adsorpcija na površinama između faza ima na pojavu *obogaćenja* pokazuju i brojni laboratorijski eksperimenti i teorijska ispitivanja.

U laboratorijskom eksperimentu koji se bazira na komori za ispitivanje fenomena na kapima vode u slobodnom padu Raja i Valsaraj (2004) ispitivali su uticaj veličine kapi na adsorpciju gasovitih jedinjenja (benzena i njegovih derivata) na kapima vode kontrolisane veličine pri različitim temperaturama. Bruant i Conklin (2000, 2002) su sproveli merenja zavisnosti površinskog napona kapi vode od koncentracije benzena toluena i izomera ksilena u gasnoj fazi u dinamičkim uslovima kako bi kvantitativno opisali adsorpciju na površini tečne faze. Prepoznavši značaj adsorpcije gasovitih jedinjenja na graničnom sloju između vazduha i vode, pored ostalog i na procese koji se odvijaju u životnoj sredini, Kelly i koautori (2004) su ovaj fenomen ispitivali sa aspekta statističke termodinamike. Kao rezultat nastala su dva modela kojima se predviđa raspodela gasovitih jedinjenja, među kojima su i *BTEX*, između gasne faze i površine vodene faze. Značaj adsorpcije utvrđen je i molekulskom dinamikom, kompjuterskom simulacijom kretanja molekula benzena, naftalena, antracena i fenantrena po vodenoj površini (Vácha et al., 2006).

Pojava adsorpcije na površini tečnosti uzrokovana je stanjem napona, odnosno nezasićenosti površine tečnosti, površinski napon, i težnje površine da se slobodna energija smanji. Adsorpcija predstavlja razliku u koncentracijama molekula gasne faze u graničnom sloju i u unutrašnjosti tečne faze. U skladu sa tim adsorpcija može biti pozitivna, kada se posmatraju gasovi koji smanjuju površinski napon, odnosno negativna u suprotnom slučaju (Gleston, 1967; Holclajtner - Antunović, 2000). Adsorpcija se kvantitativno opisuje površinskom aktivnošću koja je jednaka promeni površinskog napona tečne faze sa promenom koncentracije adsorbovanog gasa. Jednačinu kojom se adsorpcija povezuje sa površinskim naponom prvi je izveo Gibbs (Vilard Gibbs, 1839-1903) 1878., i koja se za razblažene rastvore može prikazati kao:

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} * \frac{d\gamma}{dC} \quad (13)$$

gde je Γ predstavlja višak (ili manjak) koncentracije adsorbata na jedinici površine. (Gleston, 1967; Holclajtner-Antunović, 2000).

5. Metodologija

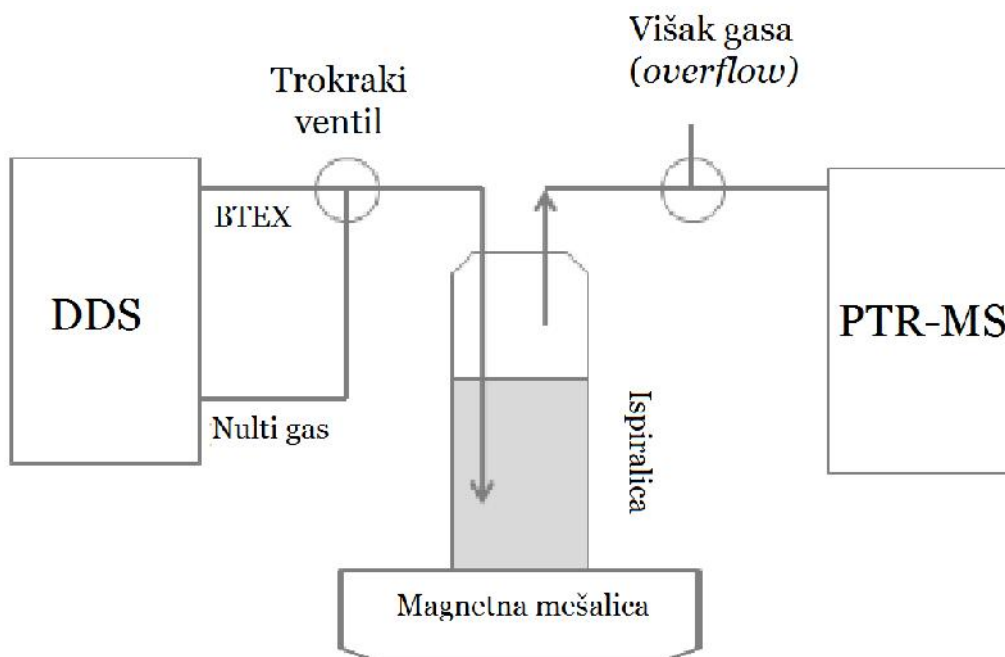
U ovom poglavlju prikazana je metodologija koja je korišćena u eksperimentima vršenim radi ostvarivanja ciljeva teze. Poglavlje je segmentirano u skladu sa ciljevima teze, tako da je prvo prikazana metodologija primenjena tokom laboratorijskog eksperimenta, a zatim i metodologija primenjena tokom eksperimenta u životnoj sredini.

5.1 Laboratorijski eksperiment

Laboratorijski eksperiment je za cilj imao da se odredi koeficijent raspodele *BTEX* između gasovite i tečne faze u dinamičkom sistemu u strogo kontrolisanim uslovima i da se utvrde mehanizmi koji učestvuju u ispitivanom fenomenu korišćenjem originalno razvijenog analitičkog sistema.

5.1.1 Analitički sistem

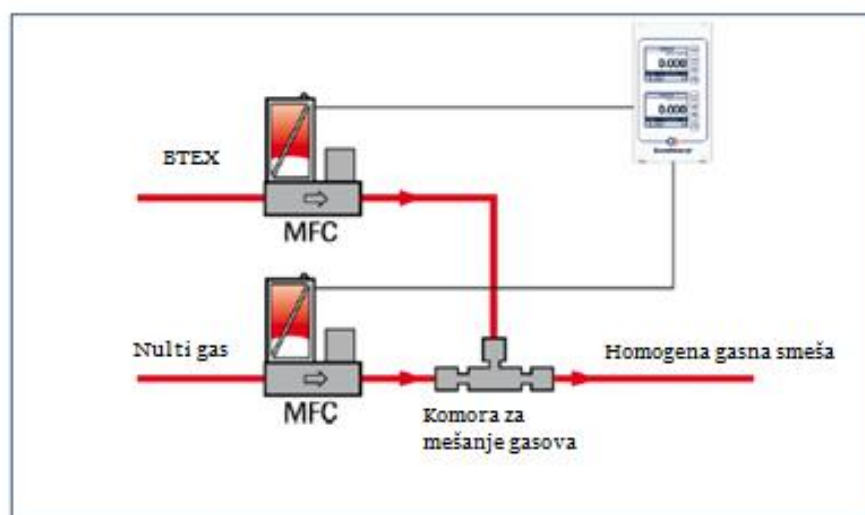
Originalni analitički sistem koji je razvijen u okviru ovog istraživanja konstruisan je tako da omogućava eksperimentalno određivanje koeficijenta raspodele ispitivanih jedinjenja između tečne i gasovite faze (R_{EXP}) u dinamičkom sistemu u laboratorijskim uslovima. Na taj način simuliraju se interakcije uzrokovane kretanjem jedne faze u odnosu na drugu, koje su prisutne prilikom mokre depozicije. Shematski prikaz analitičkog sistema predstavljen je na slici 13.



Slika 13. Shema analitičkog sistema korišćenog tokom laboratorijskog eksperimenta

Analitički sistem se sastoji od sistema za dinamičko razblaživanje gasova (*dynamic dilution system* – *DDS*), boca sa komprimovanim gasovima, magnetne mešalice, gasne ispiralice i *PTR-MS* instrumenta (Šoštarić et al., 2016).

DDS, model *HORIBA ASGU 370-P*, koristi se za generisanje gasnih smeša različitih koncentracija.



Slika 14. Shematski prikaz sistema za dinamičko razblaživanje gasova, (na osnovu Bronchorst, 2017)

Generisanje gasnih smeša različitih koncentracija se postiže razblaživanjem koncentrovanih gasnih smeša korišćenjem dva digitalna kontrolera protoka gasa (*mass flow controller -MFC*), pri čemu jedan kontroliše protok gasa koji se razblažuje a drugi protok gasa kojim se razblažuje.

Korišćenjem računarskog programa koji je integrisan u *DDS* zadaje se koncentracija gasne smeše koju je potrebno generisati, koncentracija gasa u boci koji se razblažuje kao i količina gasa koja se zahteva na izlazu iz *DDS*, u jedinicama [L min⁻¹]. Na osnovu ovih podataka, računarski program izračunava zapreminu gasa u jedinici vremena koju je potrebno propustiti kroz svaki od *MFC* kako bi se generisala zahtevana gasna smeša. Nakon prolaska kroz *MFC*, gasovi iz oba kontrolera se mešaju u za to predviđenoj komori i kao homogena smeša napuštaju *DDS*, slika 14. Instrument korišćen u ovom eksperimentu poseduje četiri paralelna kanala za razblaživanje koji mogu simultano da rade. Svaki od kanala sadrži dva *MFC*, od kojih jedan, sa opsegom od 1 do 10 [mL min⁻¹], kontroliše protok gasa koji se razblažuje dok drugi, sa opsegom od 0,5 do 5 [L min⁻¹], kontroliše protok gasa kojim se razblažuje. U skladu sa tim, kombinacijom protoka na paru *MFC* moguće je vršiti razblaženja od 50 do 5000 puta. U eksperimentima vršenim u okviru ove disertacije vršena su razblaživanja sertifikovane gasne smeše *BTEX* u azotu (*BTEX in nitrogen, Messer Group GmbH*) sintetičkim vazduhom koji ne sadrži organska jedinjenja čistoće 5.0-nulti gas (*synthetic air, 5.0, CH free, Messer Group GmbH*). Koncentracija *BTEX* jedinjenja u korišćenoj gasnoj smeši bila je oko 5 [ppmV_(g)], tabela 7, dok su se razblaživanjem generisale gasne smeše reda veličine [ppbV_(g)]. Jedinice za koncentraciju [ppmV_(g)] su ekvivalentne jedinicama [μmol molV⁻¹_(g)], dok su jedinice [ppbV_(g)] ekvivalentne jedinicama [nmol molV⁻¹_(g)], i predstavljaju zapreminski molski udeo pojedine komponente u jednom molu gasne smeše. U daljem tekstu će se koncentracija ispitivanih jedinjenja u gasnoj fazi izražavati u predloženim jedinicama kao molski udeo. U skladu sa tim, *MFC* gasa koji se razblažuje kalibrisan je azotom (jer se udeo *BTEX* u azotu reda veličine [μmol molV⁻¹_(g)] može smatrati zanemarljivim sa aspekta toplotnog kapaciteta gasa), dok je *MFC* gasa kojim se razblažuje kalibrisan sintetičkim vazduhom bez primesa.

Tabela 7. Molski udeli BTEX u sertifikovanoj gasnoj smeši [$\mu\text{mol mol}^{-1}(\text{g})$]

| Komponenta | Molski udeo |
|-------------------|-------------|
| Benzen | 5,30 |
| Toluen | 4,97 |
| Etilbenzen | 4,15 |
| o-Ksilen | 4,02 |
| m-Ksilen | 3,75 |
| p-Ksilen | 4,06 |

Izlazi dva kanala *DDS* korišćena tokom laboratorijskog eksperimenta (slika 13) su spojeni sa trokrakim ventilom kojim se određuje iz kog kanala će gas biti prosleđen dalje prema gasnoj ispiralici.

Gasna ispiralica koja predstavlja reakcioni sud za ispitivane pojave raspodele *BTEX* između dve faze napunjena je ultra čistom vodom (18 [M Ω], *ELGA PURELAB maxima system*) i smeštena je na magnetnu mešalicu. Broj obrtaja magnetne mešalice održavan je konstantnim tokom celog eksperimenta. U laboratorijskom eksperimentu korišćene su gasne ispiralice zapremine 250 [mL] i 500 [mL]. Gasne ispiralice različitih zapremina, cilindričnog oblika, dizajnirane su tako da su iste visine, ali se razlikuju po prečniku. Na taj način se obezbeđuje da dužina puta gasa kroz tečnu fazu bude približno ista za gasne ispiralice različitih zapremina i iznosi oko 0,2 [m]. Na mestu gde gas ulazi u tečnu fazu postavljen je raspršivač tako da se gas raspršuje formirajući mehuriće koji protiču kroz tečnu fazu. Magnetna mešalica uzrokuje kovitanje tečne faze čime se produžava kontakt između gasne i tečne faze.

Tokom svih merenja sprovedenih u okviru ovog istraživanja protok gasa kroz svaku od izlaznih linija bio je konstantan i iznosio je 1 [L min⁻¹].

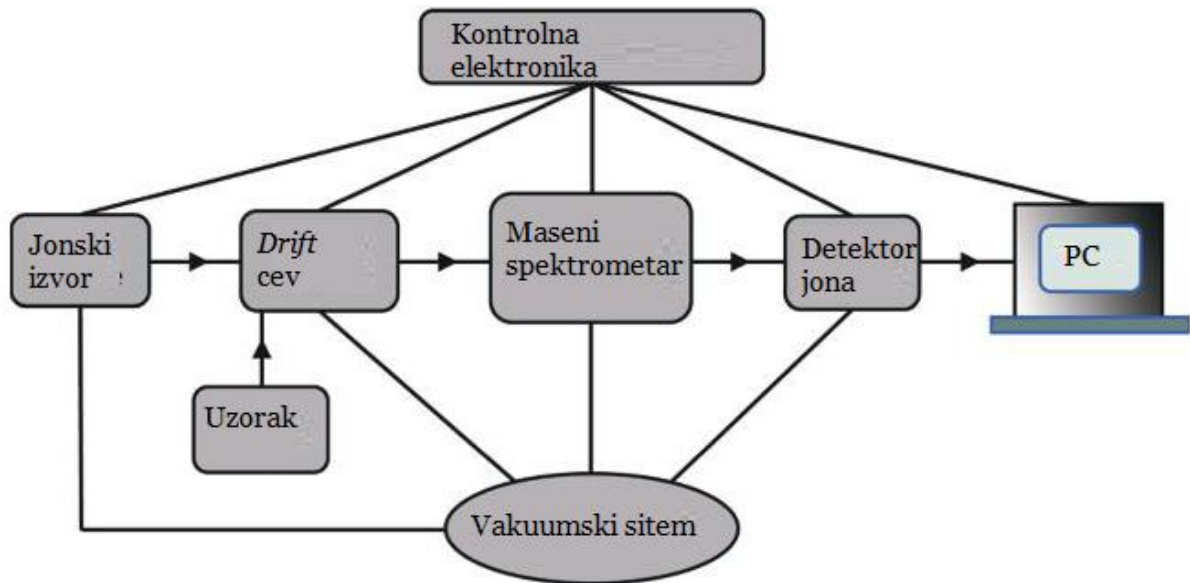
Nakon prolaska gasa kroz gasnu ispiralicu gasni tok nailazi na trokraku račvu, pri čemu, sa jednog kraja nailazi gas, drugi kraj je otvoren i nalazi se na ambijentalnom pritisku što omogućava i da se gas koji *PTR-MS* instrument zahvata nalazi na ambijentalnom pritisku, dok je treći kraj povezan sa *PTR-MS* instrumentom. *PTR-MS* instrument u sebi ima ugrađenu pumpu koja obezbeđuje da se uzorak uvodi pri konstantnom protoku od 200 [mL min⁻¹]. Višak gasa (*overflow*), 800 [mL min⁻¹], oslobađa se na ambijentalnom pritisku i konstantno se prati meračem protoka kako bi se obezbedio konstantan protok

i osiguralo da se u *PTR-MS* instrument uvodi isključivo gas koji izlazi iz ispiralice, a ne i gas iz prostorije.

Sve gasne vodove, od *DDS* do ispiralice i od ispiralice do *PTR-MS*-instrumenta, činila su teflonska creva unutrašnjeg prečnika 4 [mm]. Za regulaciju pritiska iz boca sa komprimovanim gasovima korišćeni su ventili sa dvostepenom regulacijom od nerđajućeg čelika, pri čemu je gasna smeša *BTEX* sa *DDS* bila povezana cevlju od nerđajućeg čelika a sintetički vazduh teflonskim crevom.

Masena spektrometrija sa transferom protona je relativno mlada analitička tehnika uzevši u obzir da je zaživela u praksi tokom poslednje decenije *XX* veka. Uprkos tome, već je našla primenu u različitim segmentima instrumentalne analize. Ova analitička tehnika je prvenstveno namenjena kvalitativnoj i kvantitativnoj analizi *VOC* u vazduhu, ali su se vremenom razvile i mnoge druge primene i segmentirale brojne poddiscipline. Svakako, najznačajnija karakteristika ove analitičke tehnike jeste analiza jedinjenja u gasovitim uzorcima u realnom vremenu i to bez prethodne pripreme uzorka. *PTR-MS* se koristi za analizu *VOC* poreklom iz različitih prirodnih izvora, šuma, mora i okeana, kao i iz izvora antropogenog porekla, u industriji hrane, pa čak i za analizu daha u medicinske svrhe (Ellis i Mayhew, 2013). Razvijene su i tehnike za analizu sadržaja *VOC* u različitim tečnim uzorcima ali i konstrukcije koje omogućavaju određivanje Henrijeve konstante (Karl et al., 2003). Analitička tehnika *PTR-MS* bazira se na hemijskoj jonizaciji analiziranih jedinjenja do koje dolazi u reakciji sa H_3O^+ jonima i razdvajanjem nastalih jona masenom spektrometrijom.

Osnovne celine *PTR-MS* instrumenta su jonski izvor, *drift cev* (*drift tube*) i detekcioni sistem (maseni spektrometar, sekundarni elektronski multiplikator i detektor jona) i računar sa programom za kontrolu rada instrumenta, slika 15. Značajno je pomenuti i to da se jonski izvor, *drift cev*, maseni spektrometar i detektor, koji predstavljaju ključne celine *PTR-MS* instrumenta na kojima se bazira celokupan analitički proces, nalaze pod određenim vakuumom zbog čega i vakuumske pumpe predstavljaju neizostavan deo složenog sistema kakav je *PTR-MS* instrument.



Slika 15. Shematski prikaz osnovnih celina PTR-MS instrumenta (Ellis i Mayhew, 2013)

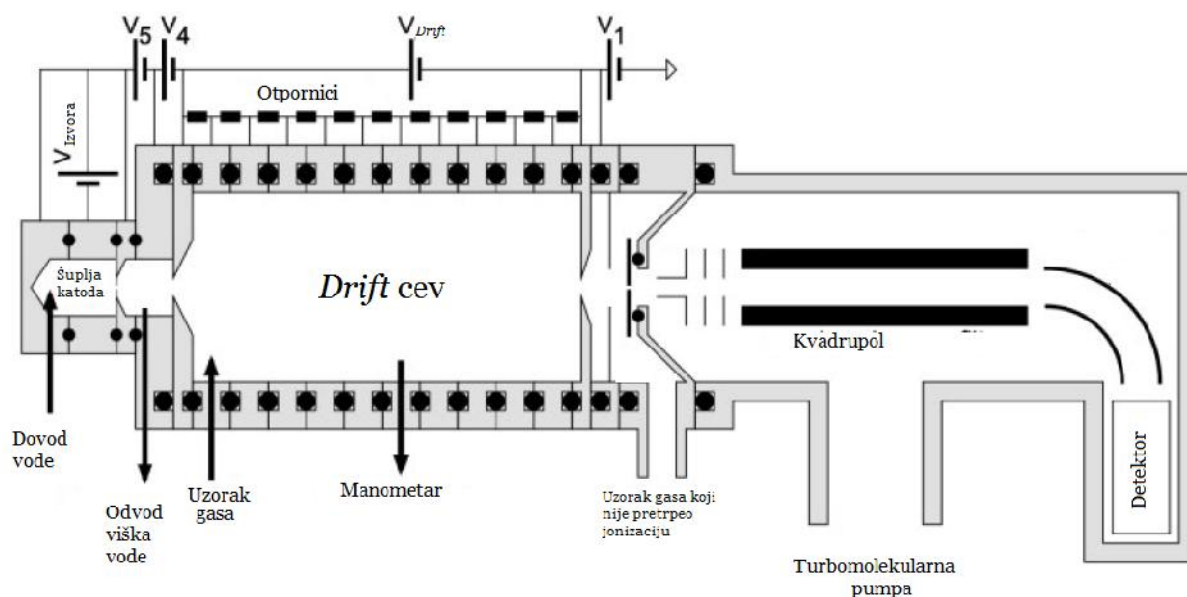
Jonski izvor sačinjen je od šuplje katode koja oslobađa električno pražnjenje u vodenu paru što dovodi do intenzivne produkcije H_3O^+ jona. H_3O^+ joni pre svega nastaju kroz dvostepenu reakciju:



Međutim, u sudaru elektrona sa molekulima vode dolazi i do fragmentacije molekula vode pri čemu nastaju H^+ , H_2^+ , OH^+ i O^+ joni koji takođe dovode do nastajanja H_3O^+ jona direktnom reakcijom ili produkcijom H_2O^+ jona nekom od sledećih reakcija:



Formirani H_3O^+ joni se ubrzavaju i usmeravaju do *drift* cevi. U *drift* cev se pored H_3O^+ jona uvodi i uzorak analiziranog gasa. *Drift* cev sačinjena je od prstenova nerđajućeg čelika koji su uzajamno povezani otpornicima, i u njoj se generiše homogeno električno polje koje vuče nastale jone kroz *drift* cev, u kojoj je pritisak konstantan, jer je i pritisak pod kojim se uzorak uvodi u *drift* cev konstantan, slika 16. Ova karakteristika je posebno značajna kada se vrše merenja u sredinama gde postoje varijacije u pritisku uzorka kao što je na primer pri merenjima uređajima postavljenim u letelicama gde postoje značajne varijacije atmosferskog pritiska sa visinom (de Gouw et al., 2003).



Slika 16. drift cev (de Gouw i Warneke, 2007)

Drift cev predstavlja reakcionu komoru u kojoj dolazi do reakcije između H_3O^+ jona i svih hemijskih vrsta koje imaju afinitet prema protonu veći nego voda (166,5 [kcal mol⁻¹]). U tabeli 8 navedeni su pojedini gasovi čiji molekuli mogu biti jonizovani ovom reakcijom.

Tabela 8. Afinitet prema protonu i baznost odabranih hemijskih vrsta na temperaturi od 298 [°K] (Hunter i Lias, 1998)

| Klasa | Molekul | Formula | Baznost* [kJ mol ⁻¹] | Afinitet prema protonu* [kJ mol ⁻¹] |
|--------------------------|--------------------|--|-------------------------------------|--|
| Neorganski gasovi | Kiseonik | O ₂ | 396 | 421 |
| | Azot | N ₂ | 465 | 494 |
| | Ugljen-dioksid | CO ₂ | 516 | 541 |
| | Ozon | O ₃ | 626 | 626 |
| | Voda | H ₂ O | 660 | 691 |
| | Amonijak | NH ₃ | 819 | 854 |
| Alkani | Metan | CH ₄ | 521 | 544 |
| | Etan | C ₂ H ₆ | 570 | 596 |
| | Propan | C ₃ H ₈ | 608 | 626 |
| | i-Butan | C ₄ H ₁₀ | 671 | 678 |
| | Ciklopropan | C ₃ H ₆ | 722 | 750 |
| Alkeni | Eten | C ₂ H ₃ | 652 | 681 |
| | Propen | C ₃ H ₆ | 723 | 752 |
| Alkini | Acetilen | C ₂ H ₂ | 617 | 641 |
| | Propin | C ₃ H ₄ | 723 | 748 |
| Aromatični ugljovodonici | Benzen | C ₆ H ₆ | 725 | 750 |
| | Toluen | C ₇ H ₈ | 756 | 784 |
| | <i>o</i> -Ksilen | C ₈ H ₁₀ | 768 | 796 |
| | <i>p</i> -Ksilen | C ₈ H ₁₀ | 767 | 794 |
| | Naftalen | C ₁₀ H ₈ | 779 | 803 |
| Alkoholi | Metanol | CHO | 725 | 754 |
| | Etanol | C ₂ H ₆ O | 746 | 776 |
| | Propan-1-ol | C ₃ H ₈ O | 756 | 787 |
| | Propan-2-ol | C ₃ H ₈ O | 763 | 793 |
| | Fenol | C ₆ H ₆ O | 786 | 817 |
| Etri | Dimetil etar | C ₂ H ₆ O | 765 | 792 |
| | Metil-etil etar | C ₃ H ₈ O | 781 | 809 |
| | Dietil etra | C ₄ H ₁₀ O | 801 | 828 |
| Aldehidi | Formaldehi | CH ₂ O | 683 | 713 |
| | Acetaldehid | C ₂ H ₄ O | 737 | 796 |
| | Propanal | C ₃ H ₆ O | 754 | 786 |
| Ketoni | Aceton | C ₃ H ₆ O | 782 | 812 |
| | Butanon | C ₄ H ₈ O | 796 | 827 |
| | Pentan-2-on | C ₅ H ₁₀ O | 801 | 833 |
| | Pentan-3-on | C ₅ H ₁₀ O | 807 | 837 |
| Karboksilne kiseline | Mravlja kiselina | CH ₂ O ₂ | 710 | 742 |
| | Sirćetna kiselina | C ₂ H ₄ O ₂ | 753 | 784 |
| | Propanska kiselina | C ₃ H ₆ O ₂ | 766 | 797 |
| Estri | Metil format | C ₂ H ₄ O ₂ | 752 | 783 |
| | Metil acetat | C ₃ H ₆ O ₂ | 791 | 822 |
| | Etil format | C ₃ H ₆ O ₂ | 768 | 799 |
| | Etil acetat | C ₄ H ₈ O ₂ | 805 | 836 |
| Nitrili | Acetornitril | C ₂ H ₃ N | 748 | 779 |
| | Benzonitril | C ₇ H ₅ N | 781 | 812 |
| Amini | Metilamin | CH ₅ N | 865 | 899 |

| Klasa | Molekul | Formula | Baznost* [kJ mol ⁻¹] | Afinitet prema protonu* [kJ mol ⁻¹] |
|-----------------------------|------------------|---|-------------------------------------|---|
| | Dimetilamin | C ₂ H ₇ N | 897 | 930 |
| | Etilamin | C ₂ H ₇ N | 878 | 912 |
| | Anilin | C ₆ H ₅ NH ₂ | 851 | 883 |
| Organska jedinjenja sumpora | Dimetil sulfid | C ₂ H ₆ S | 801 | 831 |
| | Dimetil disulfid | C ₂ H ₆ S ₂ | 783 | 815 |
| | Metan tiol | CH ₄ S | 742 | 773 |
| | Etan tiol | C ₂ H ₆ S | 758 | 790 |
| Halogenovani ugljovodonici | Fluorometan | CH ₃ F | 572 | 599 |
| | Hlorometan | CH ₃ Cl | 621 | 647 |
| | Hloroetan | C ₂ H ₅ Cl | 667 | 693 |

* apsolutna greška određivanja baznosti i afiniteta prema protonu: ±8 kJ mol⁻¹

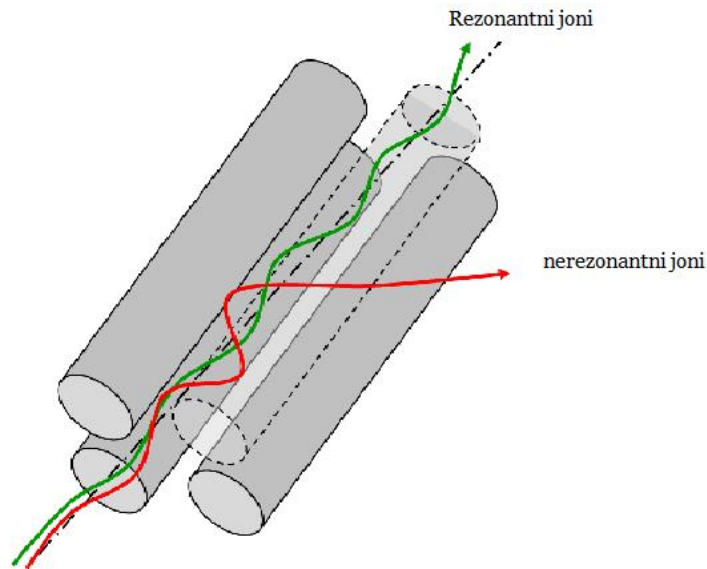
Pritisak u *drift* cevi je oko 2 [mbar] kako bi se obezbedila sredina u kojoj srednji slobodni put ispitivanih molekula može biti dovoljno dug da dođe do jonizacije. Hemijska jonizacija, poznata još i kao meka jonizacija, može nastati na različite načine, ali je svakako za *PTR-MS* najznačajnija ona koja nastaje upravo transferom protona:



Ovaj tip jonizacije karakteriše velika brzina tako da skoro pri svakom sudaru dolazi do jonizacije ciljanih jedinjenja. Za hemijsku jonizaciju se koristi i prilog meka jer je, generalno gledano, praćena malim procentom fragmentacije jonizovanih molekula. Udeo jona koji će se fragmentisati zavisi i od analiziranog jedinjenja odnosno od nastalog protonizovanog molekula. Kada je reč o aromatičnim ugljovodicima reakcija sa H₃O⁺ jonima je veoma brza i jednostavna i do protonizacije dolazi na samom aromatičnom prstenu dok je fragmentacija praktično isključena, što je još jedna prednost ove instrumentalne analitičke tehnike sa aspekta analize *BTEX* (Spanel i Smith, 1998).

Na izlaznom kraju *drift* cevi nalazi se predkomora kroz koju se deo jona usmerava ka masenom spektrometru koji se nalazi na još nižem pritisku (≤10⁻⁵ [mbar]). Detekcioni sistem uređaja korišćenog u ovom eksperimentu sastoji se od kvadrupolnog masenog analizatora (*Pfeiffer Vacuum QMA 400*), sekundarnog elektronskog multiplikatora (*Pfeiffer Vacuum SEV-217*) i odgovarajuće brojačke elektronike (*Pfeiffer Vacuum CP 400*) (Stojić A., 2015).

Instrument korišćen tokom ovog eksperimenta opremljen je kvadrupol masenim spektrometrom koji je veoma rasprostranjen u masenoj spektrometriji zbog svoje jednostavnosti, malih dimenzija i relativno niske cene.



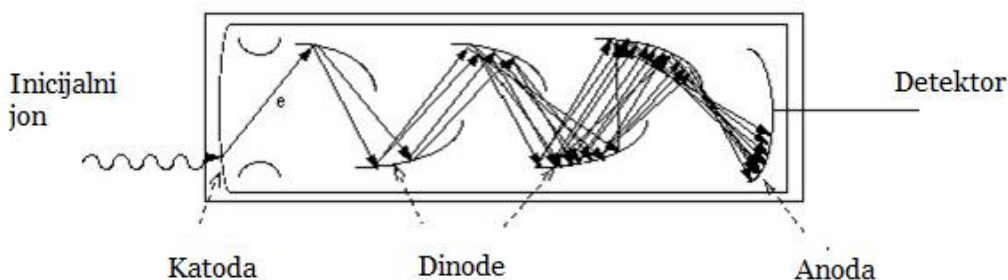
Slika 17. Kvadrupol maseni spektrometar

Kvadrupol maseni spektrometar čine četiri paralelne elektrode (slika 17), grupisane u po dva para naspramnih elektroda. Na elektrode se dovodi kombinovani napon koji se sastoji od jednosmerne i naizmenične komponente. Napon koji se dovodi na parove elektroda je takav da su polariteti jednosmernih komponenti suprotni, dok između naizmeničnih komponenta postoji fazna razlika od 180° . Princip funkcionisanja kvadrupol masenog spektrometra opisan je jednačinom:

$$\Phi = U - V \cos 2\pi vt \quad (23)$$

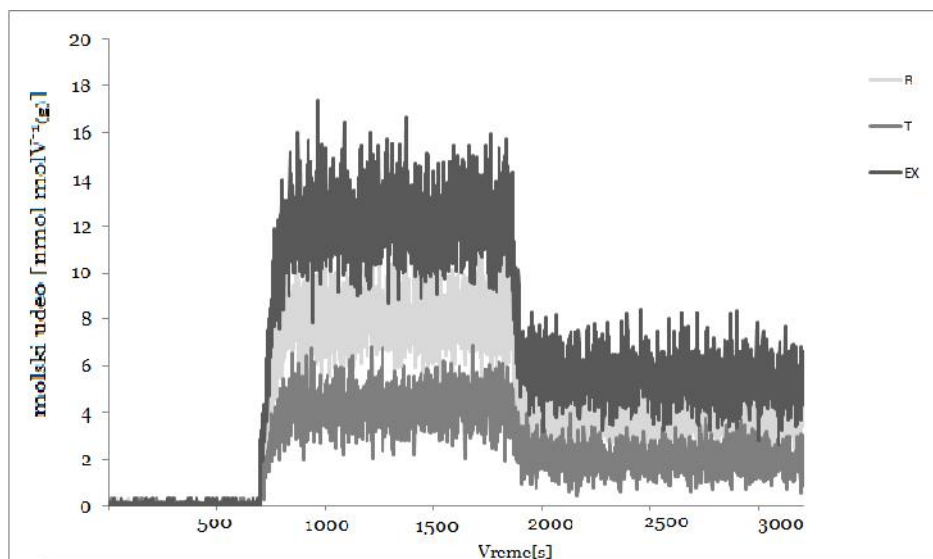
gde je Φ ukupni primenjeni električni potencijal u trenutku t , U je napon jednosmerne komponente, V je maksimalna amplituda naizmenične komponente, dok je ν njena oscilatorna frekvencija. Na taj način se u samom kvadrupol masenom spektrometru formira hiperbolično električno polje, takvo da kroz njega mogu proći samo joni određenog odnosa mase i naelektrisanja. Variranjem U , V i ν vrši se odabir jona koji imaju odnos mase i naelektrisanja takav da mogu proći dalje ka detektoru, rezonantni joni, dok nerezonantni joni završavaju na zidovima kvadrupola (Stojić, A., 2015; Ellis i Mayhew, 2013). Kvantifikacija pojedinih jona koji prođu kroz kvadrupol zasniva se na merenju jačine struje koju joni generišu. Kada se posmatra opseg za koji je *PTR-MS*

instrument konstruisan struje koju bi proizveli joni analita bile bi manje od femto ampera. Kako bi se registrovala struja ove jačine potrebno je posedovati ili veoma osetljiv detektor ili pojačati nastale struje. Kod *PTR-MS* instrumenta korišćenog u ovom eksperimentu struja se pojačava pomoću sekundarnog elektronskog multiplikatora. Sekundarni elektronski multiplikator sastavljen je od katode, dinoda i anode i funkcioniše na principu sekundarne emisije elektrona sa površine čvrstih tela pri udaru elektrona (slika 18). Kada jon analizirane hemijske vrste udari u katodu dolazi do izbijanja elektrona, koji zatim započinje put ka anodi preko dinoda izazivajući lavinu elektrona što za rezultat daje pojačanje reda veličine 10^5 - 10^7 .



Slika 18. Sekundarni elektronski multiplikator

Kao rezultat svih navedenih procesa nastaje izlazni signal *PTR-MS* instrumenta koji predstavlja vremensku seriju, odnosno promenu koncentracija ispitivanih jedinjenja u funkciji vremena (slika 19).



Slika 19. Izlazni signal PTR-MS instrumenta pri analizi nultog gasa, sintetički vazduh u kom nisu prisutna ispitivana jedinjenja, i gasne smeše na dva koncentraciona nivoa BTEX

Značajna karakteristika *PTR-MS* instrumenta je i to da intenzitet izlaznog signala zavisi od količine vlage u uzorku gasa što posebno treba uzeti u obzir pri kalibraciji uređaja kod uporebe u nestandardne svrhe.

Najznačajnija prednost *PTR-MS* instrumenta jeste mogućnost praćenja promene koncentracije analiziranih jedinjenja u realnom vremenu, dok najveća mana dakako jeste nemogućnost razdvajanja izobarnih vrsta (vrsta koje imaju isti odnos mase i naelektrisanja).

Mogućnost praćenja promene koncentracija u realnom vremenu omogućava da se precizno utvrdi momenat uspostavljanja ravnoteže između dve faze u laboratorijskom eksperimentu. Pogodnost detekcije u realnom vremenu značajan je i za eksperiment koji je sproveden u životnoj sredini jer je na taj način omogućeno da se intervali uzorkovanja odrede intenzitetom kiše, a ne trejanjem ciklusa analize.

Odsustvo mogućnosti razdvajanja izobarnih vrsta ima direktne posledice po merenja koncentracija *BTEX*, jer etilbenzen i izomere ksilena nije moguće razdvojiti već se oni detektuju kao jedna vrsta čija je protonizovana masa (m/z) 107 (protonizovana masa jednaka je molarnoj masi jedinjenja plus jedan). Upravo zbog toga, kada je reč o rezultatima ispitivanja *BTEX* dobijenim korišćenjem *PTR-MS* instrumenta razlikovaće se tri hemijske vrste i to:

1. benzen, protonizovana masa 79, oznaka **B**
2. toluen, protonizovana masa 93, oznaka **T**
3. suma etilbenzena i izomera ksilena, protonizovana masa 107, oznaka **EX**

Za navedene tri ispitivane hemijske vrste u daljem tekstu će se koristiti termin **analit**.

U ovom eksperimentu korišćen je *PTR-MS* uređaj u vlasništvu Instituta za Fiziku, Univerziteta u Beogradu, koji se nalazi u Laboratoriji za fiziku okoline (model: *Standard PTR-quad-MS*, proizvođač: *Ionicon Analytik GmbH*, Austrija, slika 20). Prilikom ispitivanja su pored protonizovanih masa karakterističnih za *BTEX* analizirane i kontrolne protonizovane mase (m/z 21, m/z 25, m/z 30, m/z 32, m/z 37, m/z 55 i m/z 73) kako bi se potvrdilo da su uslovi svih celina *PTR-MS* instrumenta funkcionisali u skladu sa zadatim karakteristikama. Navedene protonizovane mase su snimane u ciklusima od po 1,88 [s]. Tokom svih ispitivanja vršenih u okviru ove disertacije radni parametri *PTR-MS* instrumenta bili su sledeći:

- pritisak u *drift* cevi: 211 [mbar]
- napon u *drift* cevi: 600 [V]
- temperatura u *drift* cevi: 60 [°C]
- odnos gustine električnog polja i gustine gasa u *drift* cevi: 145 [Td]
- vreme reakcije u *drift* cevi: 90 [μs]



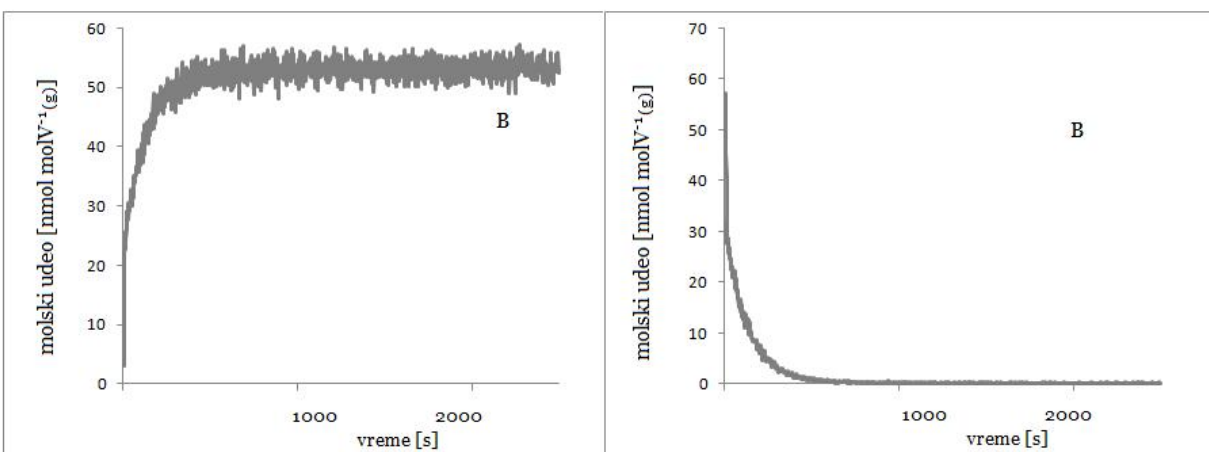
Slika 20. PTR-MS instrument model: *Standard PTR-quad-MS*, proizvođač: *Ionicon Analytik GmbH*, Austrija

5.1.2 Protokol laboratorijskog eksperimenta

Protokol eksperimenta za određivanje koeficijenta raspodele BTEX između tečne i gasovite faze u dinamičkom sistemu u laboratorijskim uslovima sastojao se iz dve osnovne etape.

Tokom prve etape kroz ispiralicu je proticala gasna smeša sa poznatim molskim udelima *BTEX*, dok je tokom druge etape kroz ispiralicu proticao nulti gas, sintetički vazduh bez prisustva ispitivanih analita. Prilikom pripreme za prvu etapu, kao svojevrsni predkorak, kroz ispiralicu ispunjenu ultra čistom vodom proticao je nulti gas kako bi se eventualno prisutna ispitivana jedinjenja i ostale nečistoće odstranili iz ultra čiste vode koja je ispunjavala ispiralicu. Kada se izlazni signal *PTR-MS* instrumenta spusti na nivo

koji odgovara izlaznom signalu prilikom analize nultog gasa dok se na gasnom toku od *DDS* do *PTR-MS* instrumenta nalazi prazna gasna ispiralica analitički sistem je spreman za otpočinjanje prve etape. Prva etapa, uduvavanje gasne smeše poznate koncentracije *BTEX* u tečnu fazu, otpočinje promenom pozicije trokrakog ventila kada kroz ultra čistu vodu koja se nalazi u ispiralici počinje da protiče gasna smeša *BTEX* poznatih moljskih udela. Izlazni signal *PTR-MS* instrumenta počinje postepeno da raste, prateći dinamiku procesa uspostavljanja ravnoteže između dve faze, sve dok se u tečnoj fazi ne uspostavi stanje dinamičke ravnoteže, odnosno ne dođe do zasićenja, što se ogleda u pojavi platoa na izlaznom signalu *PTR-MS* instrumenta (slika 21, levo). Uspostavljanje dinamičke ravnoteže između dve faze u ispiralici označava kraj uduvavanja. Zatim sledi druga etapa, izduvavanje, kada promenom pozicije trokrakog ventila kroz zasićenu tečnu fazu koja se nalazi u ispiralici počinje da protiče nulti gas. Izlazni signal *PTR-MS* instrumenta počinje postepeno da opada sve dok se analizirana jedinjenja ne izduvaju iz tečne faze, odnosno dok se izlazni signal *PTR-MS* instrumenta ne spusti na nivo pre otpočinjanja prve etape, što označava kraj druge etape eksperimenta (slika 21, desno).



Slika 21. Izlazni signal *PTR-MS* tokom prve (levo) i druge (desno) etape laboratorijskog eksperimenta; analit: B; zapremina tečne faze: 250 [ml]; molski udeo: 4 (tabela 9)

Sva merenja vršena su u termostatiranoj prostoriji na temperaturi od 25 [°C]. Eksperiment je sproveden korišćenjem gasnih smeša dobijenih razblaživanjem sertifikovane gasne smeše na četiri različita koncentraciona nivoa, tabela 9, i dve zapremine vodene faze, 250 [mL] i 500 [mL]. Za svaku od kombinacija (molski udeo gasne smeše/zapremina tečne faze) protokol eksperimenta ponovljen je po tri puta. Celokupan protokol laboratorijskog eksperimenta je sproveden i sa ispiralicama koje

nisu bile ispunjene vodom kako bi se utvrdilo vreme odgovora instrumenta i u obzir uzele zapremine gasnih vodova (*dead volume*).

Tabela 9. Molski udeli gasnih smeša BTEX korišćenih tokom laboratorijskog ekspeimenta

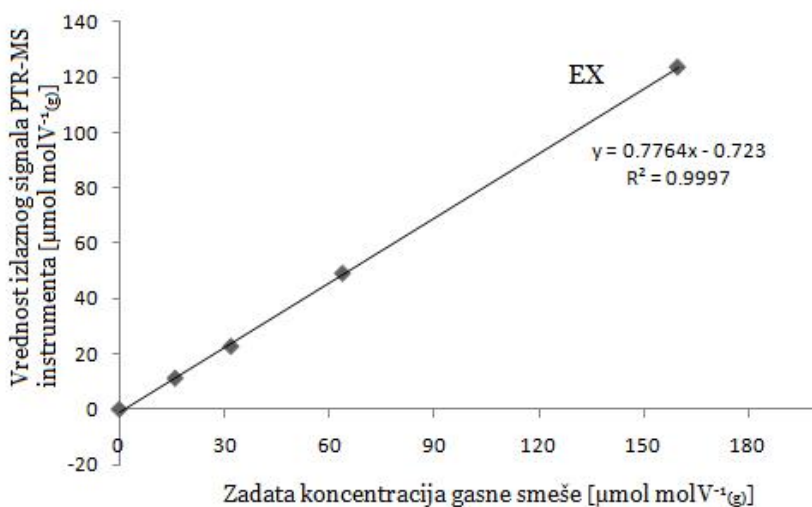
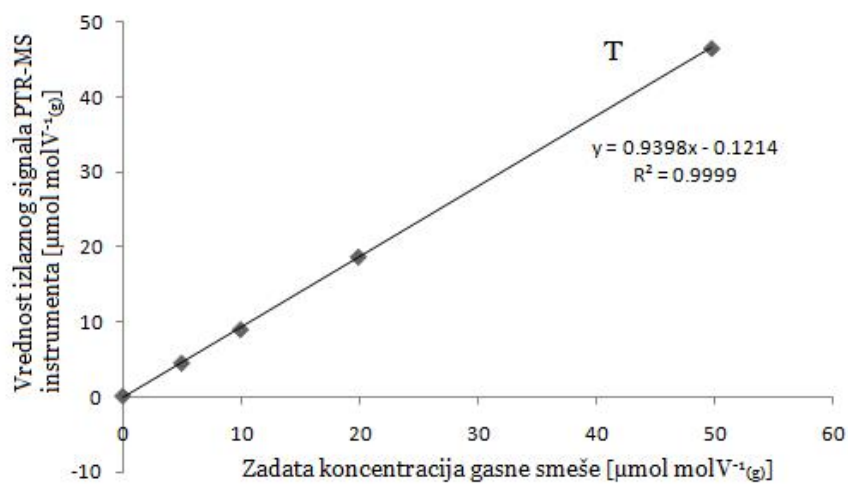
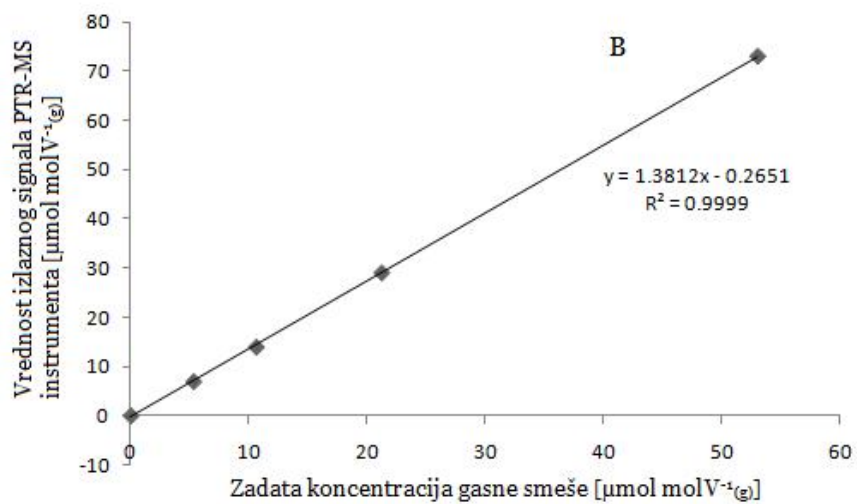
| | <i>B</i> | <i>T</i> | <i>EX</i> |
|--|-----------------|-----------------|------------------|
| Molski udeo 1 [nmol molV⁻¹(g)] | 5,3 | 5,0 | 16,0 |
| Molski udeo 2 [nmol molV⁻¹(g)] | 10,6 | 9,9 | 32,0 |
| Molski udeo 3 [nmol molV⁻¹(g)] | 21,2 | 19,9 | 63,9 |
| Molski udeo 4 [nmol molV⁻¹(g)] | 53,0 | 49,7 | 159,8 |

Izduvavanje lako isparljivih organskih jedinjenja iz tečne faze bazira se na metodi izduvavanja i adsorpcije (*purge-and-trap*) koja je primenjiva za analizu lako isparljivih organskih jedinjenja slabo rastvornih u vodi čija tačka ključanja ne prelazi 200 [°C], među koje spadaju i *BTEX* (USEPA, 1996). Svakako, za razliku od metode *purge-and-trap*, izduvani sadržaj *BTEX* se analizira direktno *PTR-MS* instrumentom bez prethodne adsorpcije. Prilikom izvođenja eksperimenta strogo je vođeno računa da se nedvosmisleno utvrdi da je ravnoteža između dve faze zaista uspostavljena praćenjem izlaznog signala *PTR-MS* instrumenta i odgovarajućim vremenskim intervalima trajanja obe etape, koji su određeni tokom probnih ispitivanja.

Potvrda pouzdanosti dobijenih eksperimentalnih rezultata je primena programa obezbeđenja i kontrole kvaliteta (*quality assurance and quality control programme - QA/QC*), koji je u laboratorijskom eksperimentu obuhvatio korišćenje kalibrisanih *MFC*, sertifikovanih gasnih smeša i svakodnevnu kalibraciju *PTR-MS* instrumenta.

Kako izlazni signal *PTR-MS* instrumenta zavisi od količine vlage u ispitivanom uzorku (Ellis i Mayhew, 2013) kalibracija analitičkog sistema vršena je na osnovu signala koji su dobijeni analiziranjem gasne smeše koja prolazi kroz gasnu ispiralicu ispunjenu ultra čistom vodom. Za konstruisanje kalibracione funkcije korišćeni su izlazni signali *PTR-MS* instrumenta dobijeni tokom prve etape eksperimenta, a nakon uspostavljanja dinamičke ravnoteže između dve faze. Kalibracija je vršena u pet tačaka, četiri tačke sa različitim molskim udelima *BTEX* u gasnoj smeši i jedna tačka dobijena analizom nultog gasa, sintetičkog vazduha bez prisustva analita. Analiza nultog gasa prilikom kalibracije je neophodna kako bi se u obzir uzeo i prisutan šum koji predstavlja jednu od karakteristika izlaznog signala *PTR-MS* instrumenta. Zavisnost izlaznog signala *PTR-*

MS instrumenta od molskih udela gasne smeše ispitivanih jedinjenja opisana je linearnom funkcijom sa koeficijentom korelacije (R^2) većim od 0,999 za sva tri ispitivana analita i obe zapremine (slika 22) čime je potvrđena izuzetna linearnostu primenjene analitičke metode u ispitivanom opsegu.



Slika 22. Primer kalibracionih funkcija prilikom jedne od kalibracija, zapremina tečne faze: 250 [mL]

5.1.2 Obrada eksperimentalnih podataka

Nakon izvršenih eksperimentalnih radnji pristupilo se obradi prikupljenih podataka. Kako bi se nedvosmisleno i precizno utvrdio trenutak u kom se uspostavlja ravnoteža između dve faze, bez obzira da li se radi o uduvavanju ili izduvavanju, zbog karakteristika izlaznih signala *PTR-MS* instrumenta, bilo je neophodno sam signal obraditi, izvršiti glačanje, fitovanje signala, korišćenjem odabranih parametarskih funkcija. Na osnovu dobijenih podataka vršena su dalja izračunavanja.

Precizno određivanje trenutka uspostavljanja ravnoteže između dve faze, bilo tokom etape 1 ili etape 2, sprovedeno je fitovanjem signala korišćenjem tri metode. Bazna linija dobijena je korišćenjem algoritama u jedinstvenom okviru sa primenom nekoliko metoda *baseline* paketa programskog jezika za statistička izračunavanja *R* (Team, 2014), i to:

baseline.medianWindow – implementacija i proširenje *Mark S. Friedrichs' model-free* algoritma (Friedrichs, 1995) u funkciji *baseline.medianWindow* (Liland et al., 2010). Ovaj algoritam određuje medijanu na zadatom prozoru i vrši fitovanje pomoću gausovskih pondera.

baseline.rfbaseline – algoritam zasnovan na lokalno ponderisanoj funkciji za fitovanje signala (*LOcally WEighted Scatter plot Smoother - LOWESS*) i ponderisane regresije *baseline.rfbaseline* (Ruckstuhl et al., 2001). Robusna procena (*Robust Baseline Estimation -RBE*) predstavlja dodatak lokalno ponderisane funkcije za fitovanje signala *LOWESS*, kojim se uvećavaju mogućnosti ponderisanja.

baseline.fillPeaks – iterativni algoritam koji se zasniva na supresiji linije fita implementacijom lokalnih prozora u funkciju *baseline.fillPeaks* (Liland, 2015), pri čemu se najmanja srednja vrednost i vrednost dobijena prethodnim računanjem uzimaju kao nova linija fita.

Odabir funkcije kojom se najbolje određuje linija fita prilikom svakog procesa uduvavanja ili izduvavanja vrši se korišćenjem sledećih statističkih testova (Šoštarić et al., 2016):

Srednja sistemska greška (*Normalized Mean Bias – NMBE*)

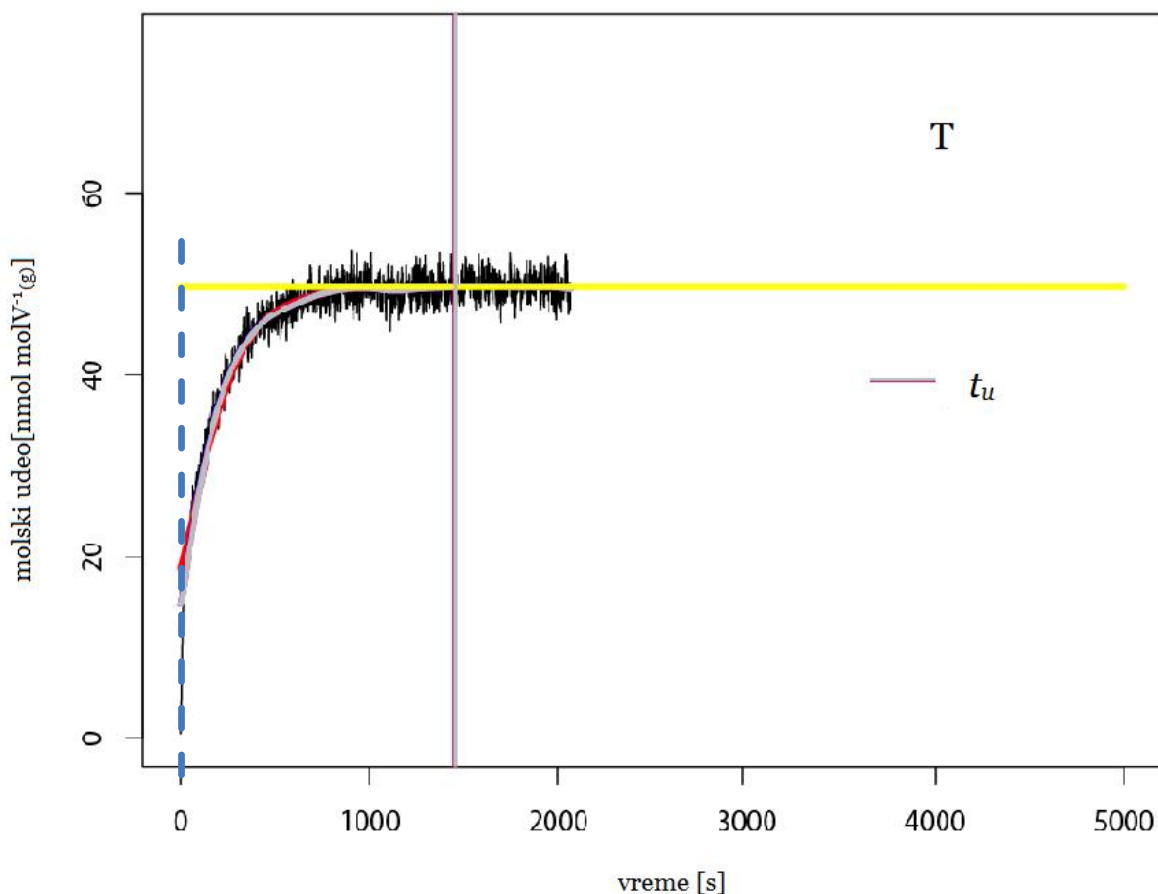
Srednja kvadratna greška (*Root Mean Square Error – RMSE*)

Indeks slaganja (*Index of Agreement – IOA*)

HI-kvadrat test (*Chi-Square Test-CHI*)

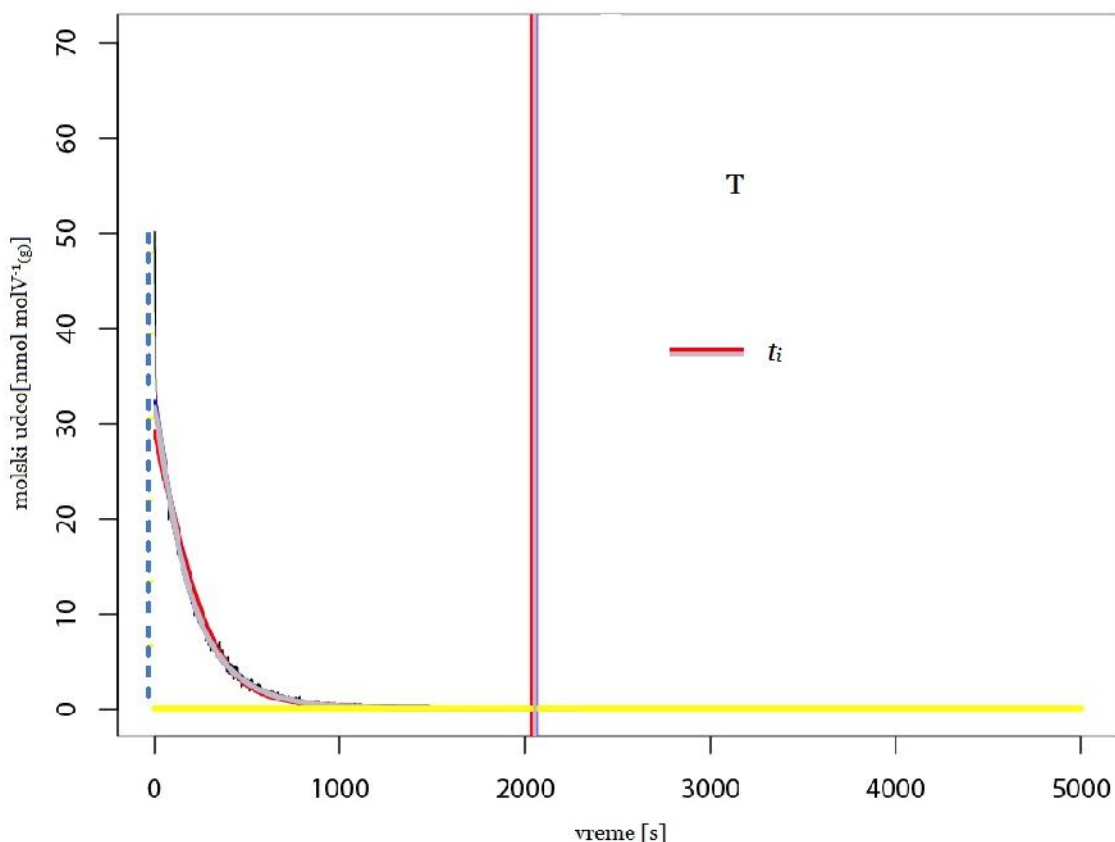
Kako bi se kvantitativno opisalo ponašanje *BTEX* tokom ispitivanih fenomena za sva dalja računanja linija fita određivana je kao prosek vrednosti dobijenih korišćenjem sve tri parametarske funkcije kako se ni jedna od njih ne bi favorizovala u bilo kom smislu.

Kao rezultat primene parametarskih funkcija za obradu izlaznog signala *PTR-MS* instrumenta dobijaju se vremena trajanja svake od etapa obuhvaćenih laboratorijskim eksperimentom, odnosno, vreme dostizanja dinamičke ravnoteže između dve faze u ispiralici tokom uduvavanja (t_u) i tokom izduvavanja (t_i). U *PTR-MS* instrument uzorak se uvodi pri konstantnom protoku od 200 [mL min⁻¹] tako da svaka promena u visini izlaznog signala *PTR-MS* instrumenta odražava promenu molskih udela ispitivanih analita u 1 [L] gasne smeše, izražene u jedinicama [nmol molV^{-1(g)}]. Kako su koncentracija *BTEX* u generisanoj gasnoj smeši, kao i merenja *PTR-MS* instrumentom izražavane u zapreminskim molskim udelima u jedinicama [nmol molV^{-1(g)}], pa je i količina koja nije stigla do detektora jer je iz gasne faze prešla u tečnu fazu gde je i zadržana, Q_u^V , izražena u ekvivalentnim jedinicama [nmol molV^{-1(aq)}], sa promenom indeksa iz (g) u (aq) kako ni u jednom trenutku ne bi bilo dileme o kojoj se količini radi. Slovo V u eksponentu Q_u^V određuje zapreminu za koju se količina zadržanog analita izračunava. Q_u^V se računa kao integral površine ograničene linijom koja predstavlja ravnotežnu koncentraciju komponente, puna ravna linija, i fitovanog izlaznog signala *PTR-MS* instrumenta od trenutka koji označava početak prve etape, isprekidana linija, pa do trenutka uspostavljanja ravnoteže između dve faze (slika 23).



Slika 23. Vrednost parametra t_u dobijena primenom parametarske funkcije *baseline.fillPeaks* na izlazni signal PTR-MS instrumenta dobijen tokom prve etape laboratorijskog eksperimenta i ograničena površina čiji integral predstavlja količinu analita zadržanog u tečnoj fazi; analit: T; zapremina tečne faze: 500 [ml]; molski udeo: 4 (tabela 9)

Analogno, količina analita izduvanog tokom druge etape, Q_i^V , dobija se kao integral površine ograničene linijom koja predstavlja ravnotežnu koncentraciju komponente i izlaznog signala PTR-MS instrumenta od trenutka koji označava početak druge etape, isprekidana linija, pa do trenutka uspostavljanja ravnoteže između dve faze (slika 24).



Slika 24: Vrednost parametra t_i dobijena primenom parametarske funkcije `baseline.fillPeaks` na izlazni signal PTR-MS instrumenta dobijen tokom druge etape laboratorijskog eksperimenta i ograničena površina čiji integral predstavlja količinu analita izduvanog iz tečne faze; analit: T; zapremina tečne faze: 500 [ml]; molski udeo: 4 (tabela 9)

Na osnovu izračunatih vrednosti Q_u^V izračunavaju se koncentracije analita u tečnoj fazi, C_u^V , u jedinicama [$\text{ng L}^{-1}(\text{aq})$], odnosno [$\text{nmol}(\text{aq})$]. Slovo V u eksponentu C_u^V određuje zapreminu za koju se koncentracija analita u tečnoj fazi izračunava. Temperatura gasovite i tečne faze tokom laboratorijskog eksperimenta je konstantna i iznosi 25 [°C], dok je ispiralica u kojoj se odvija reakcija na pritisku od oko 1 [bar]. Pri ovakvim eksperimentalnim uslovima zapremina jednog mola gasa iznosi 24,789 [L] (Holclajtner-Antunović, 2000).

Prevođenje količine analita zadržane u tečnoj fazi iz jedinica [$\text{nmol molV}^{-1}(\text{aq})$] u jedinice [$\text{ng L}^{-1}(\text{aq})$] vrši se množenjem vrednosti Q_u^V za svaki od testiranih analita odgovarajućim koeficijentima (3,25 za B, 3,83 za T, i 4,41 za EX), proisteklim iz Avogadrovog zakona i molekulske mase analita, čime se dobija masa svakog od analita u

[ng] zadržana u određenoj zapremini tečne faze u [L], odakle se izračunava koncentracija u [ng L^{-1(aq)}] deleljenjem sa odgovarajućom zapreminom tečne faze. Koncentracije izražene kao [ng L^{-1(aq)}] se deljenjem sa molarnom masom analita prevode u koncentracije izražene kao [nmol_(aq)] (Šoštarić et al., 2016).

Kao što je opisano u poglavlju 4.2.2, Henrijev zakon koji određuje distribuciju između gasovite i tečne faze se kvantitativno prikazuje Henrijevom konstantom koja se može predstaviti i kao odnos koncentracije analita u tečnoj fazi i njegovog parcijalnog pritiska u gasovitoj fazi:

$$K_H = c_{aq}/p_g \text{ (mol atm}^{-1}\text{)} \quad (24)$$

gde je, c_{aq} koncentracija analita u tečnoj fazi u jedinicama [nmol_(aq)] a p_g parcijalni pritisak analita u gasovitoj fazi u jedinicama [nmol molV^{-1(g)}]. Analogno jednačini (24), izračunava se koeficijent raspodele (R_{EXP}) na osnovu eksperimentalno dobijenih podataka prema jednačini (25) koju su predložili Okochi i koautori (2004):

$$R_{EXP} = C_u^V / p_g \quad (25)$$

gde je C_u^V koncentracija analita u tečnoj fazi u [nmol_(aq)], a p_g parcijalni pritisak pojedine komponente u gasovitoj fazi u jedinicama [nmol molV^{-1(g)}]. Poznato je da je odnos parcijalnog i ukupnog pritiska dat jednačinom (26) (Holclajtner-Antunović, 2000):

$$p_g/p_u = x_g. \quad (26)$$

gde je p_u ukupni pritisak gasa u sistemu, a x_g molski udeo pojedine komponente u gasnoj smeši. Ukupni pritisak gasa, odnosno gasnog mehurića, na mestu ulaska gasa u tečnu fazu je suma hidrostatičkog, dinamičkog i atmosferskog pritiska. Visina vodenog stuba kroz koji prolazi gasni mehurić je 0,2 m i hidrostatički pritisak na mestu ulaska gasa u vodenu fazu je stoga 1962 [Pa]. Kako je unutrašnji prečnik gasnih linija 4 [mm], uz višak gasa od 800 [ml] dobija se da je dinamički pritisak 0,13 [Pa]. Dakle, pritisak gasa na mestu ulaska u tečnu fazu je za manje od 2% veći od atmosferskog pritiska, pri čemu se ova razlika smanjuje kako se gasni mehurići penju ka površini tečne faze i smanjuje se visina vodenog stuba iznad mehurića gasa. Na osnovu iznetih podataka u daljem računanju kao ukupni pritisak uzima se atmosferski pritisak. Stoga, dalja izračunavanja

se vrše pod pretpostavkom da se gas prilikom ulaska u vodenu fazu nalazi na atmosferskom pritisku. Dakle,

$$p_g = x_g \cdot 1 \text{ atm} \quad (27)$$

odnosno:

$$p_g \approx x_g [\text{atm}] \quad (28)$$

pa jednačina (25) postaje :

$$R_{EXP} = C_u^V / x_g^L [\text{mol atm}^{-1}] \quad (29)$$

gde je R_{EXP} eksperimentalno dobijen koeficijent distribucije, C_u^V je koncentracija analita u vodenoj fazi [$\text{nmol}_{(\text{aq})}$], a x_g^L je molski udeo analita u generisanoj gasnoj smeši [$\text{nmol mol}^{-1}(\text{g})$].

Kako bi se uporedile koncentracije analita zadržanog u tečnoj fazi sa onima koje predviđa Henrijev zakon uvodi se faktor obogaćenja FO koji se računa kao odnos R_{EXP} i K_H (Okochi et al., 2004).

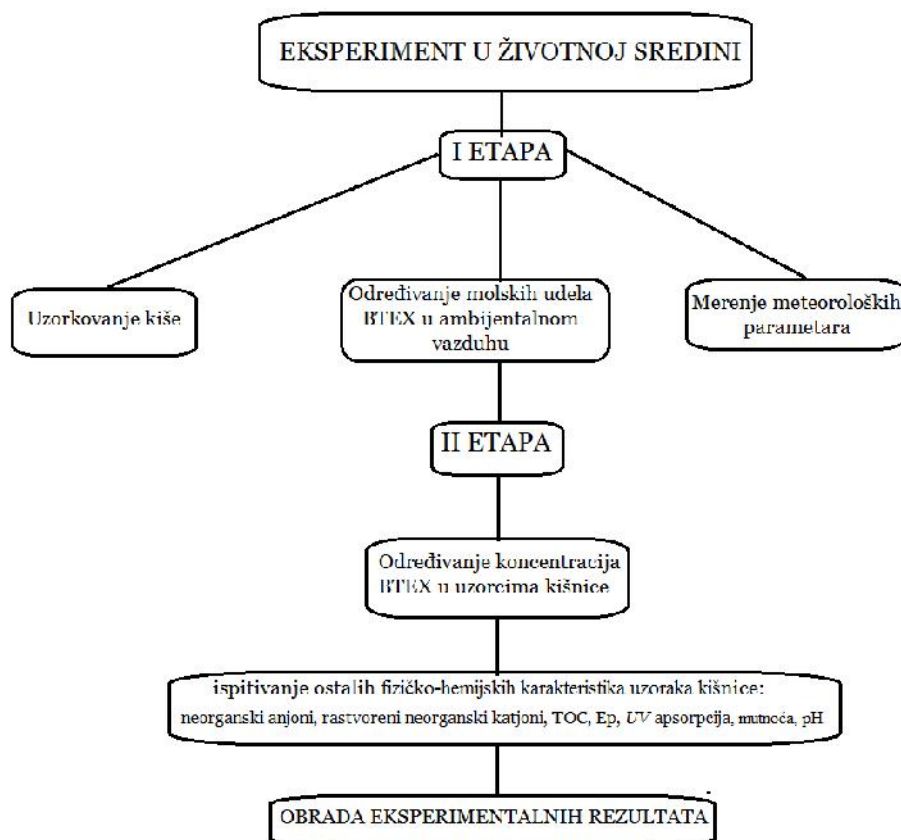
Analitički sistem opisan u ovom poglavlju ostavlja otvorenu mogućnost promene zapremine tečne faze izmenom reakcionog suda kao i analizu drugih jedinjenja koja nisu bila predmet ovog istraživanja.

5.2 Eksperiment u životnoj sredini

Nakon uspostavljanja analitičke metode za određivanje koeficijenta raspodele $BTEX$ između dvaju ispitivanih faza u laboratorijskim uslovima usledio je eksperiment u životnoj sredini. Eksperiment sproveden u životnoj sredini imao je za cilj da se odredi koeficijent raspodele ispitivanih jedinjenja između kiše i ambijentalnog vazduha i uticaj različitih činilaca prisutnih u životnoj sredini na ispitivanu raspodelu, kako bi se utvrdili mehanizmi spiranja $BTEX$ iz ambijentalnog vazduha mokrom depozicijom. Eksperiment u životnoj sredini se sastojao od dve etape (slika 25):

1. Tokom prve etape vršeno je istovremeno uzorkovanje kiše, određivanje molskih udela $BTEX$ u ambijentalnom vazduhu i merenje osnovnih meteoroloških parametara (temperatura vazduha, vazdušni pritisak, relativna vlažnost vazduha, brzina i smer vetra, intenzitet padavina - kiše);

2. Tokom druge etape vršeno je određivanje sadržaja *BTEX* u uzorcima kiše, ali i određivanje ostalih značajnih fizičko-hemijskih karakteristika uzoraka kiše koje mogu uticati na ispitivani fenomen .



Slika 25. Shema protokola eksperimenta u životnoj sredini

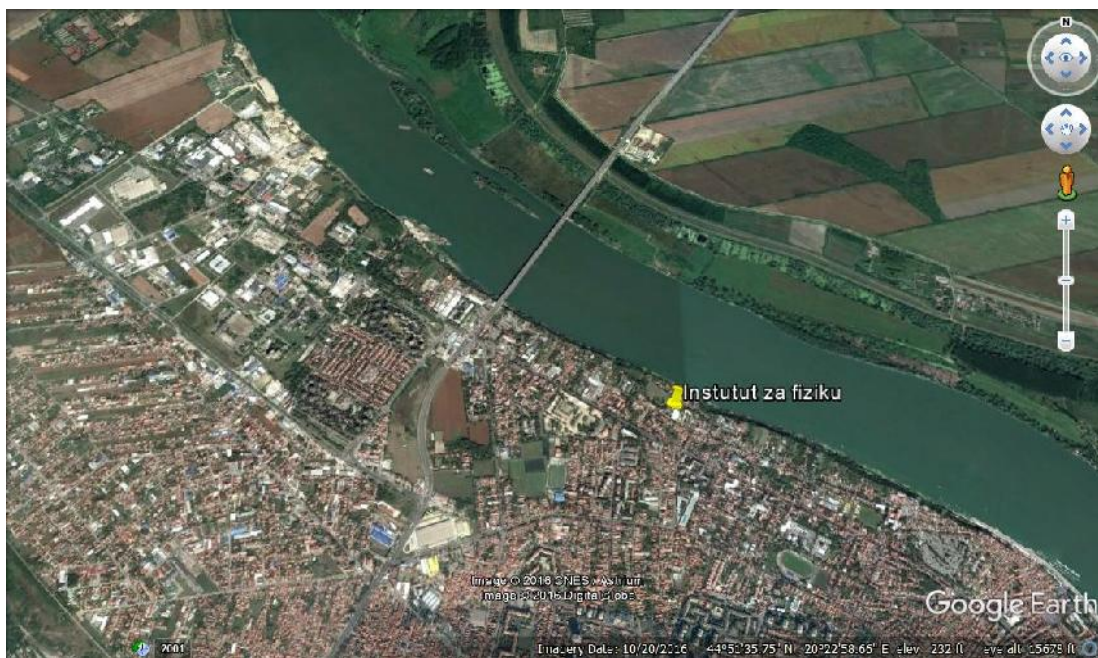
Važno je naglasiti da je eksperimentu u životnoj sredini prethodio dugi niz probnih ispitivanja sprovedenih u Gradskom zavodu za javno zdravlje, Beograd kojima je uspostavljen temelj protokola i jasno definisane procedure i parametri ispitivanja.

5.2.1 Eksperiment u životnoj sredini-prva etapa

Prva etapa eksperimenta u životnoj sredini obuhvatala je istovremeno uzorkovanje kiše i određivanje molskih udela ispitivanih jedinjenja u ambijentalnom vazduhu u realnom vremenu kako bi se odredio koeficijent raspodele *BTEX* između gasovite faze -

ambijentalnog vazduha, i tečne faze - kiše. Istovremeno, vršena su i merenja osnovnih meteoroloških parametara.

Uzorkovanje kiše, analiza ambijentalnog vazduha i merenje meteoroloških parametara sprovedeni su u Institutu za fiziku, Univerzitet u Beogradu (Zemun, Beograd, Srbija; 44°49' N, 20°28' E) smeštenom u stambenoj četvrti u neposrednoj blizini Dunava.



Slika 26. Lokacija mernog mesta, preuzeto sa Google Earth

5.2.1.1 Analitički sistem

Analitički sistem korišćen tokom prve etape sastojao se od kolektora kiše, uređaja za kontinualno merenje meteoroloških parametara i sistema za merenje molskih udela *BTEX* u ambijentalnom vazduhu u realnom vremenu. Kolektor kiše, usisna lula korišćena za uzorkovanje vazduha i oprema korišćena za merenje meteoroloških parametara bili su smešteni na krovnoj terasi iznad prvog sprata, na svega nekoliko metara uzajamne razdaljine.

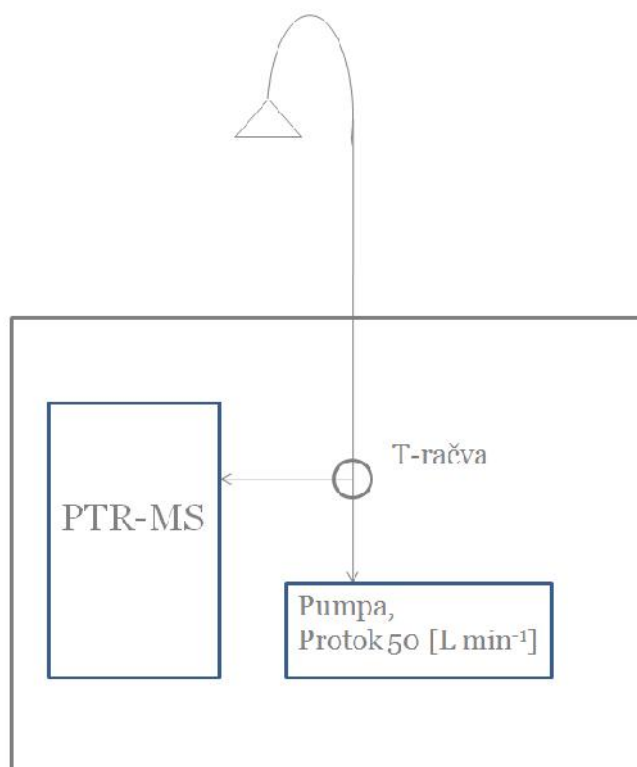
Nakon probnih ispitivanja utvrđena je potreba da se konstruiše i izradi kolektor kiše kojim će biti moguće sakupljanje uzoraka kiše relativno velike zapremine ($>1[L]$) u što kraćem vremenskom periodu. Velika zapremina uzorka kiše je značajna jer omogućava poboljšanje performansi analitičke metode sa aspekta granice detekcije, odnosno granice kvantifikacije. Naime, analiza uzoraka kiše istovetna je sa etapom 2

laboratorijskog eksperimenta. Granica detekcije i granica kvantifikacije analitičke metode pre svega zavise od performansi *PTR-MS* instrumenta vezano za analizu gasova koji dolaze do detektora. Kao što je opisano u poglavlju 5.1, koncentracija analiziranih jedinjenja u tečnoj fazi dobija se kao integral površine ispod izlaznog signala *PTR-MS* instrumenta od trenutka početka izduvavanja do trenutka uspostavljanja dinamičke ravnoteže između dve faze. Dakle, povećanjem zapremine tečne faze određene koncentracije povećava se i površina koja se integriše, pri istoj koncentraciji analita u tečnoj fazi, odnosno, apsolutna količina izduvanih jedinjenja koja se ispituju. Stoga, povećanjem zapremine tečne faze smanjuje se koncentracija ispitivanih jedinjenja u tečnoj fazi koju je moguće detektovati i kvantifikovati korišćenim analitičkim sistemom. Sa druge strane, skraćivanjem vremenskog perioda uzimanja uzorka kiše određene zapremine za rezultat ima povećanje broja uzoraka u jedinici vremena što omogućava da se ispitivani fenomeni tokom perioda uzorkovanja, padanja kiše, prate sa boljom vremenskom rezolucijom, pri čemu se u većem obimu iskorišćavaju mogućnosti *PTR-MS* instrumenta da vrši merenja u realnom vremenu.

Kao rezultat probnih ispitivanja napravljen je kolektor efektivne površine 9 [m²] koji se sastoji od dva pravougaona panela postavljena pod uzajamnim uglom od 90°, odnosno pod uglom od oko 45° u odnosu na horizontalnu površinu krova. Paneli se spajaju u centralni kanal kojim sakupljena kiša teče ka levku koji je montiran na jednom kraju kanala i kojim se uzorak sprovodi u posudu za uzorkovanje. Kako bi kiša koja se slije u kanal tekla ka odgovarajućem kraju kanala, kanal kolektora se nalazi pod uglom od 10° u odnosu na horizontalnu površinu krova. Paneli i centralni kanal zajedno sa levkom sačinjeni su od inertnih materijala (Šoštarić et al., 2017).

Kontinualna analiza ambijentalnog vazduha u cilju određivanja molskih udela ispitivanih jedinjenja vršena je u periodu pre pojave kiše i u toku uzorkovanja kiše. Analitički sistem za analizu ambijentalnog vazduha se sastojao od podsistema za uzorkovanje vazduha i *PTR-MS* instrumenta za analizu uzorkovanog vazduha, slika 27. Podsystem za uzorkovanje vazduha sastojao se od teflonskog creva unutrašnjeg prečnika 4 [mm], usisne lule i vakuum pumpe. Na dnu sistema se nalazila vakuum pumpa koja je usisavala ambijentalni vazduh kroz teflonsko crevo, dok se na vrhu sistema, nalazila usisna lula orijentisana tako da je ugao uzorkovanja bio 360°. Protok kroz sistem za

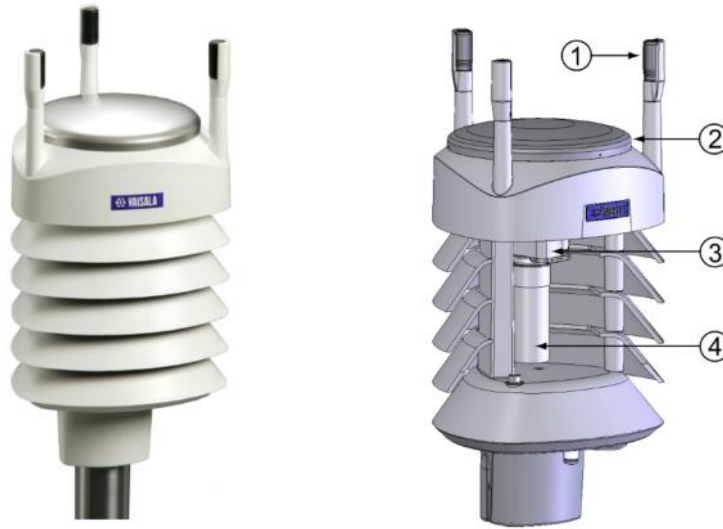
uzorkovanje vazduha bio je $50 \text{ [L min}^{-1}\text{]}$ kako bi vreme zadržavanja uzorka u sistemu bilo što kraće čime je smanjena mogućnost izmene uzorka u samom sistemu za uzorkovanje. Na delu sistema za uzorkovanje koji se nalazio u visini *PTR-MS* instrumenta nalazila se teflonska *T*-račva, odakle je, sporednim tokom, *PTR-MS* instrument zahvatao konstantnu količinu uzorka ambijentalnog vazduha. Kao i u laboratorijskom eksperimentu, molски udeli *BTEX* u ambijentalnom vazduhu mereni su u jedinicama $[\text{nmol molV}^{-1}_{(\text{g})}]$ (Šoštarić et al., 2017)



Slika 27. Shema analitičkog sistema za merenje koncentracija BTEX u ambijentalnom vazduhu

Radni parametri *PTR-MS* instrumenta tokom analiza sprovedenih u okviru eksperimenta u životnoj sredini su bili identični kao i prilikom laboratorijskog eksperimenta, poglavlje 5.1.

Osnovni meteorološki parametri među kojima su temperatura, relativna vlažnost vazduha, atmosferski pritisak, pravac i brzina vetra i količina i intenzitet padavina kontinualno su mereni korišćenjem kompaktne meteorološke stanice tipa *Vaisala Weather Transmitter WXT520*, (slika 28) povezane sa računarem za skladištenje izmerenih podataka.



Slika 28. Vaisala Weather Transmitter WXT520, 1-supersonični predajnici, 2-senzor padavina, 3-senzor pritiska, 4-senzor vlažnosti i temperature (na osnovu VAISALA, 2012)

Merenja svih navedenih parametara vrše se u realnom vremenu, s tim da je za skladištenje podataka izabran period usrednjavanja od 1 minut. Merenje pravca i brzine vetra zasniva se na *Vaisala WINDCAP*® senzorskoj tehnologiji, koja funkcioniše na principu tri ravnomerno raspoređena supersonična predajnika koji su smešteni na horizontalnoj površini na gornjem kraju meteorološke stanice. Vreme koje je potrebno ultrazvuku da pređe rastojanje od jednog do drugog predajnika zavisi od pravca [°] i brzine [m s^{-1}] vetra tako da se na osnovu dobijenih signala izračunavaju tražene veličine. Merenje količine i intenziteta padavina zasniva se na *Vaisala RAINCAP*® senzorskoj tehnologiji koja funkcioniše pomoću piezoelektričnog efekta. Kada piezoelektrični element biva pogođen kišnom kapi generiše električni signal srazmeran zapremini kišne kapi. Na osnovu intenziteta i frekvencije električnih signala izračunavaju se količina, intenzitet i trajanje kiše. Merenje temperature, relativne vlažnosti vazduha i atmosferskog pritiska zasniva se na *THERMOCAP*®, *HUMICAP*®180 i *BAROCAP*® senzorima respektivno. Senzori se sastoje od *RC* oscilatora i referentnih otpornika u odnosu na koje se meri kapacitivnost oscilatora, na osnovu čega se izračunavaju tražene veličine. Kalibracija meteorološke stanice vrši se redovno u skladu sa preporukama proizvođača (VAISALA, 2012).

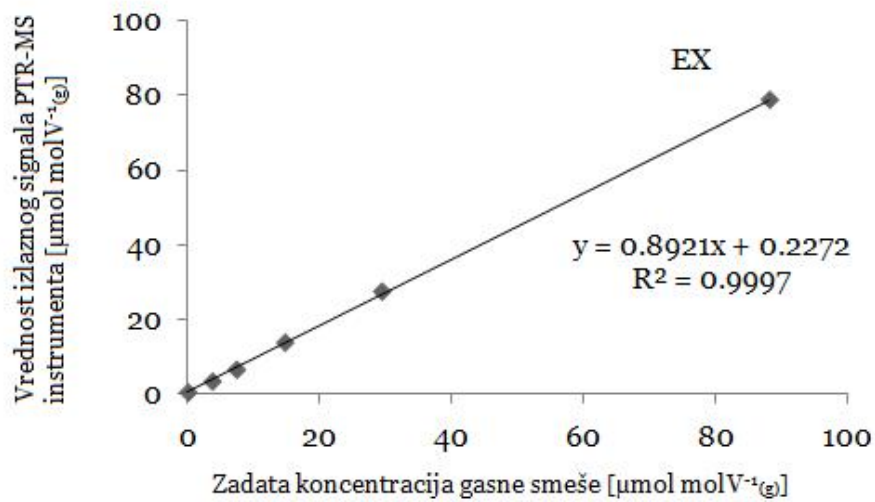
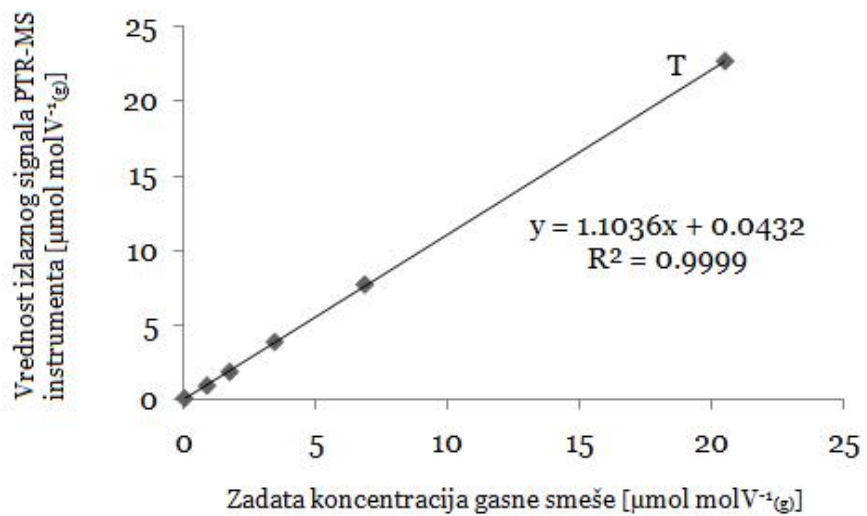
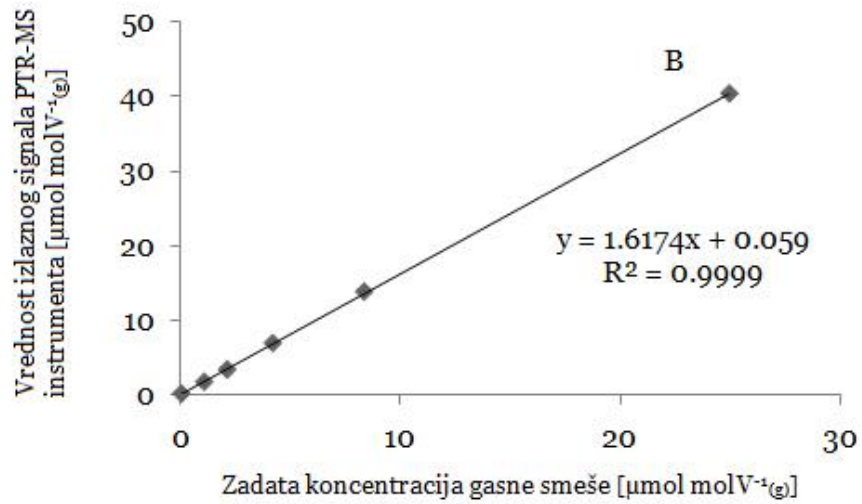
5.2.1.2 Protokol prve etape eksperimenta u životnoj sredini

Protokol prve etape eksperimenta u životnoj sredini obuhvatao je dva koraka, pripremu za uporedno uzorkovanje kiše i merenje molskih udela *BTEX* u ambijentalnom vazduhu i meteoroloških parametara, prvi korak, i proces uporednog uzorkovanja i merenja, drugi korak. Termin sprovođenja eksperimenta planiran je na osnovu vremenske prognoze. Kada bi vremenskom prognozom bila predviđena pojava kiše otpočinjale su pripreme u okviru prvog koraka eksperimenta u životnoj sredini. Pripreme su se odnosile na kolektor kiše i *PTR-MS* instrument. Oprema za merenje meteoroloških parametara bila je neprekidno uključena i nije zahtevala pripremu. Pre svakog ciklusa uzorkovanja kolektor kiše bio je temeljno ispiran. Ispiranje je prvo vršeno slapom vodovodske vode pod pritiskom kako bi se sa površina kojima se sakuplja kiša otklonile nataložena prašina i ostale nečistoće. Nakon toga kolektor je temeljno ispiran ultra čistom vodom kako bi se uklonile i eventualne smetnje koje bi mogle biti uzrokovane sastavom vodovodske vode. Uspešnost pripreme ispitivana je tako što je ultra čista voda koja se slivala niz panele i kanal kolektora kiše sakupljana i analizirana potpuno identičnim postupkom kao i realni uzorci kiše. Ovaj uzorak predstavljao je terensku slepu probu. Priprema *PTR-MS* instrumenta sastojala se iz uopštene i svakodnevne pripreme. Uopštena priprema je podrazumevala uspostavljanje radnih parametara (temperatura pojedinih celina i vakuuma u pojedinim sklopovima) u periodu koji je prethodio kišnom periodu u kom su se planirale kampanje uzorkovanja i merenja, dok je posebna priprema podrazumevala kalibraciju *PTR-MS* instrumenta pre svake kampanje merenja. Tokom perioda u kojima su vršene kampanje uzorkovanja *PTR-MS* instrument bio je neprekidno uključen kako bi radni parametri, pre svih temperatura i vakuum mernih sklopova, bili konstantno uspostavljeni. Kalibracija *PTR-MS* instrumenta za određivanje molskih udela *BTEX* u ambijentalnom vazduhu je vršena u šest tačaka, pet tačaka sa različitim molskim udelima *BTEX* u gasnoj smeši i jedna tačka dobijena analizom nultog gasa (tabela 10). Postupak kalibracije bio je istovetan postupku kalibracije u laboratorijskom eksperimentu, s tom razlikom što se između DDS i *t*-račve nije nalazila ispiralica.

Tabela 10. Molski udeli gasnih smeša korišćenih tokom kalibracije analitičkog sistema za merenje ambijentalnih koncentracija BTEX

| | <i>B</i> | <i>T</i> | <i>EX</i> |
|--|-----------------|-----------------|------------------|
| Molski udeo 1 [nmol molV⁻¹(g)] | 1,0 | 0,9 | 3,7 |
| Molski udeo 2 [nmol molV⁻¹(g)] | 2,1 | 1,7 | 7,4 |
| Molski udeo 3 [nmol molV⁻¹(g)] | 4,2 | 3,4 | 14,7 |
| Molski udeo 4 [nmol molV⁻¹(g)] | 8,3 | 6,8 | 29,4 |
| Molski udeo 5 [nmol molV⁻¹(g)] | 25,0 | 20,5 | 88,2 |

Molski udeli ispitivanih analita u gasnoj smeši se razlikuju od onih primenjenih tokom laboratorijskog eksperimenta kako bi bili bliži molskim udelima ispitivanih jedinjenja u ambijentalnom vazduhu koji su karakteristični za predmetno merno mesto. Kao i u laboratorijskom eksperimentu zavisnost izlaznog signala *PTR-MS* instrumenta od molskog udela gasne smeše ispitivanih jedinjenja opisana je linearnom funkcijom sa koeficijentom korelacije (R^2) većim od 0,999 za sva tri ispitivana analita (slika 29).



Slika 29. Primer kalibracionih funkcija prilikom jedne od kalibracija

Sastav smeše korišćene za kalibraciju tokom eksperimenta u životnoj sredini prikazan je u tabeli 11.

Tabela 11. Molski udeli BTEX u sertifikovanoj gasnoj smeši [$\mu\text{mol mol}^{-1}(\text{g})$]

| Komponenta | Molski udeli |
|-------------------|--------------|
| Benzen | 2,08 |
| Toluen | 1,71 |
| Etilbenzen | 1,96 |
| o-Ksilen | 1,83 |
| m-Ksilen | 1,71 |
| p-Ksilen | 1,85 |

Provera kalibracije *PTR-MS* instrumenta vršena je pre svake kampanje uzorkovanja kiše i merenja molskih udela *BTEX* u ambijentalnom vazduhu.

Trenutak početka padavina određivan je pažljivim posmatranjem vremenskih prilika. Prilikom pojave prvih kapi kiše zabeležen je ciklus koji se u tom trenutku odvijao na *PTR-MS* instrumentu i postavljena je posuda za sakupljanje uzoraka kiše. Ovaj trenutak označava početak koraka 2. Sakupljanje uzoraka kiše vršeno je u bocama od braon stakla zapremine 1,3 [L]. Pre uzorkovanja boce su prane korišćenjem specijalizovane mašine za pranje laboratorijskog posuđa, proizvođača *Steelco* (slika 30) laboratorijskim deterdžentom, bez upotrebe organskih rastvarača kako bi se prevenirala eventualna kontaminacija, i sušene na 105 [°C] u trajanju od dva sata.



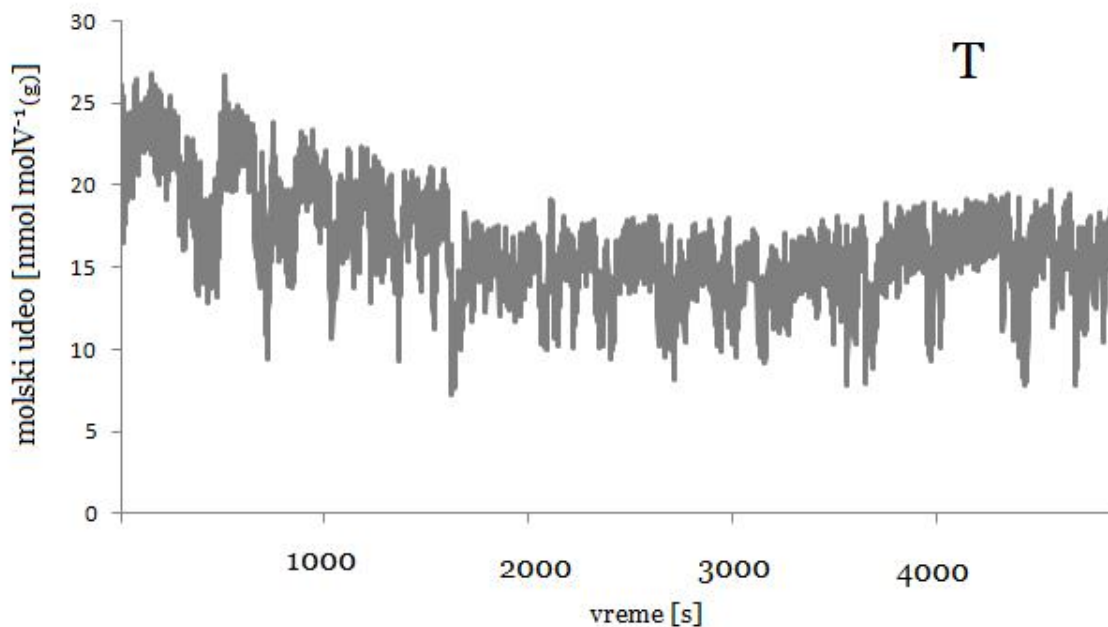
Slika 30. Specijalizovana mašine za pranje laboratorijskog posuđa, *Steelco*

U okviru kontrole kvaliteta procesa vezanih za analitičke postupke na 10 opranih i osušenih boca 2 su nasumično odabirane punjene ultra čistom vodom i analizirane kao i uzorci kiše. Ovi uzorci predstavljali su laboratorijsku slepu probu. Interval uzorkovanja nije bio vremenski, već zapreminski definisan i trajao je onoliko koliko je bilo potrebno da se sakupi 1,3 [L] uzorka kiše. Prilikom uzorkovanja boce su punjene do samog vrha kako bi se onemogućilo isparavanje ispitivanih jedinjenja u gasovitu fazu iznad tečne faze (*headspace*). Pre zatvaranja boce sa uzorkom vršena su merenja temperature uzoraka kiše za svaki pojedini uzorka radi daljih izračunavanja. Temperatura uzoraka kiše merena je digitalnim termometrom proizvođača *TESTO*, slika 31, koji je redovno kalibrisan u skladu sa preporukom proizvođača.



Slika 31. Termometar testo

Tokom uzorkovanja kiše intenzitet kiše je bio promenljiv što je rezultovalo različitim vremenom potrebnim za sakupljanje pojedinih uzoraka. Ciklus *PTR-MS* instrumenta koji se odvijao u trenutku započinjanja, odnosno završetka uzimanja svakog od uzoraka kiše je beležen u laboratorijski dnevnik kako bi svakom uzorku kiše mogao da se pridruži odgovarajući uzorak ambijentalnog vazduha. Za vrednost izmerenih molskih udela *BTEX* u ambijentalnom vazduhu koje su odgovarale svakom pojedinačnom uzorku kiše uzimana je prosečna vrednost izmerenih ambijentalnih koncentracija u periodu sakupljanja uzorka. Na slici 32 prikazan je signal *PTR-MS* instrumenta prilikom analize koncentracije *BTEX* u ambijentalnom vazduhu.



Slika 32. signal PTR-MS instrumenta prilikom analize ambijentalnog vazduha tokom jednog od kišnih dana

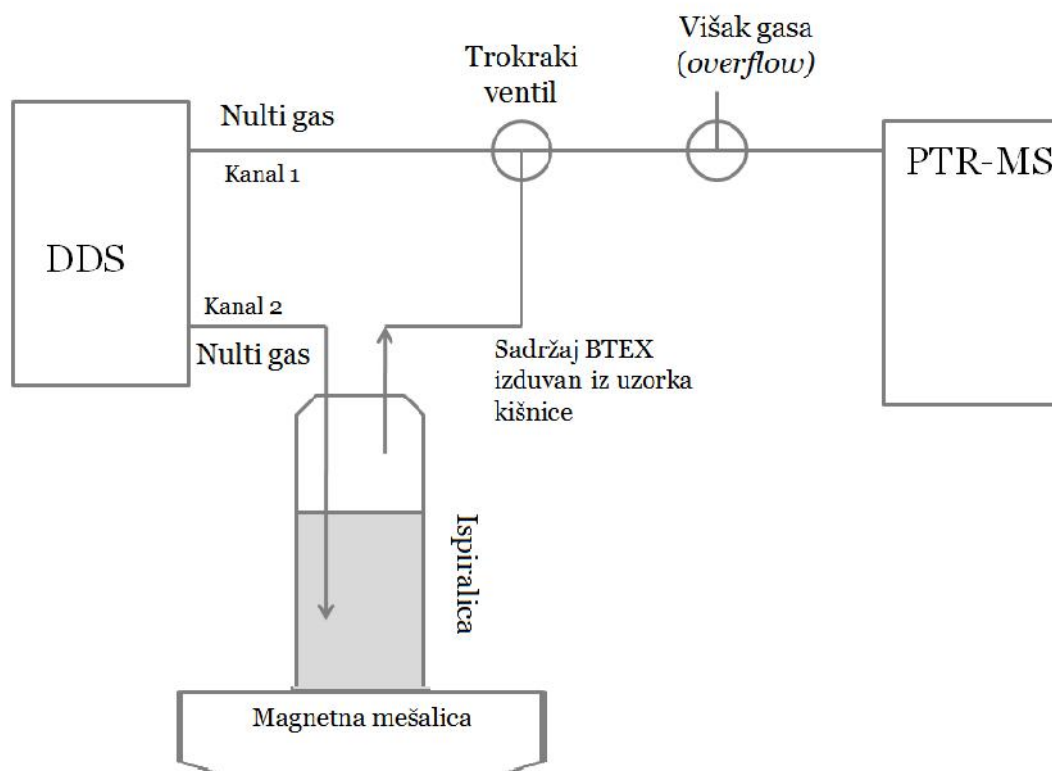
Poslednji uzorak kiše koji je uzorkovan tokom svakog ciklusa uzorkovanja je u sudu dva puta veće zapremine od ostalih (2,6 [L]), dupli uzorak, i on bi se odmah po završetku uzorkovanja homogenizovao i podelio na dva uzorka zapremine od 1,3 [L]. Ova mera uvršćena je u protokol koraka 2 etape 1 kako bi se utvrdilo da li stajanjem uzorka u periodu od završetka uzorkovanja do početka analize može doći do promene njegovog sastava sa aspekta sadržaja *BTEX*. Uzimanjem poslednjeg uzorka u ciklusu uzorkovanja završavala se prva i počinjala druga etapa eksperimenta u životnoj sredini. Do početka druge etape uzorci su držani na tamnom mestu na kom je temperatura bila na nivou ambijentalne.

5.2.2 Eksperiment u životnoj sredini-druga etapa

Druga etapa eksperimenta u životnoj sredini je takođe obuhvatila dva koraka. Prvi korak bio je određivanje sadržaja *BTEX* u uzorcima kiše i otpočinjao je odmah nakon završetka uzorkovanja kiše. Drugi korak bio je ispitivanje ostalih fizičko-hemijskih karakteristika uzoraka kiše koji mogu imati uticaj na raspodelu *BTEX* između dve faze.

5.2.2.1 Analitički sistem za određivanje sadržaja BTEX u uzorcima kiše

Analitički sistem korišćen za analizu uzoraka kiše suštinski je bio veoma sličan onom koji je korišćen u laboratorijskom eksperimentu. Razlika je bila u tome što je tokom analize kiše kroz oba kanala proticao nulti gas, sintetički vazduh bez prisustva ispitivanih jedinjenja, dok je trokraki ventil bio smešten iza ispiralice (slika 33).



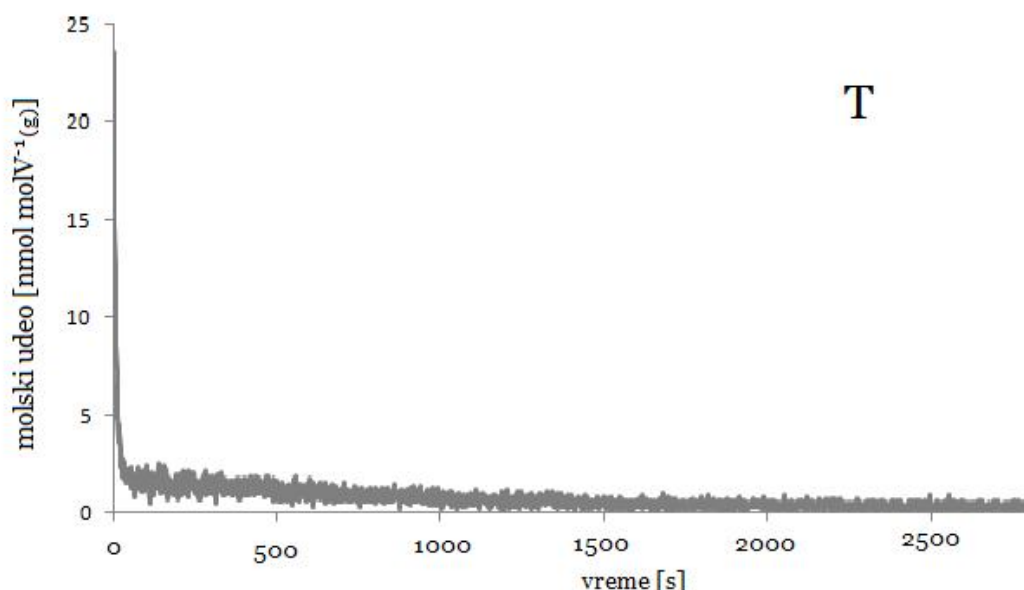
Slika 33. Shema analitičkog sistema korišćenog tokom ispitivanja sadržaja BTEX u uzorcima kiše

5.2.2.2 Protokol druge etape eksperimenta u životnoj sredini

Protokolom koraka 1 druge etape eksperimenta u životnoj sredini kojim se vrši određivanje sadržaja BTEX u uzorcima kiše obuhvaćeni su analitički postupak, redosled analize uzoraka kiše i kontrolnih uzoraka, prateće radnje tokom analize uzoraka kiše, kalibracija i provera kalibracije analitičkog sistema.

Analitički postupak tekao je tako da se nakon okončanja prve etape formira analitički sistem u skladu sa shematskim prikazom na slici 33. Kroz kanal 1 DDS se preko t -račve PTR-MS instrumenta snabdeva nultim gasom dok se izlazni signal PTR-MS instrumenta ne spusti do nivoa očekivanog za uzorak nultog gasa, dok kroz kanal 2 ne protiče gas.

Nakon toga, boca sa uzorkom se dobro promućka, u gasnu ispiralicu se sipa 1[L] nefiltriranog uzorka i ispiralica se zatvori. Ostatak uzorka se prenese u braon staklenu bocu od 250 [mL] i odvaja za korak 2 druge etape eksperimenta u životnoj sredini. Zatim se istovremeno kroz kanal 2 pusti da teče nulti gas i trokraki ventil okrene tako da u *PTR-MS* instrument dolazi nulti gas iz kanala 2 koji je prošao kroz uzorak kiše u ispiralici. Ako su u uzorku prisutni ispitivani analiti izlazni signal *PTR-MS* instrumenta naglo poraste i počne postepeno da opada, kao što je ilustrovano na slici 34.



Slika 34. Izlazni signal PTR-MS instrumenta prilikom analize uzorka kiše

Analiza svakog od uzoraka kiše traje dok se vrednosti izlaznog signala *PTR-MS* instrumenta ne vrata na nivo pre promene pozicije trokrakog ventila. Redosled analiziranja uzoraka uređen je tako da se zadovolje zahtevi *QA/QC* programa, ali i da što manje vremena protekne između uzimanja uzorka i same analize. Prvo je bila analizirana jedna proba duplog uzorka, zatim svi ostali uzorci počevši od prvog do pretposlednjeg redosledom kojim su vršena uzorkovanja da bi poslednja bila analizirana druga proba duplog, poslednjeg uzorka. Zatim su analiziran terenska i laboratorijske slepe probe i vršena je provera kalibracije analitičkog sistema. Provera kalibracije analitičkog sistema vršena je proverom kalibracione funkcije u tri kalibracione tačke, dva koncentraciona nivoa i nultog gasa. Kalibracija analitičkog sistema vršena je istovetno kao i kalibracija tokom laboratorijskog eksperimenta s tom razlikom što se u

sistemu sada nalazila ispiralica zapremine 1 [L]. Analogno laboratorijskom eksperimentu ispiralica je bila iste visine kao i one manjih zapremina dok se povećanje zapremine postizalo povećanjem prečnika ispiralice. Kalibracioni nivoi su identični kao i pri kalibraciji analitičkog sistema za merenje molskih udela *BTEX* u ambijentalnom vazduhu prikazani u tabeli 10. Kao i u laboratorijskom eksperimentu zavisnost izlaznog signala *PTR-MS* instrumenta od koncentracije gasne smeše ispitivanih jedinjenja opisana je linearnom funkcijom sa koeficijentom korelacije (R^2) većim od 0,999 za sva tri ispitivana analita.

Svakodnevna kontrola kvaliteta analitičkog sistema podrazumevala je analizu terenske i laboratorijskih slepih proba i proveru kalibracije analitičkog sistema. Kvalitet celokupnog analitičkog postupka ocenjivan je kao zadovoljavajući ukoliko su, nakon kvantifikacije, rezultati dobijeni analizom terenske i laboratorijskih slepih proba, odnosno kalibracione tačke na nivou nultog gasa pokazivali vrednosti manje od granice detekcije analitičkog sistema, dok su kriterijumi za proveru kalibracione funkcije postavljeni tako da razlika između zadate i očitane vrednosti ne sme biti veća od $\pm 5\%$. Granica detekcije i granica kvantifikacije analitičkog sistema određivane su analizom uzoraka slepih proba, ultra čiste vode, koji su ponavljani 7 puta. Izračunavanjem standardne devijacije ponovljenih merenja i njenim množenjem sa 3 odnosno 7 dobijene su granica detekcije i granica kvantifikacije metode. Za granicu kvantifikacije dobijene su vrednosti od 10 [nmol_(aq)] za **B** i **T**, odnosno 20 [nmol_(aq)] za **EX**.

5.2.2.3 Ispitivanje fizičko-hemijskih karakteristika uzoraka kiše

Na Henrijevu konstantu a samim tim i na raspodelu između tečne i gasovite faze u ambijentalnim uslovima mogu uticati i fizičko-hemijske karakteristike kiše kao što su pH, sastav kiše, prisustvo suspendovanih i površinski aktivnih materija, kao i koncentracije različitih materija prisutnih u kiši među kojima su rastvorene soli, različita organska jedinjenja, kiseline i druge (Dewulf et al., 1995; Feigenbrugel et al., 2004; Allou et al., 2011; Okochi et al. 2004, Okochi et al. 2005; Sato et al. 2006).

Kako bi se utvrdio uticaj navedenih faktora na raspodelu ispitivanih jedinjenja između ambijentalnog vazduha i kiše, drugi korak druge etape eksperimenta u životnoj sredini obuhvatio je fizičko-hemijsku analizu uzoraka kiše koja je obuhvatila sledeće parametre:

neorganski anjoni, rastvoreni neorganski katjoni, ukupni organski ugljenik (*TOC-total organic carbon*), elektroprovodljivost (E_P), *UV* ekstinkcija, mutnoća i pH. Analiza navedenih parametara vršena je iz 250 [mL] izdvojenih tokom prve etape eksperimenta u životnoj sredini (Šoštarić et al., 2017). Sva navedena ispitivanja vršena su u Laboratoriji Centra za humanu ekologiju i ekotoksikologiju Gradskog zavoda za javno zdravlje, Beograd. Ispitivanja su sprovedena standardnim referentnim metodama za koje je ova laboratorija i akreditovana u skladu sa standardom SPRS ISO 17025 (GZJZ, 2017), čime se garantuje kvalitet dobijenih podataka. Stoga, u daljem tekstu protokol izvođenja pojedinih analiza neće biti detaljno opisivan, već će samo biti dat osvrt na metode i analitičku opremu kojom su navedena ispitivanja vršena.

Priprema uzoraka vršena je za primenu metoda kojima se određuju neorganski anjoni i rastvoreni katjoni u uzorcima kiše, koja se sastojala od filtracije kroz filter za špric sa membranom od celuloze i veličinom pore od 45 μm (*Econofilter, Agilent*). Ostali parametri su određivani iz uzoraka koji nisu prošli nikakav tretman pre same analize.

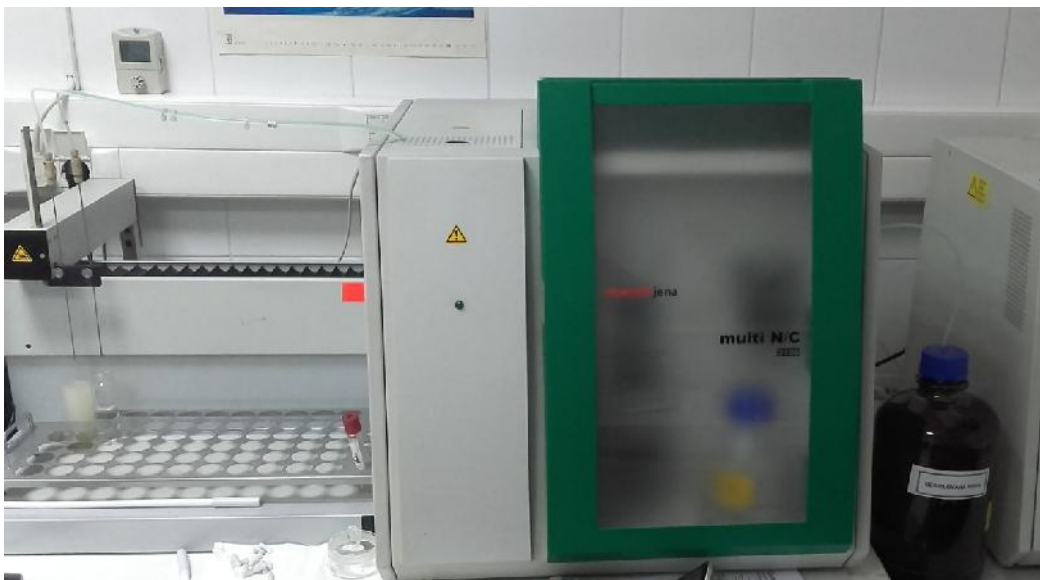
Određivanje neorganskih anjona, (F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_2^- i NO_3^-), vršeno je metodom *US EPA 300.1:1997* (USEPA, 1997). Princip metode se zasniva na razdvajanju odabranih anjona tehnikom jonske hromatografije. Uzorak kiše se, nakon filtracije, putem autosemplera injektuje u jonski hromatograf. Anjoni koji se hromatografski razdvajaju i kvantifikuju, primenom predkolone, analitičke kolone, supresora i detektora na bazi elektroprovodljivosti. Analiza uzoraka kiše vršena je korišćenjem instrumenta *Methrom 761 Compact IC* (slika 35), opremljenog kolonom tipa *Metrosep A Supp 5 - 250/4.0*, pri čemu je kao mobilna faza korišćena smeša natrijum karbonata i natrijum hidrogenkarbonata.



Slika 35. Jonski hromatograf

Određivanje rastvorenih neorganskih katjona, (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+}), vršeno je metodom *SRPS EN ISO 14911:1998* (ISS, 1998). Princip metode se zasniva na razdvajanju odabranih anjona tehnikom jonske hromatografije. Nakon pripreme uzorka filtracijom, uzorak se putem autosemlera injektuje u jonski hromatograf. Za ovu vrstu analize korišćen je isti instrument kao i za određivanje anjona, s tim da se hromatografsko razdvajanje vršilo na koloni *Metrosep C 4 - 100/4.0*, uz primenu smeše dipikolinske i azotne kiseline kao mobilne faze.

Određivanje ukupnog organskog ugljenika u uzorcima kiše, vršeno je metodom *SRPS ISO 8245:2007* (ISS, 2007). Princip metode zasniva se na oksidaciji organskog ugljenika prisutnog u uzorcima kiše pod dejstvom ultraljubičastog zračenja uz dodatak natrijum persulfata do ugljen-dioksida, koji se zatim kvantifikuje korišćenjem detektora baziranog na detekciji infracrvenim zracima. Za analizu uzoraka kiše korišćen je instrument *PPM LABTOC analizer*, proizvođaća *Proces monitoring*, 1999 (slika 36).



Slika 36. TOC analizator

Određivanje električne provodljivost u uzorcima kiše, vršeno je metodom *SRPS EN 27888:2009* (ISS, 2009). Princip metode se zasniva, upravo na merenju električne provodljivosti ispitivanog uzorka korišćenjem odgovarajuće elektrode.

Za analizu uzoraka kiše korišćen je instrument *Metrohm 712 conductometer* (slika 37).



Slika 37. Konduktometar

Određivanje UV ekstinkcije uzoraka kiše vršeno je metodom *SMEWW 5910 B* (SMEWW, 2000). Princip metode se zasniva na apsorpciji UV zračenja talasne dužine 253,7 [nm], pre svega aromatičnih jedinjenja prisutnih u uzorcima kiše, ali i drugih organskih jedinjenja kao što su huminske materije. Intenzitet apsorbovanog zračenja

srazmeran je koncentraciji organskih jedinjenja. Za analizu uzoraka kiše korišćen je instrument *Analytik Jena, SPECORD 50, UV VIS spectrophotometer* (slika 38)



Slika 38. Spektrofotometar

Određivanje mutnoće uzoraka kiše vršeno je metodom *US EPA 180.1:1993* (USEPA, 1993). Princip metode se zasniva na poređenju intenziteta rasute svetlosti analiziranog uzorka sa intenzitetom rasute svetlosti standardne referentne suspenzije. Intenzitet rasute svetlosti direktno je srazmerna mutnoći ispitivanog uzorka, koja se izražava u nefelometrijskim jedinicama mutnoće (NTU). Kao standardna suspenzija za mutnoću se koristi komercijalno dostupni formazinski polimer. Za analizu uzoraka kiše korišćen je instrument *HACH 2100N Laboratory Turbidimeter*, (slika 39).



Slika 39. Nefelometar

Određivanje pH uzoraka kiše vršeno je metodom *SRPS EN ISO 10523:2016* (ISS, 2016). Princip metode se zasniva na merenju razlike potencijala elektrohemijske ćelije pH-metrom. Za analizu uzoraka kiše korišćen je instrument *Metrohm 781 pH meter* (slika 40).



Slika 40. pH metar

5.2.2.3 Uticaj sadržaja kiše na raspodelu BTEX između dve faze

Kako bi se između ostalog utvrdilo koji, i u kojoj meri, fizičko-hemijski parametri kiše utiču na raspodelu *BTEX* između ambijentalnog vazduha i kiše sprovedena su dodatna laboratorijska ispitivanja. Nakon izvršenih ispitivanja sadržaja *BTEX* u kiši i

određivanja ostalih fizičko-hemijskih parametara 10 uzoraka kiše sa različitim osobinama su, nakon određivanja sadržaja *BTEX*, podvrgnuti potpunom protokolu laboratorijskog eksperimenta, zajedno sa uzorkom ultra čiste vode kako bi se utvrdilo da li i u kojoj meri sastav kiše utiče na ispitivani fenomen. Ispitivanja su vršena sa zapreminom tečne faze od 500 [mL]. Sa ciljem da se utvrdi u kojoj se meri uzorak kiše izmenio kroz proces izduvavanja pri određivanju koncentracije *BTEX* uzorci kiše su nakon izduvavanja ponovo analizirani radi utvrđivanja opštih fizičko-hemijskih parametara.

5.2.3 Obrada eksperimentalnih podataka

Nakon izvršenih eksperimentalnih merenja usledili su obrada podataka i izračunavanja. Prvo su vršena izračunavanja koncentracije *BTEX* u uzorcima kiše. Ova izračunavanja vršena su istovetno kao i prilikom izračunavanja koncentracije *BTEX* u tečnoj fazi u drugoj etapi laboratorijskog eksperimenta. Dakle, nakon fitovanja signala korišćenjem parametarskih funkcija i statističkih testova izračunavala se količina, Q_k , odnosno koncentracija, C_k , svakog od analita u svakom od uzoraka kiše. Sledeći korak bio je izračunavanje pripadajućih molskih udela svakog od ispitivanih analita u ambijentalnom vazduhu za svaki od uzoraka kiše, x_g^A . Vrednosti molskih udela ispitivanih analita u ambijentalnom vazduhu dobijeni su izračunavanjem aritmetičke sredine izmerenih molskih udela u ambijentalnom vazduhu u periodu sakupljanja pripadajućeg uzorka kiše. Kao što je rečeno u poglavlju 4, signal *PTR-MS* instrumenta zavisi od količine vlage u ispitivanom uzorku. Uticaj vlage na ispitivani uzorak u slučaju ispitivanja ambijentalnog vazduha kompenzovan je paćenjem protonizovane mase m/z 37. Na osnovu rezultata izračunavanja prema jednačini (29), kao i u laboratorijskom eksperimentu, izračunavan je koeficijent raspodele za svaki par uzoraka ambijentalni vazduh/kiša. Nakon izračunavanja R_{EXP} usledilo je i izračunavanje faktora obogaćenja. Za razliku od laboratorijskog eksperimenta koji se vršio u kontrolisanim uslovima pri konstantnoj temperaturi, u eksperimentu u životnoj sredini to nije bilo moguće. Kao što je rečeno u poglavlju 4, K_H pokazuje snažnu zavisnost od temperature pa je na osnovu jednačine (12), izračunavan $K_H(T)$ za svaki par uzoraka, pri čemu je za vrednost temperature korišćena temperatura uzorka kiše (T_K) merena u trenutku završetka uzorkovanja svakog od uzoraka.

Kao jedna od osnovnih osobina troposfere ističe se pad temperature sa porastom visine. Kako bi se, zbog izražene zavisnosti K_H od temperature, ispitalo koliko dobro temperatura uzorka kiše predstavlja različite temperaturske uslove kroz koje kap kiše prolazi na putu od oblaka do kolektora kiše vršena su i izračunavanja $K_H(T)$ na različitim visinama. Vrednosti temperature na različitim visinama su zatim unošene u jednačinu (12) i izračunavan je profil vrednosti $K_H(T_P)$, kao i prosečna vrednost $K_H(T_P^{avg})$ na putu kapi koja je kasnije poređena sa vrednošću $K_H(T_K^{avg})$ dobijenom na osnovu prosečne temperature uzorka kiše u posmatranom danu. Podaci o visini, kao i o vrsti oblaka dobijani su sa Aerodrom Nikola Tesla, smeštenog na oko 8,9 km udaljenosti od mernog mesta u pravcu zapad-jugozapad.

Za odgovarajuću visinu oblaka temperaturski profili na različitim geopotencijalima (*geopotential height-gph*) su dobijeni iz arhive *Global Data Assimilation System-GDAS1* (GDAS1, 2015).

Na raspodelu ispitivanih jedinjenja između tečne i gasovite faze u životnoj sredini može da utiče veliki broj faktora. U okviru ove disertacije ispitivani su sledeći faktori: molski udeli ispitivanih jedinjenja u ambijentalnom vazduhu, meteorološki parametri, fizičko-hemijske karakteristike i sastav kiše.

Veza između ambijentalnih koncentracija *BTEX*, faktora obogaćenja i fizičko-hemijskih karakteristika kiše sa jedne, odnosno pravca i brzine vetra sa druge strane ispitivana je korišćenjem alatke *bivariate polar plot analyses-BPPA*, zasnovane na ispitivanju u polarnom koordinatnom sistemu (Carslaw i Beevers, 2013), implementirane u *Openair* paketu (Carslaw i Ropkins, 2012) programskog jezika za statistička izračunavanja *R* (Team, 2014).

Poreklo vazdušnih masa određuje se korišćenjem *HYSPLIT* modela (Draxler i Rolph, 2014). *HYSPLIT* je akronim punog naziva primenjenog modela koji na engleskom jeziku glasi: *HYbrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model*. Poreklo vazdušnih masa određeno je *HYSPLIT* modelom na osnovu 72-časovnih trajektorija unazad, kao što je prikazano u radu Stojić i koautori, (2016) korišćenjem *Opentraj* paketa (Opentraj, 2015) u okviru programskog jezika za statistička izračunavanja *R* (Team, 2014).

Identifikacija i doprinos pojedinih vrsta izvora na koncentracije *BTEX*, kao i na koncentracije odnosno vrednosti ostalih ispitivanih fizičko-hemijskih parametara u uzorcima kiše ispitivana je korišćenjem receptorskog modela *Unmix* (USEPA, 2007).

Unmix model se koristi pri analizi različitih uzoraka iz životne sredine među kojima su pored ambijentalnog vazduha i uzoraka mokre depozicije još i uzorci površinskih voda, sedimenta i vazduha zatvorenog prostora. Ideja na kojoj se *Unmix* zasniva jeste da eksperimentalni podaci govore za sebe sa ciljem da se reši pitanje smeše podrazumevajući da su podaci linearna kombinacija nepoznatog broja izvora nepoznatog sastava sa nepoznatim doprinosom svakom od uzoraka. Na osnovu rezultata merenja pojedinih parametara *Unmix* model vrši procenu broja različitih vrsta izvora, sastav pojedinih izvora i doprinos pojedinih izvora svakom od uzoraka. Broj mogućih promenljivih koje su korišćene kao ulazni podatak za *Unmix* model u okviru ove disertacije određivan je metodom pokušaja i greške kako bi se dobili rezultatai koji imaju fizički smisao. Kao ulazni podatak za vrednosti pojedinih parametara koje su bile ispod granice detekcije korišćena je polovina vrednosti granice detekcije.

Statistički značaj uticaja različitih parametara na raspodelu *BTEX* između posmatranih faza određivan je korišćenjem multivarijativnih metoda. Odabir parametara koji imaju najveći uticaj na obogaćenje tečne faze i na koje će biti primenjene multivarijativne metode (*MVA*) izvršen je korišćenjem statističkog paketa *Guided Regularized Random Forest (GRRF)* u okviru programskog jezika za statistička izračunavanja *R* (Team, 2014). Kao ulazni podaci za *GRRF* korišćeni su rezultati dobijeni primenom metode *Random Forest* na set eksperimentalnih podataka dobijenih u okviru eksperimenta u životnoj sredini, koji su poslužili za dalje navođenje metode *Regularized Random Forest*. (Deng, 2013).

Ispitivanje veze između *FO* i parametara koji su najznačajniji za određivanje samog *FO* vršeno je korišćenjem 24 *MVA* metode implementirane u *Weka* statističkom softveru (Frank et al., 2005). *Weka* predstavlja grupu algoritama za mašinsko učenje u cilju otkrivanja zakonitosti u podacima (*data-mining*) koja sadrži alate za predobradu, klasifikaciju, regresiju, klasterizaciju i vizuelizaciju. Činjenica da su sve tehnike mašinskog učenja koje se koriste u ovoj disertaciji implementirane u *Weka* omogućava

jednostavno i zasnovano uzajamno poređenje. Pored metoda koje su implementirane u *Weka* 3.8, u obradi podatak korišćene su u i druge regresione metode koje su dostupne u okviru nezvanične *Weka* baze. Sledi lista i kratak opis primenjenih metoda:

Alternating Model Tree se bazira na naizmeničnom stablu odlučivanja (Frank et al., 2015). Ona sadrži čvorove odlučivanja i predikcije, i koristi jednostavne linearne regresione funkcije umesto konstantnih čvorova predikcije. Pored toga, aditivna regresija korišćenjem *forward stagewise* modeliranja se koristi za rast stabla.

Conjunctive Rule je algoritam za mašinsko učenje poznat kao induktivno učenje. Cilj metode je da indukuje set pravila na osnovu uopštenog znanja o podacima, uz istovremenu optimizaciju samog algoritma (Cohen, 1995).

Decision Stump je jednostepeno stablo odlučivanja gde se razdvajanje na nivou korena zasniva na karakteristikama parametar/vrednost (Zhao i Zhang, 2008).

Decision Table gradi tabelu odlučivanja glavnih kriterijuma razvrstavanja. Ova metoda procenjuje varijable koristeći najbolji rezultat prve pretrage i vrši procenu koristeći unakrsnu validaciju (Witten i Frank, 2005).

Elastic Net predstavlja uopštavanje *LASSO* metode za linearnu regresiju korišćenjem penalizacije koja uvodi dodatna ograničenja prilikom optimizacije algoritma za predikciju čime model postaje manje kompleksan (Zou et al., 2006).

Gaussian Processes je zasnovan na skupu nasumičnih promenljivih koje imaju gausovsku raspodelu i koristi učenje na osnovu sličnost između tačaka za predikciju (Rasmussen i Williams, 2006).

IBk (*k*-najbliži sused, *k-NS*) je metoda gde se funkcija aproksimira samo na lokalnom a izlaz funkcije predstavlja srednju vrednost njenih *k* najbližih suseda (Aha et al., 1991).

IBkLG je unapređenje verzija *k-NS* metode uvođenjem ponderisane distance zasnovane na negativnom logaritmu ili gausovskom jezgru-*Gaussiankernel* (*IBkLG*, 2015).

Isotonic Regression implementira metodu zasnovanu na pristupu *pair-adjacent violators*. To je metoda koja odabira svojstvo koje rezultuje najmanjim kvadratom greške. (Witten i Frank, 2005).

K^* je metoda za trenutno razjašnjavanje, odnosno, klasa test primera se formira na osnovu klase sličnih trening primera, koji se određuju nekom od funkcija sličnosti. (Cleary i Trigg, 1995).

Least Median Squares regression je primena postojeće *Weka Linear Regression* klase za predikciju. Regresione funkcije najmanjih kvadrata se formiraju od nasumično odabranih podskupova baze podataka. Regresiona funkcija najmanjih kvadrata sa najmanjom srednjom vrednošću kvadrata greške se uzima kao konačni model. (Rousseeuw i Leroy, 2005).

Linear Regression metoda smanjuje na minimum sumu kvadrata razlike između stvarne i vrednosti predikcije, i formira red za optimalno razdvajanje podataka. (Shi i Tsai, 2002). Modeli se formiraju na osnovu nasumičnih podskupova i najbolji model se bira na osnovu Akaike informacionom kriterijumu. (*AIC*).

Locally weighted learning (LWL) koristi algoritam koji priključuje trenutne pondere modelu linearne regresije fitovanom podacima zasnovanim na ponderisanoj funkciji centriranoj oko veličine koja se računa (Frank et al., 2003). Rezultujuća funkcija procene je nelinearna jer se ponderisana funkcija menja sa svakom veličinom koja se obrađuje.

M5P se zasniva na stablu odlučivanja kod kojeg se u čvorovima umesto vrednosti parametara nalaze multivarijantni regresioni modeli. (Graczyk et al., 2009). Na osnovu podataka dobijenih tokom treninga prostor za ulazne podatke se deli u ćelije, nakon čega se regresioni model gradi na svakoj ćeliji kao list stabla.

M5 Rules formira listu rešenja za regresione probleme korišćenjem tehnike *separate-and-conquer*. Sledi formiranje stabla za modeliranje u svakoj iteraciji korišćenjem *M5* i kreiranje najpogodnijeg lista za odlučivanje (Wang i Witten, 1996).

Multilayer Perceptron je neuronska mreža sa jednim ili više skrivenih slojeva između ulaznog i izlaznog sloja (Haykin, 1994). Ova metoda trenira se algoritmom koji se širi unazad korišćenjem postepenog silaska kako bi se smanjila greška i podesili ponderi za svaku vezu između skrivenog i izlaznog sloja.

Pace Regression je metoda koja je dokazano optimalna pod uslovima kada broj koeficijenata teži beskonačnosti. Sastavljen je od grupe procenitelja koji su uopšteno gledano optimalni, ili optimalni pri zadatim uslovima (Wang i Witten, 2002).

Random Forest (predstavlja skup regresionih stabala, indukovanih iz *bootstrap* uzoraka trening podataka, na osnovu nasumičnog izbora pri formiranju stabla (Breiman, 2001; Zhao i Zhang, 2008). Metoda pokazuje značajno unapređenje performansi u poređenju sa odlučivanjem na osnovu pojedinačnih stabala kao što su CART i C4.5. *Random Forest* rezultuje stopom greške generalizacije koji ima povoljan bilans u poređenju sa *Adaboost*, i pokazuje veću otpornost na šum.

Random Tree gradi stablo koje u obzir uzima K nasumično odabranih parametara u svakom čvoru (Zhao i Zhang, 2008). U posmatranom kontekstu nasumičnost podrazumeva da svako stablo u grupi stabala ima podjednaku šansu da bude odabrano.

Radial Base Function (RBF) je veštačka neuronska mreža koja implementira normalizovanu gausovsku radijalno zasnovanu mrežu. Ova metoda koristi *k-means clustering* algoritam da bi zasnovala bazne funkcije, a predikciju zasniva na linearnoj regresiji (Frank, 2014).

REP Tree je metoda mašinskog učenja zasnovana na stablu sa brzim donošenjem odluka. Ova metoda gradi stablo odlučivanja na osnovu priliva informacija i vrši orezivanje pomoću redukovanog orezivanja greške (Kalmegn, 2015).

Simple Linear Regression odabira varijablu koja za rezultat daje najmanji kvadrat greške.

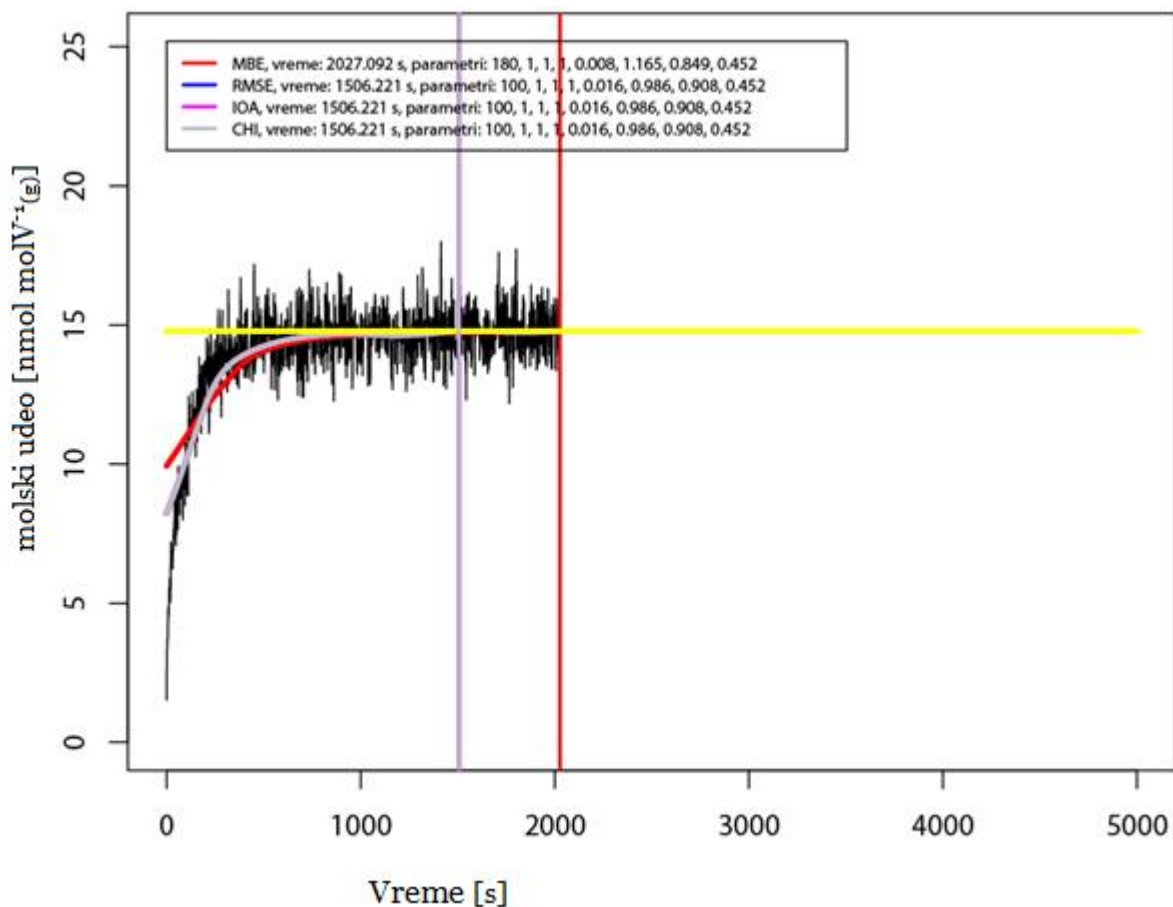
SMOreg je metod potpornih vektora implementiran pomoću *Sequential Minimal Optimization Regression (SMOreg)* algoritma (Shevade et al., 1999). Korišćenjem nelinerarne funkcije, ulazni podaci bivaju preslikani u višedimenzioni prostor, u kojem se formira linearna regresija.

6. Rezultati i diskusija

Rezultati eksperimentalnih radnji, kao i diskusija dobijenih rezultata u skladu sa ostvarivanjem naučnih ciljeva ove disertacije predstavljeni su u ovom poglavlju. Poglavlje je podjeljeno u dva segmenta koji sadrže rezultate i diskusiju laboratorijskog, odnosno eksperimenta u životnoj sredini.

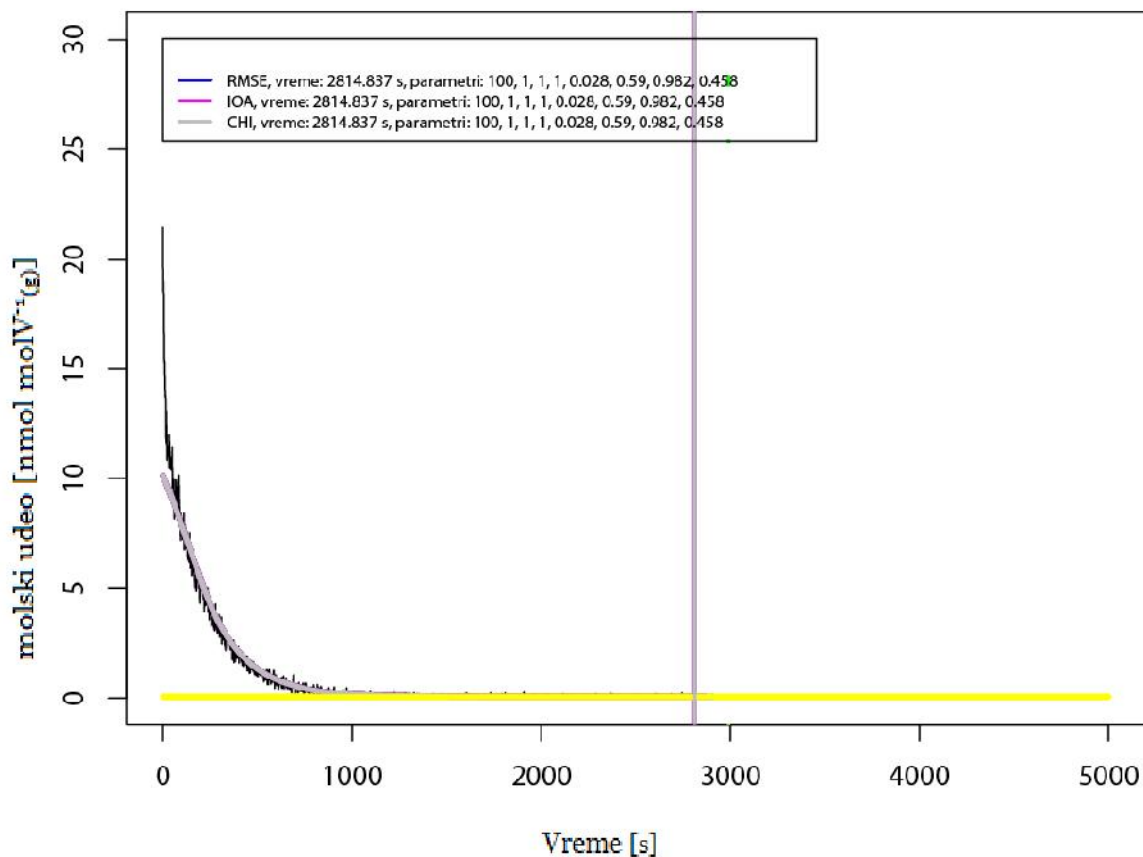
6.1 Laboratorijski eksperiment

Nakon završetka eksperimentalnih radnji predviđenih protokolom laboratorijskog eksperimenta izvršene su radnje vezano za obradu eksperimentalnih podataka. Obradom eksperimentalnih podataka dobijena su vremena dostizanja ravnoteže između gasovite i tečne faze tokom prve etape laboratorijskog eksperimenta, uduvavanja, t_u , na osnovu kojih su zatim izračunavane količine koje su zadržane u tečnoj fazi za svaki analit i kombinaciju (molski udeo gasne smeše/zapremina tečne faze), Q_u^V . Primenom statističkih testova pokazano je da se vrednosti izračunatih parametara primenom parametarskih funkcija neznatno razlikuju, relativna standardna devijacija se kretala u opsegu od 0,01% do 0,12%. Izuzetak su bili rezultati dobijeni primenom statističkog testa *MBE*, tako da rezultati dobijeni primenom ovog testa nisu uzimani u dalje razmatranje. Navedena razlika u vrednostima dobijenih parametara ilustrovan je slikom 41 na kojoj su prikazani rezultati dobijeni za parametar t_u primenom različitih statističkih testova .



Slika 41. Vrednost parametra t_u dobijena primenom parametarske funkcije *baseline.fillPeaks* na izlazni signal PTR-MS instrumenta dobijen tokom prve faze laboratorijskog eksperimenta; analit: EX; zapremina tečne faze: 500 [ml]; molski udeo: 1 (tabela 9)

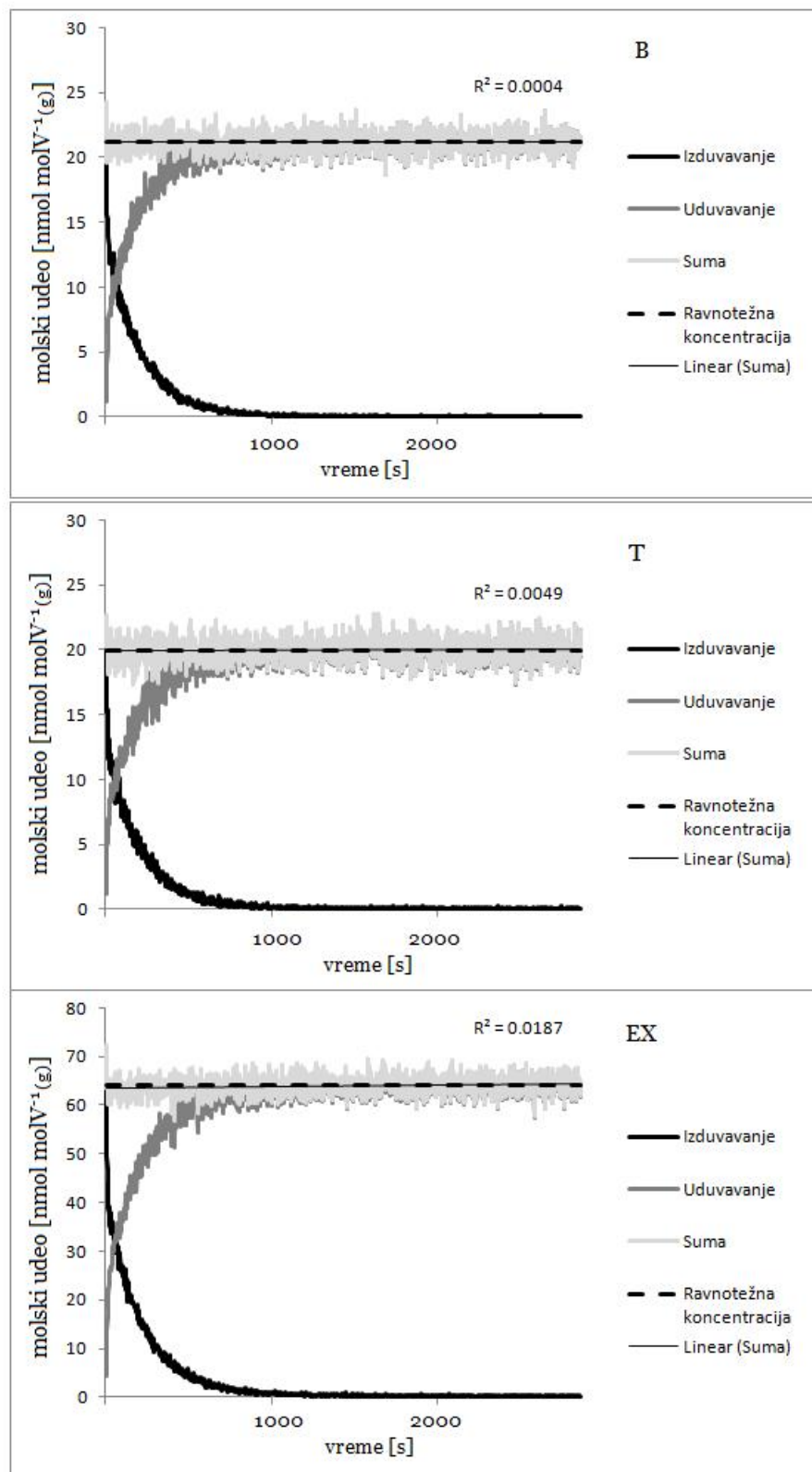
Obradom eksperimentalnih podataka dobijenih tokom druge etape laboratorijskog eksperimenta dobijena su vremena dostizanja ravnoteže između gasovite i tečne faze tokom izduvavanja, t_i , na osnovu kojih su se zatim izračunavale količine koje su zadržane u tečnoj fazi za svaki analit i kombinaciju (molski udeo gasne smeše/zapremina tečne) faze, Q_i^V (slika 42).



Slika 42. Vrednost parametara t_i dobijene primenom parametarske funkcije *baseline.fillPeaks* na izlazni signal PTR-MS instrumenta dobijen tokom druge faze laboratorijskog eksperimenta; analit: T; zapremina tečne faze: 500 [ml]; molski udeo: 3 (tabela 9)

Količina analita zadržana tokom prve etape u tečnoj fazi, odnosno oslobođena tokom druge etape izračunata je usrednjavanjem vrednosti dobijenih statističkim testovima za svaku od parametarskih funkcija, odnosno usrednjavanjem vrednosti dobijenih parametarskih funkcija za svaki od analiziranih parova (molski udeo gasne smeše/zapremina tečne faze). Protokol eksperimenta je sproveden za svaku od kombinacija (molski udeo gasne smeše/zapremina tečne faze) po tri puta. Kvalitet rezultata eksperimentalnih merenja sa aspekta ponovljivosti ilustrovana je kroz relativnu standardnu devijaciju ponovljenih merenja koja se nalazi u opsegu od 0,05% do 0,20%. Sva dalja izračunavanja vršena su korišćenjem podataka dobijenih usrednjavanjem odgovarajućih parametara dobijenih ponovljenim merenjima za svaku od kombinacija molski udeo gasne smeše /zapremina tečne faze.

Još jedan od pokazatelja pogodnosti primenjenog analitičkog sistema i parametarskih funkcija za predmetna ispitivanja jeste analiza signala koji je rezultat sabiranja izlaznih signala *PTR-MS* instrumenta dobijenih tokom prve i druge etape laboratorijskog eksperimenta. Naime, prikazom izlaznih signala *PTR-MS* instrumenta dobijenih tokom prve, odnosno druge etape laboratorijskog eksperimenta kao i njihove sume na istom grafiku, slika 43, uočava se da zapravo ne postoji razlika između sume signala dobijenih tokom dve etape i signala koji predstavlja količinu ispitivane supstance u uslovima kada postoji ravnoteža između ispitivanih faza a kroz gasnu ispiralicu protiče gas određenih molskih udela smeše *BTEX*, a ne nulti gas. Drugim rečima, ne postoje gubici, odnosno celokupan sadržaj gasovite faze koji je zadržan tokom uduvavanja u tečnoj fazi, prilikom izduvavanja iz nje je i oslobođen. Analizom signala prikazanih na slici 43 uočava se i to da je regresioni koeficijent signala koji predstavlja sumu signala dobijenih tokom dve etape laboratorijskog eksperimenta približno jednak nuli što pokazuje da je brzina kojom se molekuli ispitivanih jedinjenja zadržavaju u tečnoj fazi tokom prve etape laboratorijskog eksperimenta približno jednaka brzini kojom oni bivaju izduvani iz tečne faze tokom druge etape laboratorijskog eksperimenta (Šoštarić et al., 2016).



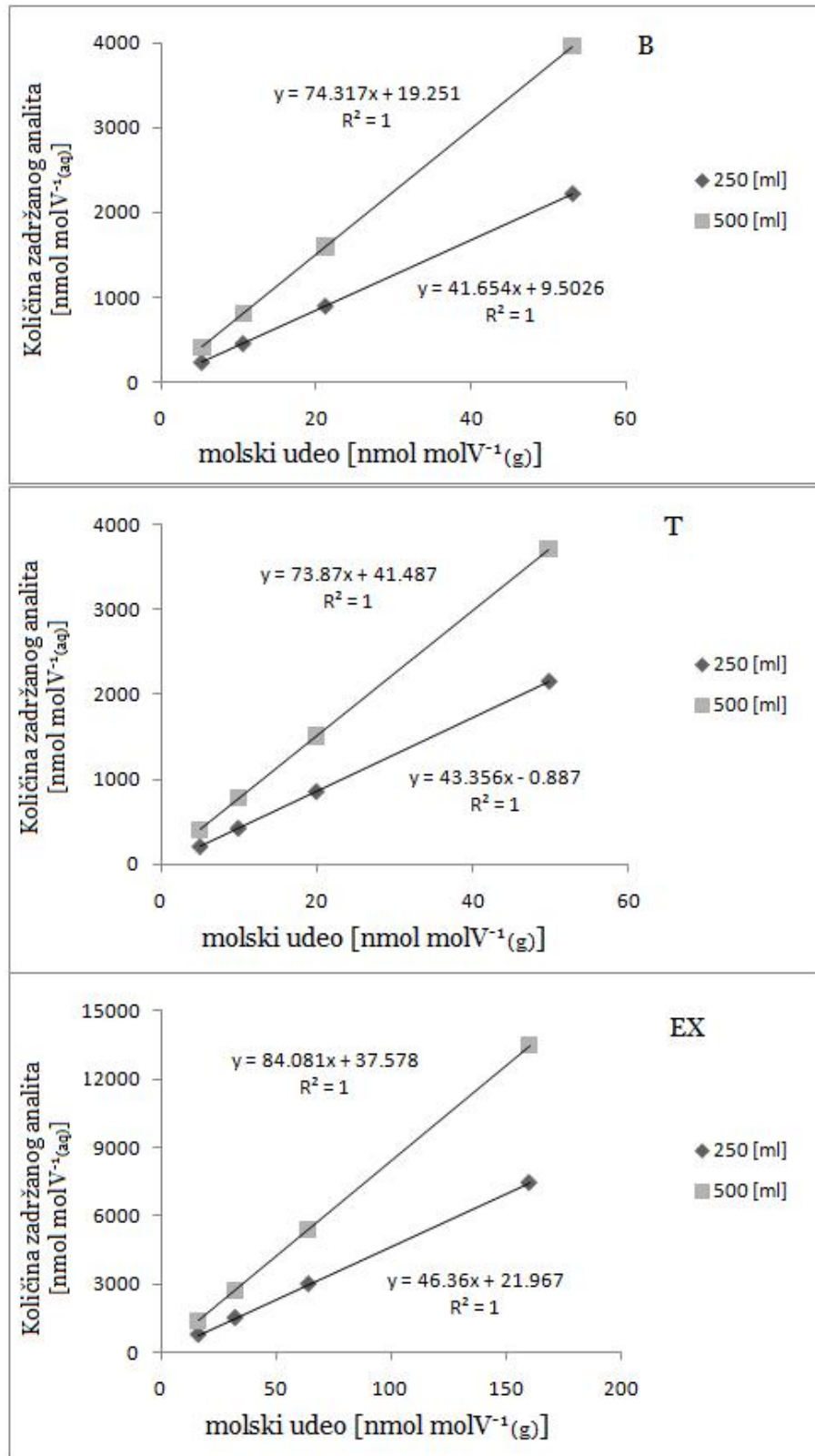
Slika 43. Izlazni signal PTR-MS instrumenta tokom prve i druge etape laboratorijskog eksperimenta i njihova suma; zapremina vodene faze 500 [ml], molski udeo: 3 (tabela 9)

Nakon izračunavanja količine gasa zadržanog u vodenoj fazi, Q_u^V , izračunate su i koncentracije svih ispitivanih analita u vodenoj fazi, C_u^V . U tabeli 12 prikazane su usrednjene vrednosti parametara Q_u^V i C_u^V ponovljenih merenja za svaku od kombinacija (molski udeo gasne smeše/zapremina tečne faze), zajedno sa pripadajućim molskim frakcijama ispitivanih analita u gasovitoj fazi i odnosom količina zadržanih u dve zapremine tečne faze.

Tabela 12. Količina analita zadržanog u određenoj zapremini tečne faze (Q_u^V) [nmol mol⁻¹(aq)], koncentracija analita u određenoj zapremini tečne faze (C_u^V) [ng L⁻¹] i 4 nivoa molskih frakcija ispitivanih analita u generisanoj gasnoj smeši (x_g^L) [nmol mol⁻¹(g)] i odnosom količina zadržanih u ispitivanim zapreminama vode (Q_u^{500}/Q_u^{250})

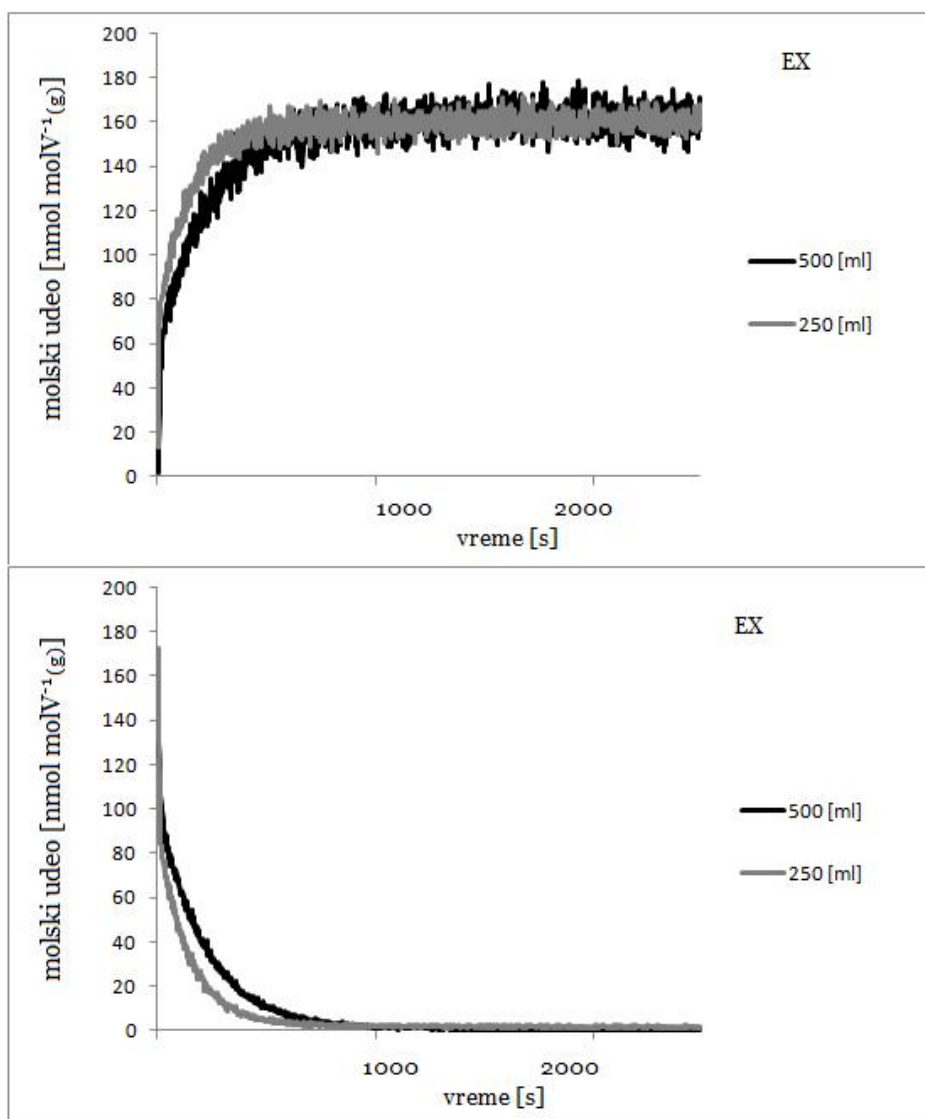
| Analit | x_g^L | Q_u^{250} | C_u^{250} | Q_u^{500} | C_u^{500} | Q_u^{500}/Q_u^{250} |
|---------------|---------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---|
| B | 5,3 | 230 | 2995 | 413 | 2686 | 1,8 |
| | 10,6 | 451 | 5864 | 807 | 5246 | 1,8 |
| | 21,2 | 893 | 11604 | 1595 | 10367 | 1,8 |
| | 53,0 | 2217 | 28821 | 3958 | 25729 | 1,8 |
| T | 5,0 | 215 | 3294 | 409 | 3133 | 1,9 |
| | 9,9 | 430 | 6594 | 776 | 5044 | 1,8 |
| | 19,9 | 861 | 13193 | 1510 | 9816 | 1,8 |
| | 49,7 | 2154 | 32991 | 3713 | 24133 | 1,7 |
| EX | 16,0 | 764 | 13468 | 1383 | 12197 | 1,8 |
| | 32,0 | 1504 | 26533 | 2726 | 24045 | 1,8 |
| | 63,9 | 2986 | 52664 | 5413 | 47740 | 1,8 |
| | 159,8 | 7430 | 131057 | 13473 | 118828 | 1,8 |

Analiza dobijenih podataka ukazuje da je količina ispitivanih jedinjenja zadržanih u tečnoj fazi srazmerna sa parcijalnim pritiskom u gasovitoj fazi i da između ove dve veličine postoji linearna zavisnost kao što je prikazano na slici 44.



Slika 44. Količina analita zadržanog u tečnoj fazi u funkciji molnog udela gasne smeše

Drugim rečima, odnos koncentracije analita u tečnoj i gasovitoj fazi je praktično konstantan, što je upravo jedna od formulacija Henrijevog zakona. Sa druge strane, odnos količine analita zadržanih u dve zapremine tečne faze nije 2, kao što bi se očekivalo, koliki je odnos samih zapremina, već je manji od 2, što predstavlja odstupanje od Henrijevog zakona. Na slici 45 zajedno su prikazani izlazni signali *PTR-MS* instrumenta pri uduvavanju gasne smeše jednakih molskih frakcija, odnosno izduvavanju iz dve ispitivane zapremine nakon uduvavanja, kako bi se ilustrovao uticaj zapremine tečne faze na posmatrani proces.



Slika 45. Izlazni signal *PTR-MS* instrumenta tokom prve (gore) i druge (dole) etape laboratorijskog eksperimenta za dve zapremine vodene faze; koncentracioni nivo4 (tabela 9)

Postojanje linearne zavisnosti između količine zadržanog analita u tečnoj fazi i molskog udela analita u gasnoj fazi omogućuje da se izračunaju količine zadržane u tečnoj fazi pri uduvavanju, Q_u^{VP} , i za molske udele analita u gasovitoj fazi koji nisu ispitivani tokom eksperimenta, na osnovu funkcionalnih zavisnosti prikazanih na slici 44. Na ovaj način omogućuje se poređenje Q_u^{VP} , ali i svih ostalih parametara koji se naknadno ispituju, pri identičnim vrednostima molskih udela ispitivanih analita u gasovitoj fazi. Podsetimo, molski udeli pojedinih analita u generisanoj gasnoj smeši se razlikuju pre svega zbog različitog udela jedinjenja sadržanih u inicijalnoj gasnoj smeši koja se razblažuje, kao i zbog činjenice da *PTR-MS* instrument ne može da razdvoji izobarna jedinjenja, usled čega pri razblaživanju koncentrovane gasne smeše u jednom odnosu nastaju gasne smeše različitih molskih frakcija ispitivanih analita. U tabeli 13 prikazane su vrednosti Q_u^{VP} za ispitivane analite preračunate za molske udele gasne smeše, x_g^P , od 5, 10, 20 i 50 [nmol molV^{-1(g)}], kao i pripadajuće koncentracije u tečnoj fazi (Šoštarić et al., 2016).

Tabela 13. Preračunata količina analita (Q_u^{VP}) [nmol molV^{-1(aq)}] zadržanog u određenoj zapremini tečne faze (V), koncentracija analita u određenoj zapremini tečne faze (C_u^{VP}) [ng L⁻¹] preračunati na 4 jednaka nivoa molskih frakcija ispitivanih analita (x_g^P) [nmol molV^{-1(g)}].

| Analit | x_g^P | Q_u^{250P} | C_u^{250P} | Q_u^{500P} | C_u^{500P} |
|---------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| B | 5 | 218 | 36 | 391 | 33 |
| | 10 | 426 | 71 | 762 | 64 |
| | 20 | 843 | 140 | 1506 | 125 |
| | 50 | 2092 | 349 | 3735 | 311 |
| T | 5 | 216 | 36 | 411 | 34 |
| | 10 | 433 | 72 | 780 | 65 |
| | 20 | 866 | 144 | 1519 | 126 |
| | 50 | 2166 | 361 | 3735 | 311 |
| EX | 5 | 255 | 42 | 460 | 38 |
| | 10 | 486 | 81 | 880 | 73 |
| | 20 | 950 | 158 | 1721 | 143 |
| | 50 | 2340 | 389 | 4243 | 353 |

Na osnovu jednačine (29) i podataka prikazanih u tabeli 13 izračunat je eksperimentalno određeni koeficijent raspodele ispitivanih analita između dve faze za svaku od zapremina tečne faze (R_{EXP}^V). Zatim je izračunat faktor obogaćenja tečne faze za svaku od zapremina tečne faze (FO^V), kao odnos R_{EXP}^V i Henrijeve konstante, kojim se kvantitativno opisuje slaganje koncentracije analita zadržanog u određenoj zapremini tečne faze tokom prve etape laboratorijskog eksperimenta i koncentracija analita u

tečnoj fazi predviđenih Henrijevom zakonom za posmatrani molski udeo analita u gasovitoj fazi. Izračunate vrednosti za R_{EXP}^V i FO^V za svaku od kombinacija molski udeo analita u gasovitoj fazi /zapremina tečne faze, za preračunate molske udele gasovite faze, kao i usrednjene vrednosti za sve navedene kombinacije prikazane su u tabeli 14 (Šoštarić et al., 2016).

Tabela 14. Izračunate vrednosti eksperimentalno dobijenog koeficijenta raspodele za svaki analit i obe zapremine tečne faze (R_{EXP}^V) i faktora obogaćenja za svaki analit i obe zapremine tečne faze (FO^V), na 4 jednaka nivoa molskih frakcija ispitivaih analita (x_g^P) [nmol mol⁻¹(g)], kao i usrednjene vrednosti R_{EXP}^{avg} i FO^{avg} za sve navedene kombinacije

| Analit | x_g^P | R_{EXP}^{250} | FO^{250} | R_{EXP}^{500} | FO^{500} | R_{EXP}^{avg} | FO^{avg} |
|---------------|---------|-----------------|------------|-----------------|------------|-----------------|-------------|
| B | 5 | 7,3 | 34,6 | 6,5 | 31,0 | 6,6 | 32,0 |
| | 10 | 7,1 | 33,8 | 6,4 | 30,3 | | |
| | 20 | 7,0 | 33,4 | 6,3 | 29,9 | | |
| | 50 | 7,0 | 33,2 | 6,2 | 29,6 | | |
| T | 5 | 7,2 | 40,0 | 6,8 | 38,0 | 6,8 | 38,0 |
| | 10 | 7,2 | 40,1 | 6,5 | 36,1 | | |
| | 20 | 7,2 | 40,1 | 6,3 | 35,1 | | |
| | 50 | 7,2 | 40,1 | 6,2 | 34,6 | | |
| EX | 5 | 8,5 | 47,1 | 7,7 | 42,5 | 7,7 | 42,8 |
| | 10 | 8,1 | 45,0 | 7,3 | 40,7 | | |
| | 20 | 7,9 | 43,9 | 7,2 | 39,8 | | |
| | 50 | 7,8 | 43,3 | 7,1 | 39,2 | | |

Dobijene vrednosti za FO^{avg} znatno su veće od jedan, što ukazuje da je koncentracija analita u tečnoj fazi znatno veća nego što predviđa Henrijev zakon, dolazi do **obogaćenja** tečne faze. Fenomen obogaćenja tečne faze zabeležen je i u radovima drugih autora koji su ispitivali raspodelu *BTEX* i drugih organskih jedinjenja između tečne i gasovite faze u laboratorijskim eksperimentima, eksperimentima u životnoj sredini u kojima su tečnu fazu činili različiti oblici vode prisutni u atmosferi (kiša, sneg, magla, rosa, oblaci), kao i putem kompjuterskih simulacija.

U tabeli 15 prikazane su vrednosti fizičko-hemijskih karakteristika analita koje će biti korišćene prilikom tumačenja rezultata laboratorijskog eksperimenta. Vrednosti prikazanih parametara za analit **EX** dobijene su kao prosečna vrednost predmetnih parametara svih jedinjenja koje obuhvata ovaj analit. Vrednosti navedenih parametara prikazane su i u tabelama 2, 3, 4, i 5.

Tabela 15. Odabrane fizičko-hemijske osobine ispitivanih analita: relativna molekulska masa (m) [u], jonizacioni potencijal (JP) [eV], logaritam koeficijenta raspodele između oktanola i vode ($\log K_{ow}$), van der Waals-ova površina (A_{vdw}) [Å^2] i Henrijeva konstanta K_H [mol atm $^{-1}$].

| Analit | m | JP | $\log K_{ow}$ | A_{vdw} | K_H |
|------------------|-----------------------|------------------------|---------------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| <i>B</i> | 78 | 9,24 | 2,13 | 88 | 0,21 |
| <i>T</i> | 92 | 8,82 | 2,75 | 104 | 0,18 |
| <i>EX</i> | 106 | 8,59 | 3,16 | 119 | 0,21 |

U do sada sprovedenim istraživanjima analizirani su različiti činioci i mehanizmi koji doprinose fenomenu obogaćenja, kao i različiti faktori koji utiču na promenu vrednosti Henrijeve konstante. Istraživanja su obuhvatila uticaj sadržaja i temperature na Henrijevu konstantu i na rastvorljivost ispitivanih jedinjenja u tečnoj fazi, uticaj adsorpcije na granici faza, formiranje vodonične veze između *BTEX* i molekula vode kao i promenu površinskog napona vode u prisustvu molekula *BTEX*.

Kroz radove Dewulf i koautori, (1995), Feigenbrugel i koautori, (2004) i Allou i koautori, (2011) pokazano je da na Henrijevu konstantu za lako isparljiva organska jedinjenja može uticati niz faktora među kojima su: temperatura, pH, sastav tečne faze, prisustvo suspendovanih i površinski aktivnih materija, kao i koncentracije različitih materija prisutnih u vodi među kojima su rastvorene soli, različita organska jedinjenja, kiseline i druge. Svaka promena Henrijeve konstante bi samim tim sa sobom nosila i promene u vrednostima dobijenih faktora obogaćenja.

Obogaćenje tečne faze jedinjenjima benzena i fenantrena usled adsorpcije na granici faza su u laboratorijskom eksperimentu ispitivali Raja i Valsaraj (2004). Sa ciljem da se utvrdi raspodela između tečne i gasovite faze korišćena je komora za ispitivanje fenomena na kapima vode u slobodnom padu u kojoj je dolazilo do interakcije između ispitivanih jedinjenja u gasovitoj fazi i generisanih kapljica tečne faze. Postavka eksperimenta omogućavala je variranje veličine kapi i temperature u reakcionoj komori.

Raja i koautori (2002) su prepoznavši značaj koji adsorpcija na granici faza ima za transport zagađujućih supstanci kroz životnu sredinu sprovedli laboratorijski eksperiment kako bi odredili termodinamičke parametre adsorpcije aromatičnih organskih jedinjenja na granici između gasovite i tečne faze. U eksperimentu koji je obuhvatio benzen, naftalen i fenantren tehnikom inverzne gasne hromatografije određeni su koeficijenti raspodele između dve faze na različitim temperaturama, na

osnovu čega su zatim izračunavani slobodna energija, entalpija i entropija adsorpcije korišćenjem Gibbs-Helmholcove jednačine.

Uticaj adsorpcije benzena toluena i izomera ksilena na površinski napon vode ispitan je u laboratorijskim eksperimentima koje su sproveli Bruant i Conklin (2000, 2002). Koristeći originalno razvijenu eksperimentalnu aparaturu utvrđeno je da je površinski napon kapi vode obrnuto srazmeran parcijalnom pritisku benzena u gasovitoj fazi (Bruant i Conklin, 2000). Rezultati eksperimenta koji je kasnije ponovljen korišćenjem binarnih smeša benzena sa toluenom i sva tri izomera ksilena (Bruant i Conklin, 2002) su pokazali da je obogaćenje na površini koje predstavlja granicu faza srazmerno veličini molekula ispitivanih analita, kao i to da površinski napon zavisi više od ukupne koncentracije binarne gasne smeše nego od molskih udela njenih konstituenata.

Uticaj različitih faktora na distribuciju lako isparljivih organskih jedinjenja između ambijentalnog vazduha i različitih oblika atmosfere vode bio je predmet većeg broja istraživanja. Okochi i koautori (2004) su u istraživanju koje je obuhvatilo ispitivanje raspodele odabranih hlorovanih i monocikličnih aromatičnih organskih jedinjenja između ambijentalnog vazduha i kiše u Jokohami, Japan, konstatovali obogaćenje tečne faze i ispitivali su uticaj intenziteta padanja kiše, adsorpciju na granici faza i prisustvo površinski aktivnih materija na ispitivani fenomen. Još jedno istraživanje koje je obuhvatilo ispitivanje raspodele hidrofobnih lako isparljivih organskih jedinjenja između ambijentalnog vazduha i kiše sprovedeno je u Jokohami. Sato i koautori, (2006) su konstatovali da su koncentracije ispitivanih jedinjenja u kiši značajno veće od onih koje predviđa Henrijev zakon, dolazi do *supersaturacije*, i ispitivali su uticaj prisustva rastvorenih organskih materija kao što su huminske kiseline na povećanu rastvorljivost. Gami ispitivanja sprovedenih u Jokohami pridružuje se i ono koje su sproveli Okochi i koautori, (2005) koje se fokusiralo na obogaćenje rose lako isparljivim organskim jedinjenjima. Kao osnovni mehanizam koji doprinosi ovoj pojavi ispitivano je prisustvo različitih organskih materija rastvorenih u rosi za koje se veruje da dovode do opadanja površinskog napona i bolje rastvorljivosti ispitivanih jedinjenja. U odvojenim istraživanjima Valsaraj i koautori (1993) i Goss (1994) ispitivali su obogaćenje magle lako isparljivim organskim jedinjenjima. U prvoj studiji ispitan je uticaj temperature, prisustvo organskih i drugih jedinjenja u magli i uticaj velike raspoložive površine za

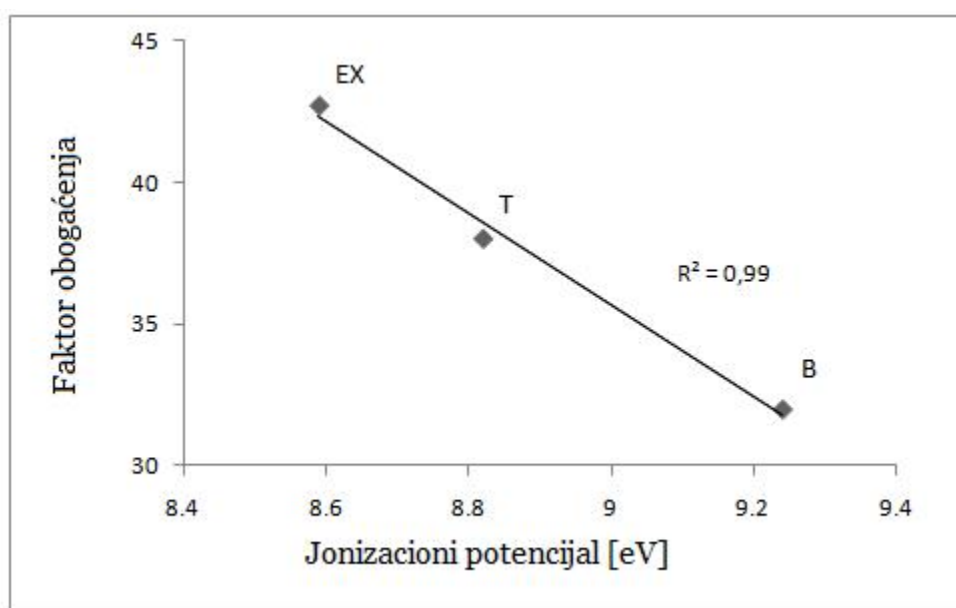
adsorpciju hidrofobnih jedinjenja na granici faza, dok je u drugoj studiji akcentat na predviđanju koncentracija, a uzevši u obzir adsorpciju na površini kapi vode koje čine maglu uz razmatranje formiranja vodonične veze.

Distribucija između ambijentalnog vazduha i snega je takođe obrađena u brojnim radovima. Tako su Starokozhev i koautori (2009) ispitivali raspodelu lako isparljivih organskih jedinjenja, obuhvatajući i *BTEX*, istovremeno mereći koncentracije ispitivanih jedinjenja u ambijentalnom vazduhu i u snegu. Studija je pokazala da su koncentracije ispitivanih jedinjenja u snegu veće od onih koje bi se očekivale na osnovu koncentracija u ambijentalnom vazduhu, odnosno dolazi do obogaćenja. Wania i koautori (1999) su konstatovali da je adsorpcija na površini kristala snega proces koji je od posebnog značaja u slučaju uklanjanja organskih jedinjenja iz ambijentalnog vazduha.

Uticao adsorpcije organskih jedinjenja na granici između tečne i gasovite faze u atmosferi prikazan je i kroz postojanje značajnih publikacija koje obrađuju ovaj fenomen korišćenjem kompjuterskih simulacija i matematičkih modela. Djikaev i koautori (2003) u svom radu prikazuju matematički model kojim se obogaćenje u tečnoj fazi zasniva na adsorpciji do koje dolazi još u oblacima. Adsorpcija na granici tečne i gasovite faze zastupljena je kao osnovni mehanizam i u studijama koje se bave razvijanjem modela za predviđanje obogaćenja tečne faze organskim jedinjenjima (Kelly et al., 2004, Goss, 2004) sa analizom doprinosa van der Waals-ovih interakcija i vodonične veze. Analogni pristup Roth i koautori, (2004) su primenili prilikom razvijanja modela za predviđanje raspodele između snega i organskih para različitih jedinjenja. Vácha i koautori, (2006) su fenomen adsorpcije aromatičnih jedinjenja na granici faza razmatrali korišćenjem molekulske dinamike.

Uzevši u obzir činjenicu da su sva ispitivanja vršena tokom izrade ove disertacije u okviru laboratorijskog eksperimenta sprovedena na konstantnoj temperaturi korišćenjem ultra čiste vode kao tečne faze, nema osnova da se uticaji vezani za sastav vode, odnosno temperaturu sistema uzimaju u razmatranje. U skladu sa tim na raspodelu ispitivanih analita između gasovite i tečne faze biće ispitivan uticaj formiranja vodonične veze i adsorpcija na granici faza (Šoštarić et al., 2016).

Iako su aromatična jedinjenja na makroskopskom nivou poznata kao hidrofobna, činjenica da benzenov prsten može imati ulogu akceptora vodonične veze još jedan je pokazatelj važnosti poznavanja procesa na molekulskom nivou. (Suzuki et al., 1992; Furutaka i Ikawa, 2002). U svojim istraživanjima Furutaka i Ikawa (2002) navode da je afinitet *BTEX* molekula prema formiranju vodonične veze direktno srazmerna sa njihovom tendencijom da otpuštaju elektrone iskazanom kroz jonizacioni potencijal (*JP*). Kako bi utvrdili da li, i ako da, u kojoj meri vodonična veza utiče na pojavu obogaćenja tečne faze u dinamičkim uslovima izvršena je korelacija između FO^{avg} (tabela 14) i *JP* (tabela 15) za ispitivane analite. Dobijeni rezultat prikazan je na slici 46.

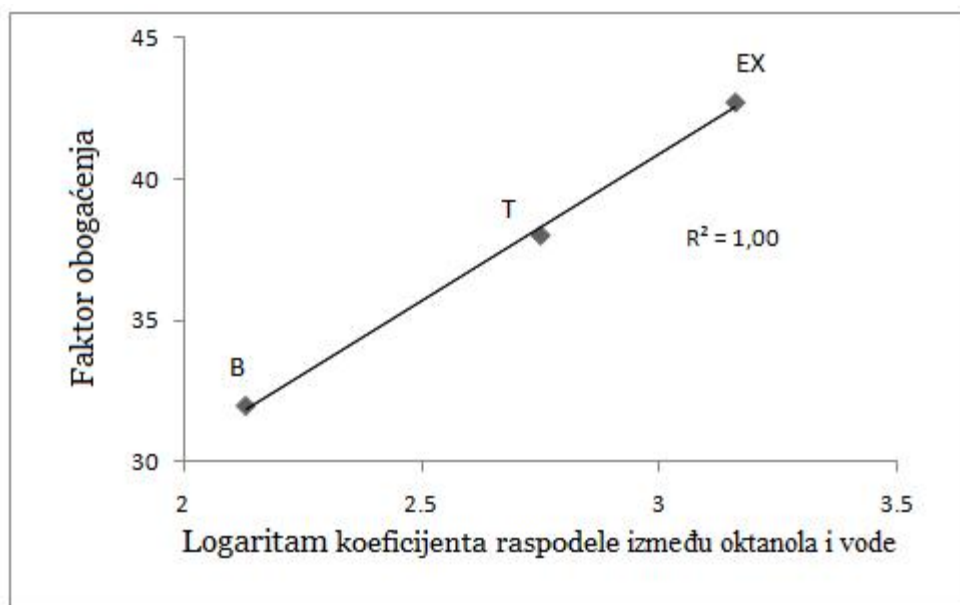


Slika 46. Zavisnost faktora obogaćenja od jonizacionog potencijala

Analizom dobijenog grafika uvida se izrazito negativna korelacija između ove dve veličine. Ovakav odnos FO^{avg} i *JP* ne negira mogućnost formiranja vodonične veze, ali jasno ukazuje da vodonična veza ne može biti mehanizam koji dovodi do pojave fenomena obogaćenja tečne faze (Šoštarić et al., 2016).

Izuzevši efekte koji potiču od prisustva različitih organskih materija u tečnoj fazi Valsaraj i koautori (1993) i Goss (1994) su kao dominantni mehanizam koji dovodi do obogaćenja tečne faze označili upravo adsorpciju na granici faza. Valsaraj i koautori (1993) su primetili da je obogaćenje veće za hidrofobna jedinjenja i svoja istraživanja bazirali na hidrofobnosti, koja se kvantifikuje, između ostalog, i pomoću koeficijenta

raspodele između oktanela i vode, odnosno odgovarajućeg logaritma ($\log K_{ow}$). Sa druge strane, Goss (1994) je u svojim istraživanjima razvio model koji predviđa obogaćenje magle usled adsorpcije na granici faza koji se upravo zasniva na korelaciji između obogaćenja tečne faze i $\log K_{ow}$. Kako bi se utvrdio doprinos adsorpcije na površini faza ispitana je funkcionalna zavisnost između rezultata dobijenih za FO^{avg} (tabela 14) u sprovedenom laboratorijskom eksperimentu i $\log K_{ow}$ za ispitivane analite (tabela 15). Dobijeni rezultat prikazan je na slici 47.

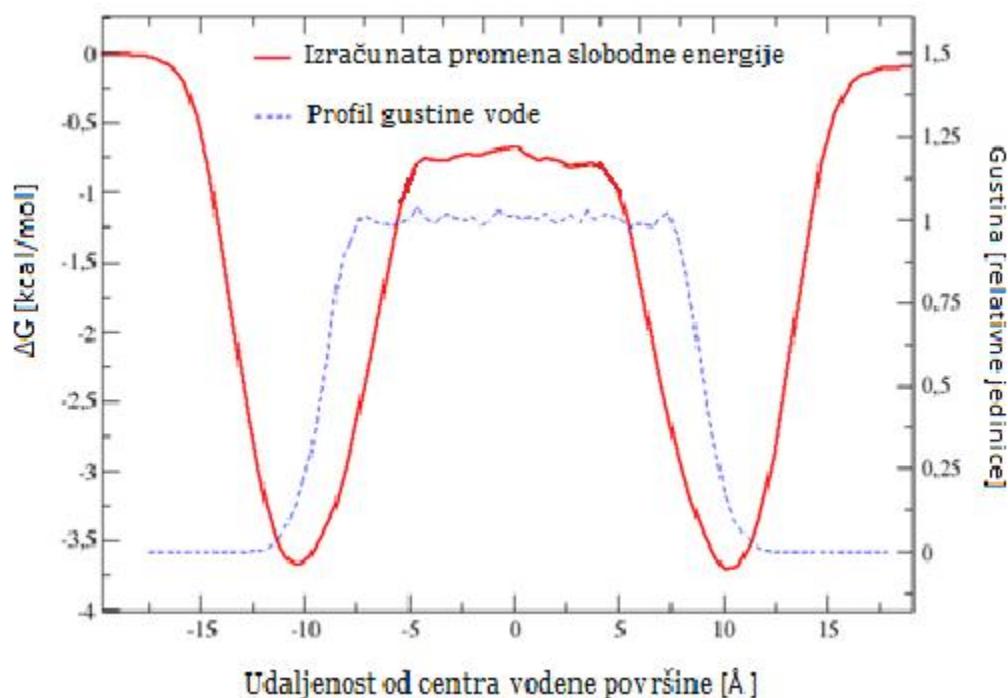


Slika 47. Zavisnost faktora obogaćenja od logaritma koeficijenta raspodele između oktanela i vode

Izrazita pozitivna linearna zavisnost ($R^2=1,00$) prikazana na slici 47 između prikazanih veličina ukazuje da je adsorpcija na površini faza veoma značajan mehanizam koji doprinosi pojavi obogaćenja. U najvećem broju slučajeva $\log K_{ow}$ obrnuto je srazmeran rastvorljivosti posmatranog jedinjenja u vodi tako da je obogaćenje tečne faze zapravo veće za u vodi manje rastvorna jedinjenja (Šoštarić et al., 2016).

Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa nalazima koje su objavili Valsaraj i koautori (1993) koji u svojoj studiji zaključuju da je obogaćenje tečne faze, u ovom slučaju magle, veće za jedinjenja koja su više hidrofobna, odnosno manje rastvorljiva. Potvrda navedene korelacije prisutna je i u istraživanjima koje su sproveli Okochi i koautori (2004) gde je pokazano da obogaćenje kiše raste sa porastom K_{ow} za ispitivana organska jedinjenja.

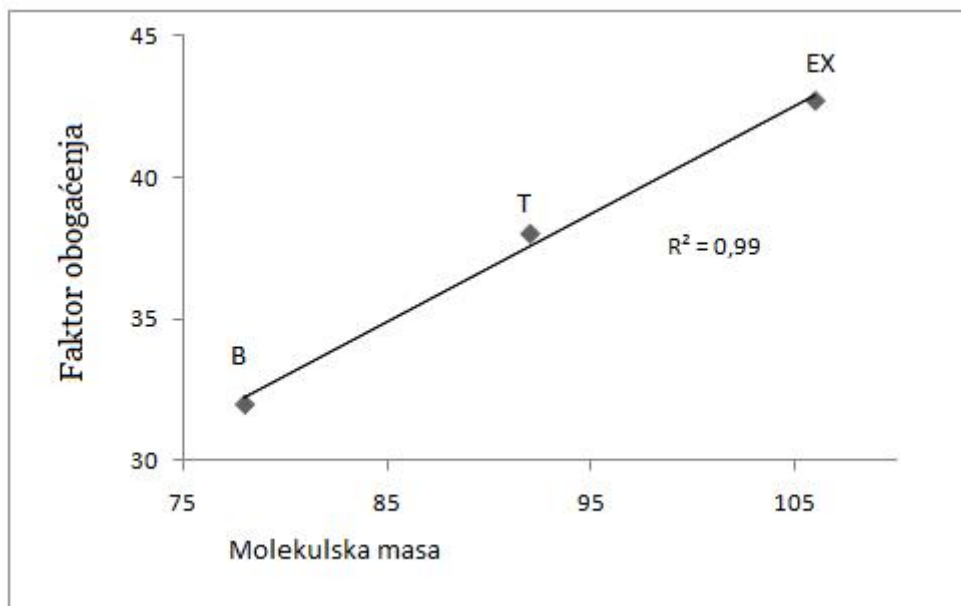
Kompjuterskom simulacijom razvijenom u okviru molekulske dinamike (Vácha et al., 2006) razmatrana je adsorpcija benzena, naftalena, antracena i fenantrena na površini na granici faza. Simulacijom je sagledana situacija u kojoj se molekul analita prevlači preko vodene površine iz gasovite faze preko površine granice faza do tečne faze i nazad, ponovo preko površine granice faza u gasovito stanje kako bi se procenila promena površinske slobodne energije, ΔG , tokom ovog procesa. Na osnovu promene slobodne energije dalje je moguće izračunati i odnos koncentracija analita u dve faze. Na slici 48 prikazan je izračunati profil promene slobodne energije tokom opisanog puta molekula preko vodene ravni.



Slika 48. Profil promene slobodne energije benzena pri prelasku preko vodene površine (na osnovu Vácha et al., 2006)

Očigledna je simetrija promene slobodne energije posmatrano u odnosu na centar vodene površi prilikom simulacije transfera molekula benzena, kao i duboka potencijalna jama koja uzrokuje obogaćenje površine granice faza, koje je za ispitivana jedinjenja u rasponu od 2 reda do 5 reda veličine, i povećava se proporcionalno veličini molekula. Simetrija promene slobodne energije izračunata u okviru predmetne simulacije se u rezultatima laboratorijskog eksperimenta sprovedenog u okviru ove disertacije ogleda kroz prikaz sumiranih izlaznih signala *PTR-MS* instrumenta dobijenih

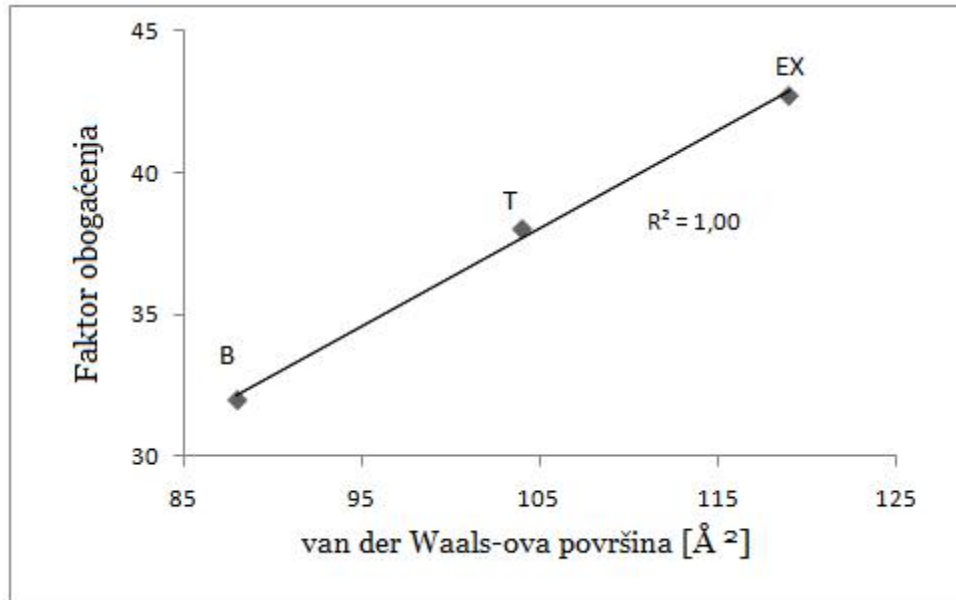
tokom prve i druge etape (slika 43), što ukazuje da je adsorpcija na površini faza značajna pojava prilikom raspodele ispitivanih jedinjenja između dve faze. Sa druge strane, korelacijom podataka dobijenih za FO^{avg} (tabela 14) sa molekulskom masom analita (tabela 15) dobija se izrazita pozitivna linearna zavisnost ($R^2=0,99$) prikazana na slici 49.



Slika 49. Zavisnost faktora obogaćenja od molekulske mase analita

Analogno, Bruant i Conklin (2002) su u svom eksperimentu pokazali da zabeleženo obogaćenje površine na granici faza, koje je posledica adsorpcije ispitivanih organskih molekula, raste sa veličinom molekula. Usaglašenost zavisnosti obogaćenja od veličine molekula sa navedenim nalazima, kao i ogledanje izračunate simetrije promene površinske energije u eksperimentalnim rezultatima dodatni su pokazatelji da je obogaćenje tečne faze dominantno uzrokovano adsorpcijom na površini granice faza.

Model koji su razvili Kelly i koautori (2004) baziran na statističkoj termodinamici počiva na empirijskoj vezi između eksperimentalno određenih koeficijenata distribucije i van der Waals-ove površine (A_{vdW}). A_{vdW} predstavlja površinu molekula kada se njegova zapremina računa tako da se u obzir uzme konačna zapremina molekula, odnosno kovolumen (Can et al., 2006). Ispitivanjem funkcionalne zavisnosti na kojoj ovaj model počiva korelacijom podataka dobijenih za FO^{avg} (tabela 14) i A_{vdW} (tabela 15) dobija se izrazita linearna zavisnost ($R^2=1,00$) kao što ilustruje grafik na slici 50.



Slika 50. Zavisnost faktora obogaćenja od van der Waals-ove površine

Linearna funkcionalna zavisnost između FO^{avg} i A_{vdW} , ukazuje ne samo da je adsorpcija dominantni mehanizam koji dovodi do obogaćenja tečne faze, već i da su van der Waals-ove interakcije zaslužne za pojavu obogaćenja, odnosno da je ispitivani fenomen fizisorpcija (Šoštarić et al., 2016).

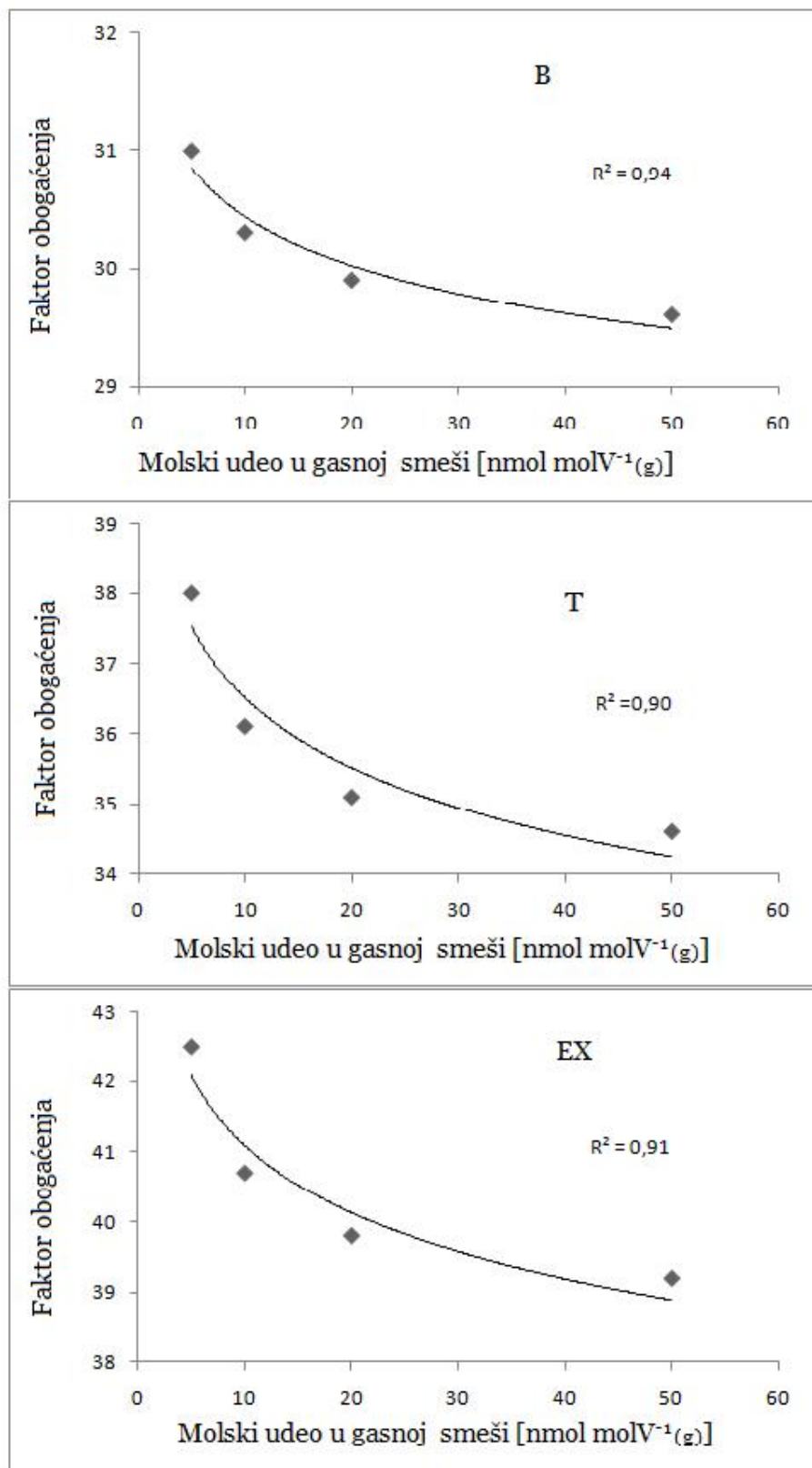
Dobijeni rezultati su u skladu sa nalazima dobijenim u nekoliko različitih istraživanja. Valsaraj i koautori (1993) su u svojoj studiji opažanje da su kapi kiše za jedan do dva reda veličine manje obogaćene hidrofobnim organskim jedinjenjima od kapi rose obrazložili upravo pomoću adsorpcije na granici faza. Naime, specifična površina kapi kiše je barem tri puta manja od specifične površine kapi rose čime je i sam potencijal za adsorpciju na granici faza kapi kiše manji nego kod kapi rose.

Ovakav nalaz se može potkrepiti dodatnom analizom podataka dobijenih eksperimentalnim merenjima. Naime, faktor proporcionalnosti između dve zapremine tečne faze ispitivane tokom eksperimenta je 2 (250 [mL] i 500 [mL]), pa bi se u skladu sa Henrijevom zakonom očekivalo i da odnos količine analita zadržanih u većoj i manjoj zapremini tečne faze bude 2. Međutim, kao što je prikazano u tabeli 12 odnos Q_u^{500}/Q_u^{250} je 1,8 za sve ispitivane vrste i sve koncentracione nivoe sem za najniži i najviši koncentracioni nivo toluena gde su ti odnosi bili 1,7 odnosno 1,9. Obe gasne

ispiralice su iste visine i razlika u zapremini obezbeđuje se variranjem prečnika. Kako je protok kroz obe zapremine tečne faze isti, usled manjeg prečnika gasne ispiralice manje zapremine, koalizijska frekvencija gasnih mehurića između sebe, sa vodom i sa zidovima suda je veća, što prouzrokuje intenzivniji kontakt i veću površinu dostupnu za interakciju i adsorpciju na granici faza.

Kontaktnu površinu između dve faze kao ključnu za proces adsorpcije ističe i Goss (2004) u svojoj studiji u kojoj se istražuje adsorpciona ravnoteža između organskih jedinjenja u vazduhu i površina na kojima dolazi do adsorpcije pri ambijentalnim uslovima. U zaključku ove studije se kao jedna od primena značaja poznavanja uticaja kontaktne površine između dve faze i adsorpcionih parametara navodi i mogućnost optimizacije veličine kapi vode koje se koriste za spiranje otpadnih gasova kako bi se celokupan proces odvijao u optimalnim uslovima.

Daljom analizom vrednosti FO^V uviđa se da u obe zapremine tečne faze, sem za toluen gde su vrednosti FO^V u manjoj zapremini tečne faze praktično konstantne, opadaju sa porastom koncentracije. Dakle, obogaćenje kao relativna veličina je veće za niže koncentracije što je sa aspekta adsorpcije na granici faza potpuno očekivano jer je ista površina na raspolaganju za manji broj molekula, pa je i samim tim relativno obogaćenje veće (slika 51).



Slika 51. Eksponecijalna zavisnost faktora obogaćenja od molskog udela pojedinih analita u gasnoj smeši

Analizom podataka dobijenih tokom laboratorijskog eksperimenta u svetlu naučnih činjenica i zaključaka studija koje su na neki način proučavale ispitivani fenomen, jasno je da se adsorpcija na graničnoj površini faza izdvaja kao mehanizam koji ima dominantnu ulogu u raspodeli BTEX između gasovite i tečne faze.

6.2 Eksperiment u životnoj sredini

Eksperimentalne radnje obuhvaćene protokolom eksperimenta u životnoj sredini sprovedene su tokom dva kišna perioda koji su se odigrali u avgustu i novembru 2015. godine. Sa aspekta kontrole kvaliteta vazduha uredbom o uslovima za monitoring i zahtevima kvaliteta vazduha (Službeni glasnik 2010, Directive 2008/50/EC, 2008) kalendarska godina podeljena je na dve sezone, i to letnju (od 1. aprila do 30. septembra) i zimsku, grejnu (od 1. januara do 31. marta, od 1. oktobra do 31. decembra). Kišni periodi tokom kojih je sproveden eksperiment u životnoj sredini odabirani su tako da obuhvate obe sezone. Ovakav odabir izvršen je kako bi se ispitaio uticaj lokalnih izvora *BTEX* i drugih zagađujućih supstanci u vazduhu, pre svega tokom grejne sezone, odnosno uticaj visokih i niskih temperatura vazduha i drugih meteoroloških karakteristika na mehanizme raspodele ispitivanih jedinjenja između tečne i gasovite faze.

Kao rezultat primene eksperimentalnih radnji obuhvaćenih protokolom prve etape eksperimenta u životnoj sredini sprovedene su dve kampanje uzorkovanja u letnjoj i zimskoj, grejnoj sezoni u okviru kojih su sakupljeni uzorci kiše uz istovremeno određivanje molskih udela *BTEX* u ambijentalnom vazduhu i merenje osnovnih meteoroloških parametara. Ukupno je prikupljeno 53 para uzoraka kiše i ambijentalnog vazduha i to 31 tokom letnje, odnosno 22 tokom zimske sezone (Šošarić et al., 2017).

Druga etapa eksperimenta u životnoj sredini otpočela je određivanjem koncentracije *BTEX* u uzorcima kiše, C_k , kojima su pridruženi odgovarajući uzorci ambijentalnog vazduha sa pripadajućim molskim udelima *BTEX*, x_g^A . Na osnovu dobijenih podataka izračunati su eksperimentalni koeficijenti raspodele *BTEX* između ambijentalnog vazduha i kiše u životnoj sredini za svaki od parova uzoraka (R_{EXP}) na osnovu jednačine (29).

Kvalitet dobijenih podataka potvrđen je *QA/QC* programom opisanim u poglavlju 5. Razlika u rezultatima analize proba duplih uzoraka na sadržaj *BTEX* u kiši ispitivana je *t*-testom na nivou pouzdanosti od 95% kojim nije utvrđena statistički značajna razlika u dobijenim rezultatima. Analizom uzoraka laboratorijskih i terenskih slepih proba nije utvrđeno prisustvo ispitivanih analita u količinama iznad granice kvantifikacije.

Proverom kalibracione funkcije analitičkog sistema zadovoljeni su postavljeni kriterijumi. Nakon što je konstatovano da su zadovoljeni svi kriterijumi predviđeni QA/QC programom rezultati su prihvaćeni kao validni i krenulo se u njihovu dalju obradu.

Deskriptivna statistika parametara x_g^A , C_k i R_{EXP} po sezoni i ukupno prikazana je u tabeli 16.

Tabela 16. Broj uzoraka (N), srednja vrednost (avg), najmanja (min) i najveća (max) vrednost i relativna standardna devijacija (RSD) [%] parametara x_g^A [nmol molV^{-1(g)}], C_k [nmol molV^{-1(g)}] i R_{EXP} tokom letnje i zimske sezone i ukupno.

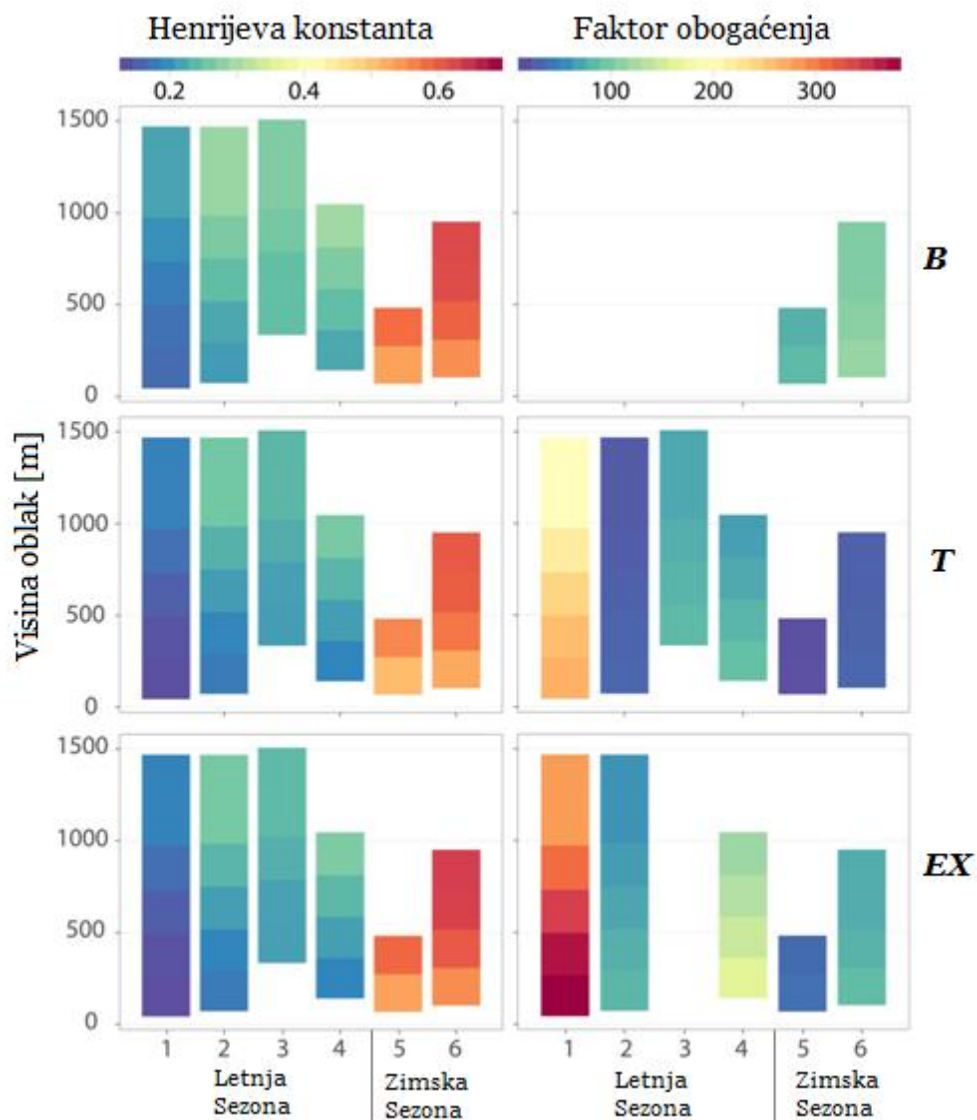
| Sezona | Veličina | Analit | N | avg | min | max | RSD % |
|--------|-----------|-----------|-----|-------|-------|-------|-------|
| Letnja | x_g^A | B | 31 | 0,3 | 0,1 | 0,4 | 0,1 |
| | | T | 31 | 6,7 | 0,5 | 24,9 | 8,1 |
| | | EX | 31 | 1,8 | 0,5 | 4,1 | 1,2 |
| | C_k | B | 0 | 5,0 | 0,0 | 5,0 | 0,0 |
| | | T | 31 | 46,0 | 15,6 | 116,7 | 28,1 |
| | | EX | 24 | 32,6 | 10,0 | 52,4 | 14,1 |
| | R_{EXP} | B | 0 | / | / | / | / |
| | | T | 31 | 17,8 | 2,4 | 46,4 | 12,6 |
| | | EX | 24 | 30,0 | 11,3 | 64,4 | 19,9 |
| Zimska | x_g^A | B | 22 | 1,1 | 0,2 | 1,2 | 0,2 |
| | | T | 22 | 11,8 | 3,9 | 21,2 | 6,1 |
| | | EX | 22 | 3,3 | 1,1 | 5,0 | 1,6 |
| | C_k | B | 22 | 50,3 | 10,1 | 82,6 | 10,1 |
| | | T | 22 | 80,3 | 22,0 | 144,1 | 32,1 |
| | | EX | 22 | 65,3 | 16,8 | 93,0 | 16,8 |
| | R_{EXP} | B | 22 | 48,4 | 10,9 | 73,3 | 10,9 |
| | | T | 22 | 8,5 | 4,3 | 18,7 | 4,6 |
| | | EX | 22 | 26,0 | 13,8 | 68,2 | 15,8 |
| Ukupno | x_g^A | B | 53 | 0,6 | 0,1 | 1,2 | 0,4 |
| | | T | 53 | 8,8 | 0,5 | 24,9 | 7,7 |
| | | EX | 53 | 2,4 | 0,5 | 5,0 | 1,5 |
| | C_k | B | 22 | 23,8 | 5,0 | 82,6 | 23,4 |
| | | T | 53 | 60,2 | 15,6 | 144,1 | 34,1 |
| | | EX | 46 | 46,2 | 10,0 | 93,0 | 22,2 |
| | R_{EXP} | B | 22 | 48,4 | 22,0 | 73,3 | 25,1 |
| | | T | 53 | 13,9 | 2,4 | 46,4 | 11,0 |
| | | EX | 46 | 28,1 | 11,3 | 68,2 | 18,2 |

Prilikom statističke obrade podataka prikazanih u tabeli 16 za parametre čije su vrednosti bile ispod granice kvantifikacije analitičke metode uzimana je vrednost polovine granice kvantifikacije. R_{EXP} za **B** tokom letnje sezone nije bilo moguće izračunati jer u letnjem periodu **B** nije detektovan u uzorcima kiše.

Analiza dobijenih podataka pokazuje da je toluen najprisutniji od svih ispitivanih jedinjenja i u svim uzorcima kiše nalazi se u koncentracijama koje su iznad granice kvantifikacije analitičke metode. Etilbenzen i izomeri ksilena detektovani su u 46 uzoraka kiše, dok je benzen detektovan u 22 uzorka kiše i to isključivo tokom zimske sezone. Primetno je još i da je toluen u ispitivanim uzorcima prisutan u koncentracijama većim od koncentracija ostalih ispitivanih jedinjenja, kao i da je opseg koncentracija toluena u ispitivanim uzorcima najveći. Uopšteno gledano, koncentracije ispitivanih analita u ambijentalnom vazduhu, a samim tim i u kiši, bile su veće tokom zimske sezone. Jedan od razloga za ovakav rezultat jesu povećane emisije ispitivanih jedinjenja tokom grejne sezone što je očekivano uzevši u obzir intenziviranje aktivnosti vezanih za eksploataciju brojnih individualnih ložišta prisutnih u okolini mernog mesta. Pored toga, do izražaja dolazi i posredna zavisnost koncentracije *BTEX* od Sunčevog zračenja. Naime, koncentracija $OH\cdot$ u troposferi u najvećoj meri nastaju fotolizom molekula ozona u prisustvu vodene pare i prinos ove reakcije direktno je srazmeran intenzitetu Sunčevog zračenja, dok je, kao što je ranije rečeno, reakcija *BTEX* sa $OH\cdot$ najznačajnija sa aspekta uklanjanja ispitivanih jedinjenja iz troposfere (Atkinson, 2000). Dakle, tokom zimskog perioda rastu emisije *BTEX* u ambijentalni vazduh uz istovremeno smanjivanje koncentracije $OH\cdot$, reaktanta najznačajnije reakcije za njihovo uklanjanje iz troposfere.

Zbog zavisnosti Henrijeve konstante od temperature, kao i zbog činjenice da ona direktno utiče na faktor obogaćenja neophodno je izračunati u kojoj meri temperatura uzorka kiše u trenutku sakupljanja odražava temperaturske uslove kojima je kap kiše izložena na putu od oblaka do kolektora. U tu svrhu vršeno je poređenje prosečnih vrednosti dobijenih korišćenjem temperature kiše $K_H(T_K^{avg})$ u pojedinačnom danu uzorkovanja sa vrednostima prosečne vrednosti $K_H(T_P^{avg})$ dobijene na osnovu temperaturskih profila za taj dan (GDAS1, 2015).

Analizom dobijenih podataka utvrđeno je da se vrednosti $K_H(T_P^{avg})$ dobijene usrednjavanjem temperatura na različitim visinama nalaze u opsegu od 78% do 122% u odnosu na one dobijene usrednjavanjem temperature uzoraka kiše. Ovakav rezultat govori da je temperatura kiše dobar pokazatelj temperaturskih uslova u atmosferi u kojima se odvija interakcija između tečne i gasovite faze sa aspekta raspodele *BTEX*. U prilog ovoj tvrdnji idu i rezultati istraživanja koje su sproveli Lin i koautori (2011) koji pokazuju da, uopšteno gledano, na lokacijama sa izraženim lokalnim izvorima, kakva je lokacija mernog mesta gde je sproveden eksperiment u životnoj sredini, sa porastom visine molski udeli *VOC* opadaju. U skladu sa tim kao i sa činjenicom da se temperatura kiše meri na tlu ne očekuje se da veće vrednosti $K_H(T_P)$ na većim visinama ne mogu imati značajan uticaj na koncentraciju *BTEX* u kiši, odnosno na izračunate vrednosti R_{EXP} i *FO*. Poređenjem temperature vazduha sa temperaturom pripadajućih uzoraka kiše konstatovano je da je temperatura kiše tokom letnje sezone bila manja ili jednaka temperaturi vazduha, dok je tokom zimske sezone temperatura uzoraka kiše bila i veća, ali i manja od temperature vazduha. Ovakav odnos temperature vazduha i temperature uzoraka kiše još jedan je pokazatelj značaja upotrebe temperature kiše pri temperaturskoj korekciji Henrijeve konstante. Uticaj promene temperature sa visinom na $K_H(T_K^{avg})$ i *FO* ilustrovan je slikom 52.



Slika 52. Ilustracija uticaja postojanja temperaturskih profila na različitim visinama ispod oblaka na Henrijevu konstantu i faktor obogaćenja.

Na osnovu temperaturski korigovane Henrijeve konstante korišćenjem temperature kiše (T_K) svakog od sakupljenih uzoraka i vrednosti eksperimentalno dobijenog koeficijenta raspodele izračunat je faktor obogaćenja (FO) za svaki od sakupljenih parova uzoraka ambijentalni vazduh/kiša (Šoštarić et al., 2017). Deskriptivna statistika parametara $K_H(T_K)$, T_K i FO , po sezoni i ukupno prikazana je u tabeli 17.

Tabela 17. Broj uzoraka (N), srednja vrednost (avg), najmanja (min) i najveća (max) vrednost i relativna standardna devijacija (RSD) [%] parametara $K_H(T_K)$ [mol atm⁻¹], T_K [°K], i FO tokom letnje i zimske sezone i ukupno.

| Sezona | Parametar | Analit | N | avg | min | max | RSD |
|-----------|-----------|----------|----------|-------|-------|-------|-------|
| Letnja | T_K | | 31 | 293,3 | 291,0 | 295,5 | 1,1 |
| | | $K_H(T)$ | B | 31 | 0,3 | 0,2 | 0,3 |
| | T | | 31 | 0,2 | 0,2 | 0,3 | 0,0 |
| | EX | | 31 | 0,2 | 0,2 | 0,3 | 0,0 |
| | FO | B | 0 | / | / | / | / |
| | | T | 31 | 79,3 | 11,6 | 209,1 | 58,3 |
| EX | | 24 | 132,3 | 50,5 | 295,1 | 90,1 | |
| Zimska | T_K | | 22 | 276,9 | 275,7 | 278,7 | 0,9 |
| | | $K_H(T)$ | B | 22 | 0,5 | 0,5 | 0,6 |
| | T | | 22 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,0 |
| | EX | | 22 | 0,5 | 0,5 | 0,6 | 0,0 |
| FO | B | 22 | 90,7 | 60,5 | 130,6 | 22,5 | |
| | T | 22 | 16,8 | 7,9 | 38,8 | 9,9 | |
| | EX | 22 | 49,6 | 24,4 | 135,3 | 32,5 | |
| Ukupno | T_K | | 53 | 286,5 | 275,7 | 295,5 | 8,2 |
| | | $K_H(T)$ | B | 53 | 0,4 | 0,2 | 0,6 |
| | T | | 53 | 0,3 | 0,2 | 0,5 | 0,1 |
| | EX | | 53 | 0,4 | 0,2 | 0,6 | 0,2 |
| | FO | B | 22 | 90,7 | 60,5 | 130,6 | 47,3 |
| | | T | 53 | 53,4 | 7,9 | 209,1 | 54,5 |
| EX | | 46 | 92,8 | 24,4 | 295,1 | 76,1 | |

Kao i u laboratorijskom eksperimentu, dobijaju se vrednosti za FO značajno veće od 1. Međutim, za razliku od laboratorijskog eksperimenta u kom su prosečne vrednosti dobijene za FO^{avg} bile 32,0 za **B**, 38,0 za **T** i 42,7 za **EX**, uz RSD od 0,1% do 1,7% za različite zapremine tečne faze i molske udele generisane gasne smeše *BTEX* (Šoštarić et al, 2016), u eksperimentu u životnoj sredini vrednosti FO nalaze se u mnogo širem dijapazonu i dostižu veće vrednosti i to 60,5-130,6 za **B**, 7,9-209,1 za **T** i 24,4-302 za **EX**, ali i manje u slučaju analita **T** (Šoštarić et al., 2017). Iz tabele 17 uočava se i to da su vrednosti FO veće tokom letnje nego tokom zimske sezone, tako da su vrednosti u letnjoj sezoni u opsezima 11,6-209,1 za **T** odnosno 50,5-295,1 za **EX**, dok su u zimskoj sezoni opsezi od 7,9-38,8 za **T** odnosno 24,4-135,3 za **EX**. Sezonski uticaj za **B** nije bilo moguće ispitati jer u letnjem periodu **B** nije detektovan u uzorcima kiše.

U dosadašnjim naučnim istraživanjima koja su kao osnovni fokus imala raspodelu lako isparljivih organskih jedinjenja između ambijentalnog vazduha i različitih oblika vode prisutne u atmosferi (kiša, sneg, magla, rosa) konstatovana je pojava obogaćenja tečne faze. Obogaćenja tečne faze zabeležena u literaturi bila su i veća i manja od onih dobijenih tokom eksperimenta u životnoj sredini. U istraživanjima koja su bila usmerena na raspodelu lako isparljivih organskih jedinjenja između ambijentalnog vazduha i kiše (Okochi et al., 2004; Sato et al., 2006) dobijene vrednosti faktora obogaćenja za *BTEX* su se nalazile u opsegu od 2,4 do 34,0, ali su za neka druga jedinjenja dostizale vrednost i do 241,0. U ispitivanjima distribucije *BTEX* između rose i ambijentalnog vazduha (Okochi et al. 2005) dobijene su vrednosti faktora obogaćenja za *BTEX* su bile u rasponu od 7,87 do 20,2. Valsray i koautori (1993) su u studiji koja je ispitivala obogaćenje magle hidrofobnim organskim jedinjenjima dobili vrednosti faktora obogaćenja u rasponu od nekoliko stotina pa sve do nekoliko hiljada. Sa druge strane, u istraživanju koje su sproveli Mullaugh i koautori (2015) zaključeno je da su koncentracije *BTEX* u uzorcima kiše u skladu sa predviđanjima na osnovu Henrijevog zakona, ali treba istaći da se u ovom istraživanju određivala jedino koncentracija analita u tečnoj fazi dok su se molski udeli ispitivanih jedinjenja u ambijentalnom vazduhu pretpostavljali na osnovu podataka dostupnih u literaturi o merenjima na lokacijama sličnim onima na kojoj je vršeno uzorkovanje kiše za navedenu studiju.

Pored adsorpcije na granici faza za koju je u laboratorijskom eksperimentu pokazano da je mehanizam koji ima dominantnu ulogu u pojavi obogaćenja tečne faze u okviru eksperimenta u životnoj sredini ispitivani su još i uticaji molskih udela ispitivanih jedinjenja u ambijentalnom vazduhu, meteorološki parametri, fizičko-hemijske karakteristike i sastav kiše. Intenzitet i temperatura kiše, temperatura vazduha i brzina vetra su meteorološki parametri koji su razmatrani sa aspekta uticaja na ispitivani fenomen, dok su relativna vlažnost vazduha, pravac vetra i vazdušni pritisak, zajedno sa poreklom vazdušnih masa koje donose kišu u okviru rezultata merenja prikazani kako bi se što bliže opisali uslovi u troposferi, koja predstavlja reakcionu sredinu u kojoj se odvijaju ispitivani fenomeni.

Deskriptivna statistika meteoroloških parametara po sezoni i ukupno prikazana je u tabeli 18.

Tabela 18. Broj uzoraka (*N*), srednja vrednost (*avg*), najmanja (*min*) i najveća (*max*) vrednost i relativna standardna devijacija (*RSD*) [%] meteoroloških parametara tokom letnje i zimske sezone i ukupno.

| Sezona | Parametar | <i>N</i> | <i>avg</i> | <i>min</i> | <i>max</i> | <i>RSD</i> |
|--------|--------------------------------|----------|------------|------------|------------|------------|
| Letnja | <i>T_V</i> [°C] | 31 | 21,8 | 18,0 | 24,9 | 1,9 |
| | <i>wd</i> [°] | 31 | 263,4 | / | / | / |
| | <i>ws</i> [m s ⁻¹] | 31 | 10 | 3 | 27 | 6 |
| | <i>RH</i> [%] | 31 | 72 | 53 | 84 | 9 |
| | <i>P</i> [mbar] | 31 | 1012 | 1007 | 1018 | 4 |
| | <i>I</i> [mm] | 31 | 3,2 | 0,2 | 8,7 | 2,4 |
| Zimska | <i>T_V</i> [°C] | 22 | 3,5 | 3,2 | 4,1 | 0,4 |
| | <i>wd</i> [°] | 53 | 357,2 | / | / | / |
| | <i>ws</i> [m s ⁻¹] | 22 | 7 | 3 | 10 | 2 |
| | <i>RH</i> [%] | 22 | 92 | 91 | 92 | 0 |
| | <i>P</i> [mbar] | 22 | 1010 | 1007 | 1014 | 3 |
| | <i>I</i> [mm] | 22 | 1,0 | 0,3 | 2,2 | 0,5 |
| Ukupno | <i>T_V</i> [°C] | 53 | 14,3 | 3,2 | 24,9 | 9,2 |
| | <i>wd</i> [°] | 53 | 310,3 | / | / | / |
| | <i>ws</i> [m s ⁻¹] | 53 | 9 | 3 | 27 | 5 |
| | <i>RH</i> [%] | 53 | 80 | 53 | 92 | 12 |
| | <i>P</i> [mbar] | 53 | 1011 | 1007 | 1018 | 4 |
| | <i>I</i> [mm] | 53 | 2,3 | 0,2 | 8,7 | 2,1 |

Intenzitet padanja kiše izračunat je na osnovu vremena koje je bilo potrebno da se poznatom površinom kolektora sakupi poznata zapremina uzorka kiše.

Analiza deskriptivne statistike meteoroloških podataka pokazuje da se tokom letnje sezone temperatura vazduha kretala u opsegu od 18,0 [°C] do 24,9 [°C] sa srednjom vrednošću od 21,8 [°C], dok je tokom zimske sezone bila u opsegu od 3,2 [°C] do 4,1 [°C] sa srednjom vrednošću od 3,5 [°C]. Veće varijacije temperature tokom letnje sezone pre svega su posledica činjenice da je kiša padala iz oblaka koji su se nalazili na većim visinama pri čemu je temperaturska razlika između visine na kojoj su se nalazili oblaci i temperature na površi tla bila veća.

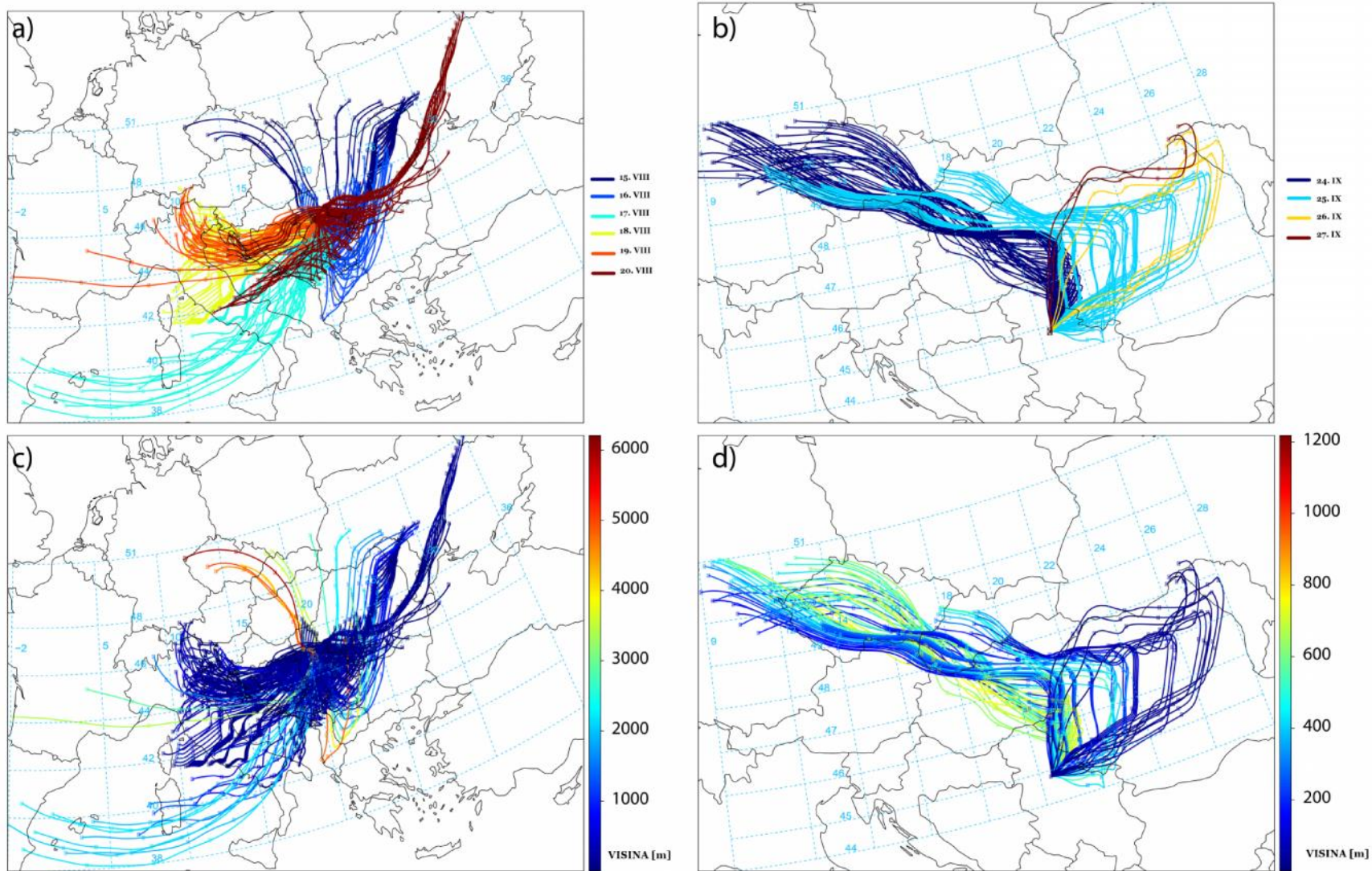
Tokom letnje sezone zabeležen je vetar brzine od 3 [m s⁻¹] do 27 [m s⁻¹] sa srednjom brzinom od 10 [m s⁻¹], dok je tokom zimske sezone duvao vetar brzine od 3 [m s⁻¹] do 10 [m s⁻¹] sa srednjom brzinom od 7 [m s⁻¹].

Tokom letnje sezone zabeležene su intenzivnije padavine sa intenzitetom kiše zabeleženim po uzorku u opsegu od 0,2 [mm] do 8,7 [mm] sa srednjim intenzitetom od 3,2 [mm], dok je intenzitet kiše zabeležen po uzorku u zimskom periodu bio u opsegu od 0,3 [mm] do 2,2 [mm] sa srednjim intenzitetom od 1,0 [mm].

Pravac duvanja vetra tokom letnje sezone pokazao je veću varijabilnost nego tokom zimske sezone, relativna vlažnost vazduha se tokom letnje sezone kretala u opsegu od 53 [%] do 84 [%] sa srednjom vrednošću od 72 [%], dok je tokom zimske sezone bila u opsegu od 91 [%] do 92 [%] sa srednjom vrednošću od 91,8 [%], dok se vazdušni pritisak tokom obe sezone u prvoj aproksimaciji može smatrati konstantnim.

Analiza geografskog porekla i visina (trajektorija) sa kojih su stizale vazdušne mase koje su donele kišne oblake pokazuje da se kišni događaji koji su se odigrali tokom letnje, odnosno zimske kampanje razlikuju između sebe po navedenim parametrima. Trajektorije vazdušnih masa dan pre i tokom trajanja samih kampanja prikazane su na slici 53.

Deskriptivna statistika rezultata ispitivanja opštih fizičko-hemijskih parametara (ukupni organski ugljenik, elektroprovodljivost, UV ekstinkcija, mutnoća i pH), sadržaja neorganskih anjona i rastvorenih neorganskih katjona prikazana je u tabeli 19.



Slika 53. Poreklo trajektorija dan pre i tokom trajanja kišnih perioda letnje (a) i zimske (b) sezone i pripadajuće visine (c, d) (Šoštarić et al., 2017).

Tabela 19. Broj uzoraka (N), srednja vrednost (avg), najmanja (min) i najveća (max) vrednost i relativna standardna devijacija (RSD) [%] sledećih parametara u uzorcima kiše: mutnoća [NTU], pH, UV apsorpcija [m^{-1}], ukupni organski ugljenik (TOC) [$mg L^{-1}$], elektroprovodljivost [$\mu S cm^{-1}$], neorganski anjoni (F^{-} , Cl^{-} , SO_4^{2-} , NO_2^{-} i NO_3^{-}) [$mg L^{-1}$] i rastvoreni neorganski katjoni (Na^{+} , NH_4^{+} , K^{+} , Ca^{2+} i Mg^{2+}) [$mg L^{-1}$], tokom letnje i zimske sezone i ukupno.

| Sezona | parametar | Mutnoća | pH | UV | TOC | Ep | F ⁻ | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | Na ⁺ | NH ₄ ⁺ | K ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ |
|--------|------------|---------|-----|------|------|-----|----------------|-----------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------|------------------------------|----------------|------------------|------------------|
| Letnja | <i>N</i> | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 0 | 31 | 31 | 31 |
| | <i>avg</i> | 2,22 | 5,6 | 3,1 | 4,6 | 41 | 0,15 | 1,4 | 0,07 | 3,0 | 7,1 | 0,4 | / | 0,3 | 5,0 | 0,4 |
| | <i>min</i> | 0,50 | 3,7 | 0,7 | 0,8 | 9 | 0,09 | 0,5 | 0,05 | 0,9 | 0,7 | 0,1 | / | 0,1 | 1,0 | 0,1 |
| | <i>max</i> | 8,90 | 7,5 | 12,0 | 12,6 | 135 | 0,29 | 11,3 | 0,10 | 8,2 | 23,6 | 3,4 | / | 1,0 | 16,7 | 5,4 |
| | <i>RSD</i> | 2,32 | 1,1 | 2,8 | 4,0 | 29 | 0,05 | 2,0 | 0,02 | 1,8 | 5,2 | 0,6 | / | 0,2 | 4,0 | 1,0 |
| Zimska | <i>N</i> | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 21 | 22 | 22 |
| | <i>avg</i> | 1,22 | 6,5 | 3,9 | 1,9 | 21 | 0,05 | 0,3 | 0,09 | 1,8 | 2,4 | 0,3 | 0,8 | 0,3 | 4,6 | 0,1 |
| | <i>min</i> | 0,70 | 6,0 | 2,1 | 1,0 | 10 | 0,03 | 0,3 | 0,03 | 0,9 | 0,8 | 0,1 | 0,3 | 0,1 | 1,0 | 0,1 |
| | <i>max</i> | 3,20 | 8,2 | 10,4 | 5,3 | 90 | 0,14 | 0,6 | 0,48 | 3,6 | 13,4 | 3,5 | 1,8 | 2,8 | 18,7 | 0,1 |
| | <i>RSD</i> | 0,58 | 0,6 | 2,1 | 1,1 | 19 | 0,04 | 0,1 | 0,10 | 0,8 | 2,7 | 0,7 | 0,3 | 0,6 | 4,0 | 0,0 |
| Ukupno | <i>N</i> | 53 | 53 | 53 | 53 | 53 | 53 | 53 | 53 | 53 | 53 | 53 | 22 | 52 | 53 | 53 |
| | <i>avg</i> | 1,81 | 6,0 | 3,4 | 3,5 | 33 | 0,11 | 1,0 | 0,08 | 2,5 | 5,2 | 0,3 | 0,8 | 0,3 | 4,8 | 0,3 |
| | <i>min</i> | 0,50 | 3,7 | 0,7 | 0,8 | 9 | 0,03 | 0,3 | 0,03 | 0,9 | 0,7 | 0,1 | 0,3 | 0,1 | 1,0 | 0,1 |
| | <i>max</i> | 8,90 | 8,2 | 12,0 | 12,6 | 135 | 0,29 | 11,3 | 0,48 | 8,2 | 23,6 | 3,5 | 1,8 | 2,8 | 18,7 | 5,4 |
| | <i>RSD</i> | 1,87 | 1,0 | 2,6 | 3,4 | 27 | 0,07 | 1,6 | 0,07 | 1,6 | 4,9 | 0,7 | 0,4 | 0,4 | 4,0 | 0,7 |

Mutnoća uzoraka kiše tokom letnje sezone kretala se u opsegu od 0,5 [NTU] do 8,9 [NTU] sa srednjom vrednošću od 2,2 [NTU], dok je tokom zimske sezone bila u opsegu od 0,7 [NTU] do 3,2 [NTU] sa srednjom vrednošću od 1,2 [NTU]. Analizom pojedinačnih rezultata svakog od uzoraka pokazano je da su najveće vrednosti mutnoće zabeležene u prvom od uzoraka prvog dana svake od kampanja kao i to da je opadanje vrednosti mutnoće najveće upravo tokom prvog dana svake od kampanja, dok je mutnoća u danima koji slede primetno manja. Ovakvi rezultati posledica su činjenice da je kišnim periodima tokom obe sezone prethodio period bez obilnijih padavina koji je trajao 15 dana tokom letnje, odnosno 2 dana tokom zimske sezone, kada je došlo do akumulacije suspendovanih čestica u vazduhu koje uglavnom i utiču na mutnoću uzoraka kiše.

pH uzoraka kiše je tokom letnje sezone bio u opsegu od 3,7 do 7,5 sa srednjom vrednošću od 5,6, dok je tokom zimske sezone bio u opsegu od 6,0 do 8,2 sa srednjom vrednošću od 6,2. Srednja vrednost pH uzoraka kiše tokom obe sezone bila je 6,0 što je vrednost koja se neznatno razlikuje od petogodišnjeg proseka pH vrednosti uzoraka kiše sakupljenih u okviru redovnog monitoringa Gradskog zavoda za javno zdravlje, Beograd na teritoriji Beograda koja je za period od 2011. do 2015. iznosila 6,1. Ovako mala razlika govori u prilog tome da su uzorci kiše sakupljeni tokom eksperimenta u životnoj sredini, sa aspekta pH, uzorci koji su karakteristični za teritoriju Beograda.

UV ekstinkcija uzoraka kiše je tokom letnje sezone bila u opsegu od 0,7 [m^{-1}] do 12,0 [m^{-1}] sa srednjom vrednošću od 3,1 [m^{-1}], dok je tokom zimske sezone bila u opsegu od 6,0 [m^{-1}] do 8,2 [m^{-1}] sa srednjom vrednošću od 6,2 [m^{-1}].

Ukupni organski ugljenik u uzorcima kiše je tokom letnje sezone bio u opsegu od 0,8 [$mg L^{-1}$] do 12,6 [$mg L^{-1}$] sa srednjom vrednošću od 4,6 [$mg L^{-1}$], dok je tokom zimske sezone bio u opsegu od 1,0 [$mg L^{-1}$] do 5,3 [$mg L^{-1}$] sa srednjom vrednošću od 4,6 [$mg L^{-1}$].

Električna provodljivost u uzorcima kiše je tokom letnje sezone bila u opsegu od 9 [$\mu S cm^{-1}$] do 135 [$\mu S cm^{-1}$] sa srednjom vrednošću od 41 [$\mu S cm^{-1}$], dok je tokom zimske sezone bila u opsegu od 10 [$\mu S cm^{-1}$] do 90 [$\mu S cm^{-1}$] sa srednjom vrednošću od 21 [$\mu S cm^{-1}$].

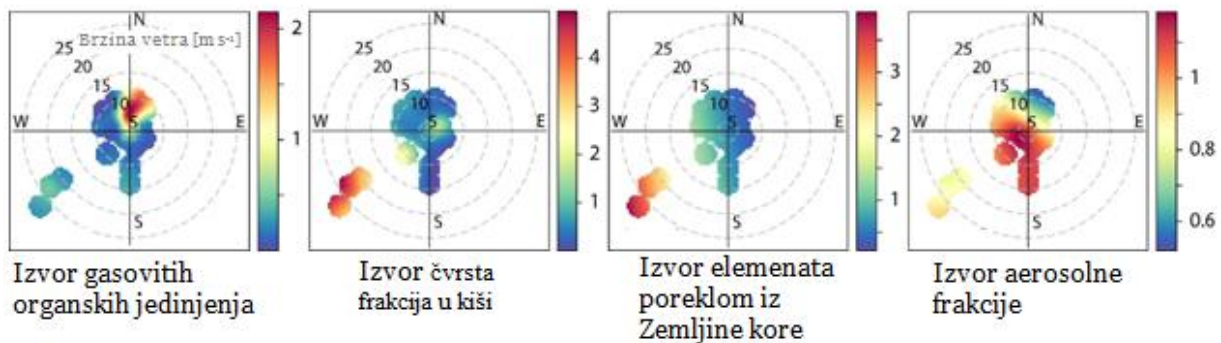
Koncentracije neorganski anjona i rastvorenih neorganskih katjona posmatrano sa aspekta ispitivanih sezona sledile su isti obrazac kao i gore prikazani parametri prema kojem su srednje i maksimalne vrednosti, kao i relativna standardna devijacija bile veće tokom letnje sezone. Izuzetak su NO_2^- i K^+ , dok je koncentracija amonijum jona određivana samo tokom zimske sezone.

Matematički model *Unmix* primenjen je na 53 uzorka kiše uzevši u obzir koncentracije i vrednosti sledećih parametara: koncentracije **B**, **T** i **EX**, koncentraciju neorganskih anjona i rastvorenih neorganskih katjona, *TOC*, *UV* ekstinkcija, mutnoća i elektroprovodljivost. Rezultat je identifikacija 4 tipa izvora u koje su raspoređeni ispitivani parametri. Profili i ukupni doprinosi su prikazani u tabeli 20. Kao prvi izvor izdvaja se izvor gasovitih organskih jedinjenja sa visokim udelom koncentracija **B**, **T** i **EX** u uzorcima kiše od 99,0%, 44,5% i 52,2% respektivno, i relativno visokim udelom *UV* ekstinkcije od 33,3%, koja je surogatni parameter i ukazuje na aromatična jedinjenja i organska jedinjenja sa konjugovanom dvogubom vezom prisutna u uzorcima kiše. Drugi izvor koji karakteriše profil u kom dominiraju *TOC*, surogatni parameter koji ukazuje na prisustvo organskih materija uopšte, sa 71,6% i mutnoća, koja potiče od suspendovanih materija u kiši, sa 79,7% i predstavlja čvrstu frakciju u kiši. Treći izvor karakteriše visok udeo elemenata poreklom iz Zemljine kore i to Na^+ sa 61,8% i Mg^{2+} 61,4%. Umereni do značajni udeo, > 30%, svih vrsta osim Na^+ , K^+ i koncentracije **B** u uzorcima kiše pripisani su četvrtom izvoru koji je prepoznat kao aerosolna frakcija. Značajno je napomenuti da je elektroprovodljivost koja je surogatni parameter za jone u kiši raspoređena isključivo u drugi i četvrti izvor. Stabilnost rešenja modela *Unmix* prikazana je u prilogu 1.

Tabela 20. Profil izvora dobijenih modelom *Unmix* (Šošćarić et al., 2017).

| Parametar | Izvor gasovitih organskih jedinjenja | Izvor čvrste frakcije u kiši | Izvor elemenata poreklom iz Zemljine kore | Izvor aerosolne frakcije |
|------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|---|--------------------------|
| Mutnoća | 8,8 | 79,7 | 11,5 | 0 |
| UV ekstinkcija | 33,3 | 46,4 | 7,2 | 13,1 |
| TOC | 0 | 71,6 | 0 | 28,4 |
| Elektroprovodljivost | 0 | 36,5 | 0 | 63,5 |
| F ⁻ | 0 | 19,5 | 0 | 80,5 |
| Cl ⁻ | 0 | 19,9 | 14,4 | 65,6 |
| NO ₃ ⁻ | 0 | 31,3 | 0 | 68,7 |
| SO ₄ ²⁻ | 0 | 42,2 | 0 | 57,8 |
| Na ⁺ | 9,7 | 16,6 | 61,8 | 11,9 |
| K ⁺ | 20,9 | 58 | 3,5 | 17,6 |
| Ca ²⁺ | 15,1 | 20,2 | 0 | 64,7 |
| Mg ²⁺ | 0 | 0 | 61,4 | 38,6 |
| <i>C_k</i> (B) | 99 | 0 | 1 | 0 |
| <i>C_k</i> (T) | 44,5 | 0,7 | 0 | 54,8 |
| <i>C_k</i> (EX) | 52,2 | 7,3 | 0 | 40,5 |
| Srednji doprinos | 18,9 | 30 | 10,7 | 40,4 |

Primenom *BPPA* pokazano je da su izvori gasovitih organskih jedinjenja i aerosolna frakcija uglavnom povezani sa vetrovima koji duvaju umerenom brzinom do 10 [m s⁻¹] jasno ukazujući na njihovo lokalno poreklo, dok su izvori čvrste frakcije i izvori elemenata koji poreklo vode od Zemljine kore povezani sa vetrovima koji duvaju velikim brzinama, od 20 do 30 [m s⁻¹], na šta svakako uticaj može da ima i činjenica da se elementi povezani sa ovim izvorima, pre svega različite vrste prašine, podižu sa tla većim intenzitetom sa porastom brzine vetra, slika54.



Slika 54: Zavisnost normalizovanih doprinosa izvora (srednja vrednost = 1) od brzine i pravca vetra

Statistički značaj eksperimentalno utvrđenih parametara tokom eksperimenta u životnoj sredini, kao i značaj izvora identifikovanih modelom *Unmix* na raspodelu *BTEX* između ambijentalnog vazduha i kiše, kvantifikovanu kroz faktor obogaćenja, ispitan je primenom statističkog paketa *GRRF* i primenom multivarijativnih metoda (*MVA*). U tabeli 21 prikazan je rezultat primene statističkog paketa *GRRF* na eksperimentalno dobijene podatke, dok je u tabeli 22 prikazan rezultat primene statističkog paketa *GRRF* na podatke dobijene modelom *Unmix*. Sumarna tabela zajedno sa kvantifikovanim doprinosima svakog parametra prikazana je u prilogu 2

Tabela 21. Statistički značaj eksperimentalno utvrđenih parametara tokom eksperimenta u životnoj sredini na faktor obogaćenja *B*, *T* i *EX* (Šošćarić et al., 2017).

| <i>B</i> | <i>T</i> | <i>EX</i> |
|----------------------|----------------------|----------------------|
| T_V | $x_g^A(T)$ | $x_g^A(T)$ |
| T_K | Mutnoća | TOC |
| $C_k(B)$ | TOC | Mutnoća |
| $x_g^A(B)$ | P_v | $C_k(T)$ |
| NH_4^+ | $C_k(T)$ | NO_3^- |
| RH | $x_g^A(EX)$ | P_v |
| $x_g^A(EX)$ | $C_k(EX)$ | SO_4^{2-} |
| Cl^- | SO_4^{2-} | $x_g^A(EX)$ |
| $C_k(EX)$ | UV ekstinkcija | Elektroprovodljivost |
| P_v | ws | T_K |
| F^- | Cl^- | $C_k(EX)$ |
| NO_3^- | Elektroprovodljivost | ws |
| SO_4^{2-} | $C_k(B)$ | F^- |
| $C_k(T)$ | T_K | UV ekstinkcija |
| Elektroprovodljivost | $x_g^A(B)$ | I_K |
| TOC | Ca^{2+} | pH |
| $x_g^A(T)$ | NO_3^- | T_V |
| pH | I_K | Cl^- |
| ws | T_V | $x_g^A(B)$ |
| NO_2^- | NO_2^- | Ca^{2+} |
| UV ekstinkcija | F^- | K^+ |
| Ca^{2+} | K^+ | $C_k(B)$ |
| K^+ | pH | Na^+ |
| Mutnoća | RH | NO_2^- |
| I_K | Mg^{2+} | RH |
| Na^+ | Na^+ | Mg^{2+} |
| Mg^{2+} | NH_4^+ | NH_4^+ |

Tabela 22. Statistički značaj izvora identifikovanih modelom *Unmix* na faktor obogaćenja *B*, *T* i *EX* (Šošćarić et al., 2017).

| <i>B</i> | <i>T</i> | <i>EX</i> |
|---|---|---|
| Izvor aerosolne frakcije | Izvor čvrste frakcije u kiši | Izvor čvrste frakcije u kiši |
| Izvor elemenata poreklom iz Zemljine kore | Izvor gasovitih organskih jedinjenja | Izvor gasovitih organskih jedinjenja |
| Izvor čvrste frakcije u kiši | Izvor elemenata poreklom iz Zemljine kore | Izvor elemenata poreklom iz Zemljine kore |
| Izvor gasovitih organskih jedinjenja | Izvor aerosolne frakcije | Izvor aerosolne frakcije |

Nakon primene 24 *MVA* metode pokazalo se da su *Random Forest*, *IBk* i *IBkLG* metode najbolje za određivanje funkcionalne zavisnosti ispitivanih parametara i raspodele *BTEX* između tečne i gasovite faze u životnoj sredini kroz faktor obogaćenja tečne faze. Performanse korišćenih *MVA* metoda, kao i poređenje uspešnosti određivanja značaja pojedinih parametara sa rezultatima modela *Unmix* na ispitivani fenomen su prikazani u prilogu 3.

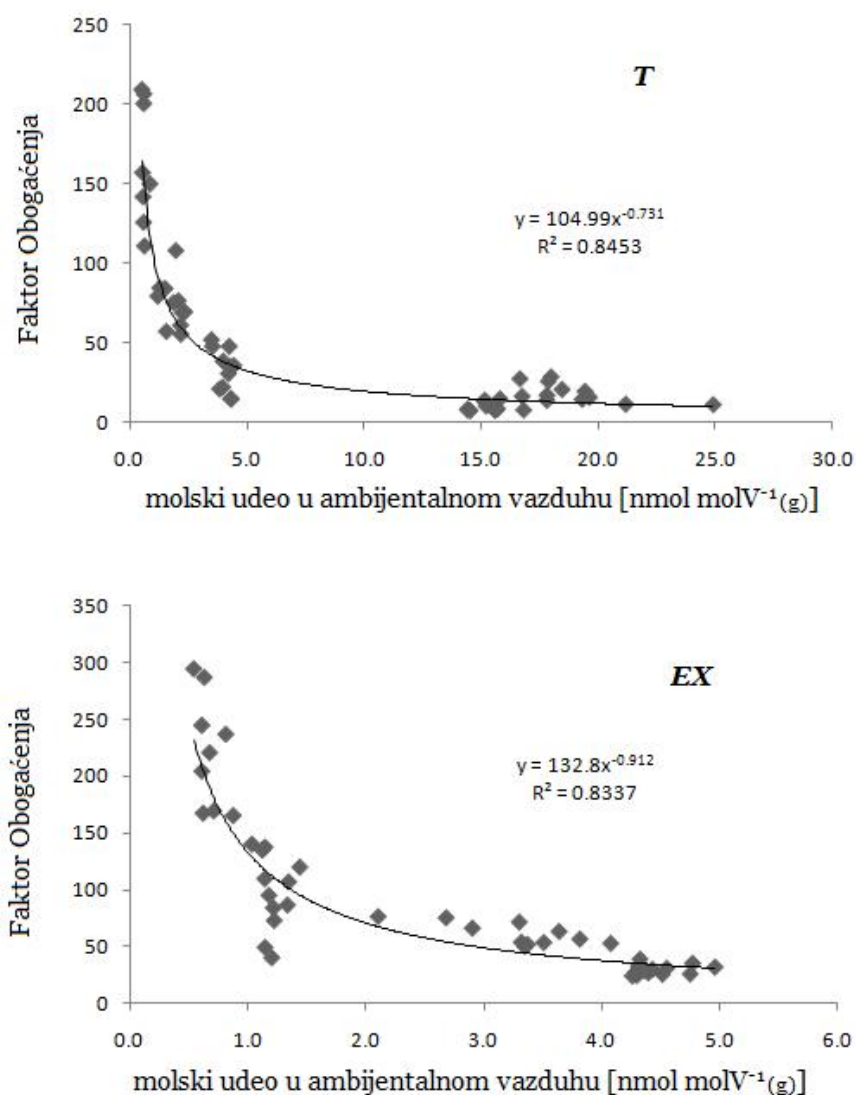
Rezultati dobijeni primenom statističkog paketa *GRRF* i primenom *MVA* metoda, uopšteno gledano, pokazuju da molski udeli *BTEX* u ambijentalnom vazduhu i pojedine fizičko-hemijske karakteristike kiše imaju veći uticaj na raspodelu *BTEX* između tečne i gasovite faze, posmatrano sa aspekta faktora obogaćenja, nego meteorološki parametri.

Uzevši u obzir da su koncentracije ***B*** u uzorcima kiše detektovani samo tokom zimske sezone, ali i zbog činjenice da su vrednosti molskih udela ***B*** u ambijentalnom vazduhu niske i kreću se, apsolutno gledano, u malim opsezima, rezultati primene *GRRF* i *MVA* metoda će biti analizirani samo sa aspekta ***T*** i ***EX***. Analogno, različiti uticaji koji su u okviru ove disertacije ispitivani sa ciljem određivanja mehanizama uklanjanja *BTEX* iz atmosfere mokrom depozicijom će u okviru diskusije rezultata eksperimenta u životnoj sredini biti razmatrani na primeru ***T*** i ***EX***.

Analizom rezultata prikazanih u tabeli 21 uočljivo je da je i za ***T*** i za ***EX*** od prvih 8 parametara koji imaju značajan uticaj na raspodelu ispitivanih jedinjenja između ambijentalnog vazduha i kiše 7 potpuno identično ($x_g^A(\mathbf{T})$, Mutnoća, *TOC*, *P_v*, $C_k(\mathbf{T})$, $x_g^A(\mathbf{EX})$, SO_4^{2-}), sa veoma sličnim rasporedom. Među navedenim parametrima su oni vezani su za molske udele ispitivanih analita u ambijentalnom vazduhu i fizičko-hemijske karakteristike i sastav kišne i vazdušni pritisak. Meteorološki parametri, brzina vetra i intenzitet kiše, imaju manji uticaj na raspodelu ***T*** i ***EX*** između ambijentalnog vazduha i kiše i svrstani su na 10. i 18., odnosno 12. i 15. mesto respektivno. Sa druge strane, uticaj izvora identifikovanih primenom modela *Unmix* na faktor obogaćenja za ***T*** i ***EX***, tabela 22, je identičan.

Uzevši u obzir činjenicu da se adsorpcija na granici faza izdvaja kao mehanizam koji ima dominantnu ulogu u raspodeli *BTEX* između gasovite i tečne faze u laboratorijskom eksperimentu, kao i u velikom broju studija koje ispituju fenomen raspodele *VOC*

između ambijentalnog vazduha i različitih oblika vode prisutnih u atmosferi (Valsaraj et al., 1993, Goss,1994), neophodno je ispitati uticaja adsorpcije na granici faza kroz analizu podataka dobijenih tokom eksperimenta u životnoj sredini. Kroz laboratorijski eksperiment i poređenjem FO^{avg} dobijenih u dve zapremine tečne faze, kao i utvrđivanjem funkcionalne zavisnosti FO^{avg} od x_g^L pokazano je da je adsorpcija, kao mehanizam koji doprinosi pojavi obogaćenja kao relativnoj veličini, efikasnija za niže koncentracije. Funkcionalna zavisnost FO od x_g^A za T i EX prikazana je na slici 55.



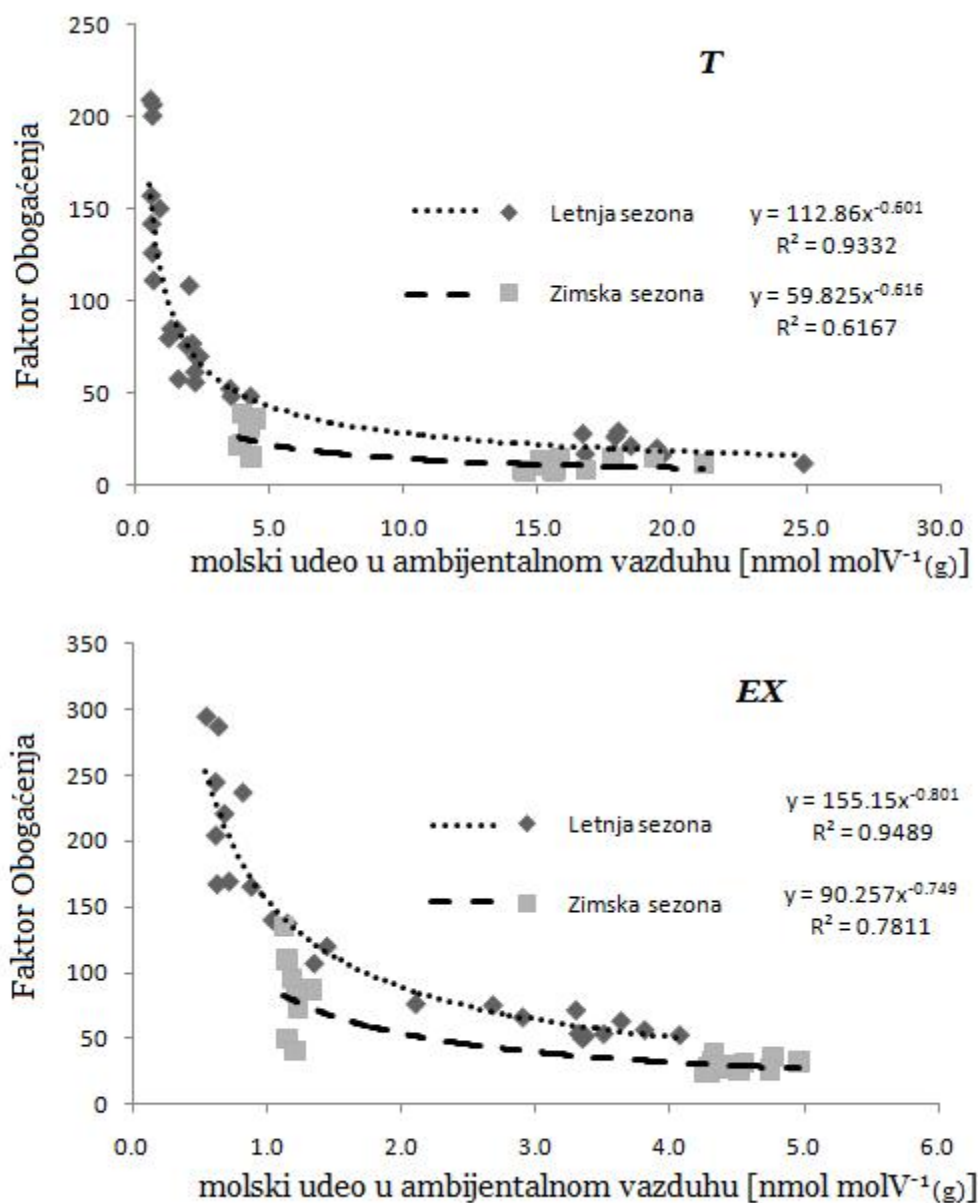
Slika 55. Funkcionalna zavisnost FO od x_g^A za T i EX za svaki par uzorak vazduha/uzorak kiše

Izrazita stepena funkcionalna zavisnost FO od x_g^A dobijena na osnovu podataka prikupljenih tokom eksperimenta u životnoj sredini, ukazuje da je adsorpcija na granici faza mehanizam koji značajno utiče na pojavu obogaćenja (Šoštarić et al., 2017). Poređenje rezultata dobijenih tokom laboratorijskog i eksperimenta u životnoj sredini, ukazuje da je u oba slučaja funkcionalna zavisnost faktora obogaćenja od molskih udela analita u gasnoj fazi stepene prirode (slike 51 i 55). Daljim poređenjem uviđa se da je za molske udele T u ambijentalnom vazduhu, određene tokom eksperimenta u životnoj sredini, koji su istog reda veličine kao i molski udeli T u sintetički generisanim gasnim smešama u laboratorijskom eksperimentu, dobijen FO istog reda veličine. Veza između rezultata dobijenih laboratorijskim i eksperimentom u životnoj sredini je i u tome što je u uzorcima u kojima su molski udeli $BTEX$ u ambijentalnom vazduhu jednaki, konkretno molski udeli analita T i EX , FO veći za EX . Ovakav rezultat je potpuno usaglašen sa rezultatom laboratorijskog eksperimenta u kom je pokazano da je FO , koji je posledica adsorpcije na granici faza, veći za jedinjenja koja imaju veći $\log K_{OW}$ (slika 4), veću A_{vdw} (slika 50), odnosno jedinjenja veće molekulske mase (slika 49), pri čemu su navedeni parametri za EX u poređenju sa T veći (tabela 15). Potvrda ovakvih rezultata prisutna je u radovima Valsaraj i koautori (1993), Okochi i koautori (2004) i Vácha i koautori (2006) u kojima je pokazano da je FO veći za manje rastvorljiva jedinjenja, jedinjenja koja imaju veći $\log K_{OW}$, odnosno veću molekulsku masu, respektivno.

Rezultat primene $GRRF$ (tabela 21) pokazuje da su molski udeli T u ambijentalnom vazduhu jedan od najznačajnijih faktora koji dovode do obogaćenja tečne faze analitima T , ali i EX . Pored toga, u nešto manjoj meri nego T , molski udeo EX u ambijentalnom vazduhu značajan je faktor koji dovodi do obogaćenja tečne faze analitima T i EX . U laboratorijskim ispitivanjima koja su sproveli Bruant i Conklin (2000, 2002), prvo za benzen a potom i za binarne smeše benzena, toluena i sva tri izomera ksilena, pokazano je da se obogaćenje tečne faze javlja kao posledica adsorpcije na granici faza usled smanjenja površinskog napona koje je srazmerno sa molskim udelom ispitivanih jedinjenja u generisanoj gasnoj smeši, odnosno da su ispitivana jedinjenja površinski aktivne supstance koje dovode do smanjenja površinskog napona. U eksperimentu u kom su ispitivane binarne smeše (Bruant i Conklin, 2002) pokazano je da je površinski

napon obrnuto srazmeran pre svega sumi molskih udela sastojaka binarnih smeša. Dakle, kako su molski udeli T u ambijentalnom vazduhu najveći tokom eksperimenta u životnoj sredini, adsorpcijom T na kapima kiše smanjuje se površinski napon što uzrokuje da kiša biva obogaćena T , ali i EX . Isto važi i u obrnutom slučaju, s tim da prisustvo EX sa manjim molskim udelima u ambijentalnom vazduhu rezultuje i manjim značajem koji ovaj analit ima za pojavu obogaćenja tečne faze. Ovakav rezultat je veoma bitan pokazatelj da je adsorpcija na granici faza, kao posledica opadanja površinskog napona usled adsorpcije $BTEX$, značajan mehanizam koji dovodi do obogaćenja tečne faze, što se dodatno ogleda u značaju koji molski udeli T i EX u ambijentalnom vazduhu imaju na raspodelu između vazduha i kiše, kvantifikovanu kroz faktor obogaćenja. Ovakav nalaz potvrđen je i činjenicom da je koncentracija T u kiši, koja je srazmerna sa molskim udelima T u ambijentalnom vazduhu, takođe značajan faktor za obogaćenje tečne faze analitima T i EX .

Jedna od karakteristika površinskog napona tečnosti jeste da opada sa porastom temperature. Na slici 56 prikazana je sezonalnost funkcionalne zavisnosti FO od x_g^A za T i EX .



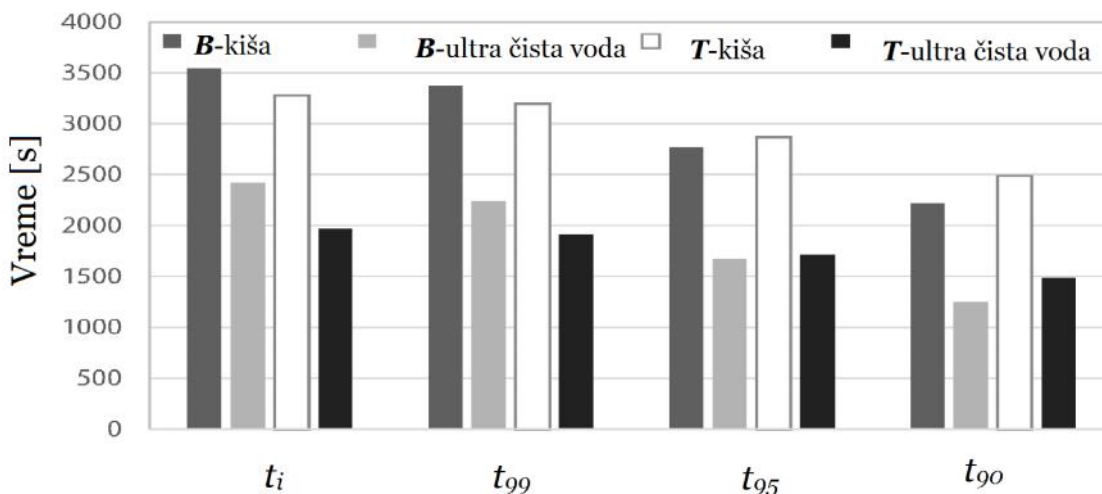
Slika 56: Sezonalnost funkcionalne zavisnosti faktora obogaćenja od molskih udela *T* i *EX* u ambijentalnom vazduhu.

Dobijena funkcionalna zavisnost za letnju sezonu leži iznad funkcionalne zavisnosti za zimsku sezonu za oba predstavljena analita. Ovakav raspored još jedan je od pokazatelja da je adsorpcija na graničnoj površini faza kao posledica opadanja površinskog napona dominantan mehanizam koji dovodi do pojave obogaćenja kiše (Šoštarić et al., 2017). Pored toga, ukazuje na potrebu da se pored temperaturske korekcije Henrijeve

konstante u budućim istraživanjima u obzir uzme i temperaturna zavisnost procesa adsorpcije koji u uslovima životne sredine ima vodeću ulogu kada je u pitanju raspodela *BTEX*, i drugih *VOC*, između ambijentalnog vazduha i različitih oblika atmosfere vode.

Rezultati dobijeni primenom statističkog paketa *GRRF* i primenom *MVA* metoda, uopšteno gledano, pokazuju da i pojedine fizičko-hemijske karakteristike kiše imaju uticaj na raspodelu *BTEX* između tečne i gasovite faze, posmatrano sa aspekta faktora obogaćenja. Ovakav nalaz je u skladu sa zaključcima različitih studija u kojima je ispitivan uticaj sadržaja tečne faze na raspodelu *BTEX* i drugih *VOC* između ambijentalnog vazduha i različitih oblika atmosfere vode. Uticaj sadržaja i fizičko-hemijskih karakteristika različitih oblika atmosfere vode na fenomen obogaćenja tečne faze je u dosadašnjim istraživanjima posmatran sa aspekta uticaja azotne kiseline, različitih površinski aktivnih supstanci, količine rastvorenih soli, pH i drugih (O'Sullivan et al., 1996; Vane i Giroux, 2000; Sato et al., 2006; Allou et al., 2011). Činjenicu da je količina *VOC* u kiši daleko veća od one koju predviđa Henrijev zakon, *supersaturacija*, Sato et. al (2006) su obrazložili prisustvom rastvorenih organskih materija u kiši koji dovode do smanjenja polarnosti kiše i uzrokuju povećanu rastvorljivost *VOC*. Valsaraj i koautori (1993) su obogaćenje tečne faze hidrofobnim organskim jedinjenjima pri analizi uzoraka magle ispitivali i sa aspekta prisustva koloidnih organskih materija koje iskazuju tendenciju vezivanja hidrofobnih jedinjenja. Smanjenje površinskog napona kapi rose, do kojeg dolazi usled prisustva huminskih supstanci, ukazuje na razlog većeg obogaćenja rose nego kiše na istoj lokaciji, zbog činjenice da se rosa formira bliže tlu pa je samim tim i bogatija huminskim materijama, zaključak je studije koju su sproveli Okochi i koautori (2005).

Rezultat primene *GRRF* (tabela 21) pokazuje da su mutnoća, *TOC*, SO_4^{2-} značajni faktori koji dovode do obogaćenja tečne faze analitima *T* i *EX*. Pored toga, tokom probnih ispitivanja, a kasnije i tokom analize uzoraka kiše, konstatovano je da su vremena potrebna da se iz uzorka kiše izduva sav sadržaj ispitivanih analita veća od vremena potrebnih da se približno ista količina analita izduva iz čiste vode (slika 57), što takođe ukazuje da bi fizičko-hemijske osobine i sastav kiše-matriks uzoraka kiše mogli imati uticaj na spiranje *BTEX* iz ambijentalnog vazduha mokrom depozicijom.



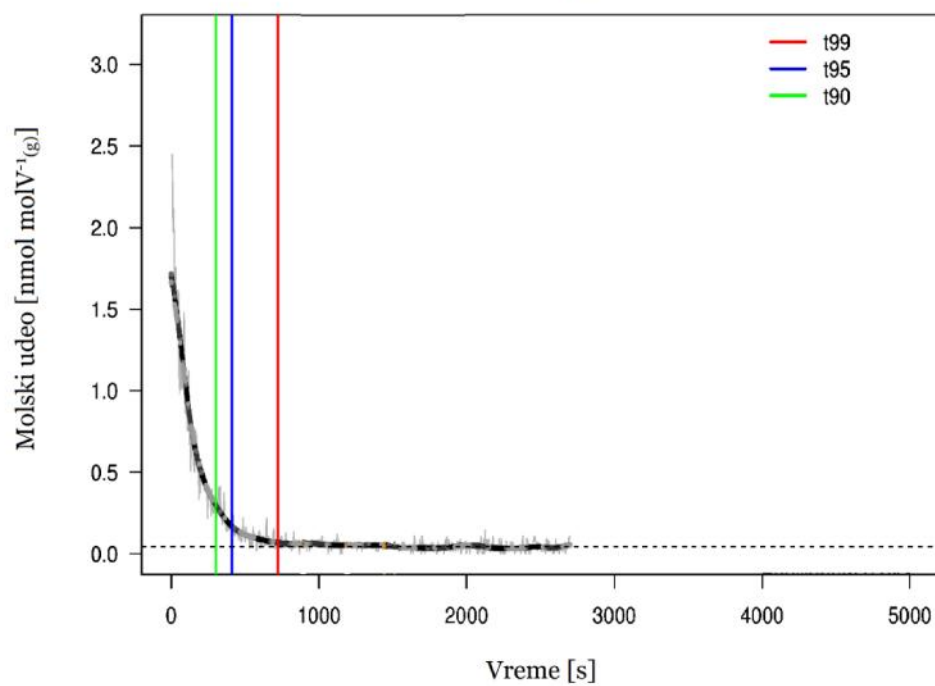
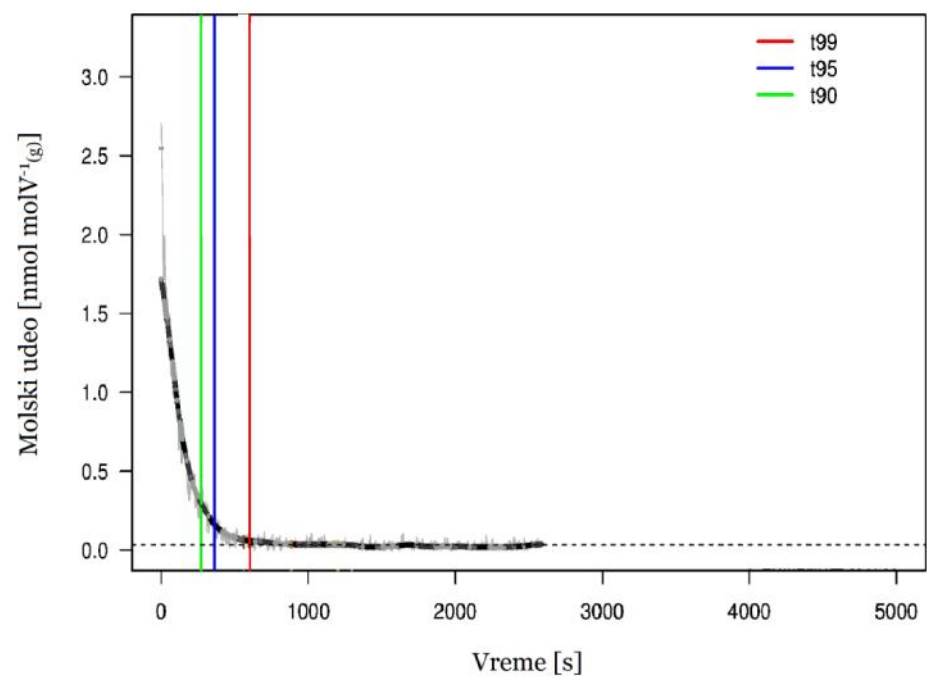
Slika 57. Poređenje vremena dostizanja ravnoteže (t_i) i vremena potrebnih da se izduva 99, 95 i 90%, (t_{99} , t_{95} , t_{90}) sadržaja analita *B* i *T* iz uzoraka kiše i iz ultra čiste vode (Šošćarić et al., 2017).

Kako bi se ispitaio uticaj matriksa uzoraka kiše na rapodelu *BTEX* između tečne i gasovite faze, odabrano je 10 uzoraka kiše koji su se razlikovali prema fizičko-hemijskim osobinama i prošli su proces izduvavanja. Odabrani uzorci su zajedno sa uzorkom ultra čiste vode, podvrgnuti proceduri koju obuhvata laboratorijski eksperiment kako bi se utvrdilo da li, i ako da, u kojoj meri matriks utiče na obogaćenje tečne faze. Svakako, treba uzeti u obzir i činjenicu da inicijalni proces izduvavanja može uticati na sve fizičko-hemijske karakteristike uzoraka kiše. Iz tog razloga, odabrani uzorci kiše su nakon izduvavanja podvrgnuti ponovnim ispitivanjima sadržaja i fizičko-hemijskih karakteristika. Rezultati analize uzoraka pre i posle izduvavanja prikazani su u tabeli 23. Kako je od 1 [L] izduvanog uzorka kiše bilo potrebno ponovo odvojiti odgovarajuću zapreminu za dodatna ispitivanja, eksperimentalna ispitivanja uticaja matriksa vršena su korišćenjem ispiralica od 500 [mL]. Ispitivanje uticaja matriksa izvršeno je korišćenjem gasne smeše u kojoj je koncentracija *BTEX* odgovarala drugom koncentracionom nivou prikazanom u tabeli 10. Rezultat ispitivanja uticaja matriksa pokazao je da se količine *BTEX* zadržane u čistoj vodi i u odabranim uzorcima kiše ne razlikuju, dok je vreme izduvavanja bilo zanemarljivo duže kod uzoraka kiše u poređenju sa čistom vodom (slika 58).

Tabela 23. Fizičko-hemijske karakteristike odabranih uzoraka kiše pre i posle uduvanja.

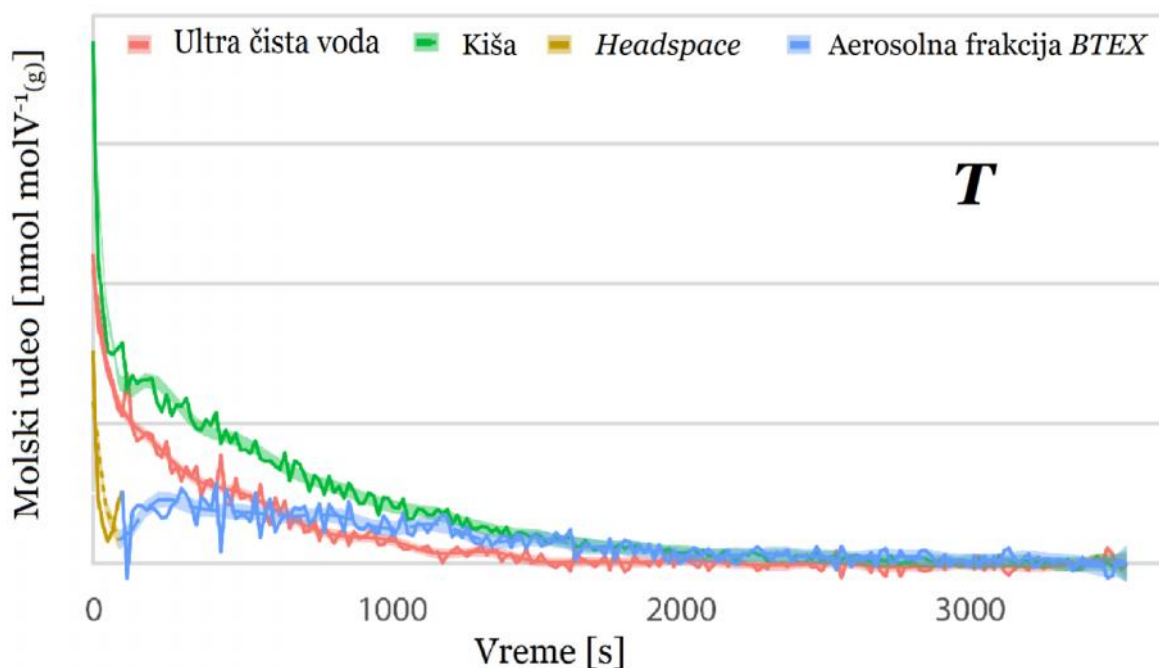
| Mutnoća [NTU] | | pH | | UV ekstincija [m ⁻¹] | | TOC [mg L ⁻¹] | |
|------------------|---------|-----------|---------|-------------------------------------|---------|------------------------------|---------|
| Neizduvan | Izduvan | Neizduvan | Izduvan | Neizduvan | Izduvan | Neizduvan | Izduvan |
| 3,2 | 1,0 | 8,0 | 8,2 | 10,4 | 7,1 | 5,3 | 2,8 |
| 1,6 | 0,6 | 8,2 | 7,8 | 6,1 | 3,6 | 2,7 | 1,3 |
| 1,3 | 0,6 | 7,5 | 7,7 | 5,1 | 3,7 | 2,1 | 1,1 |
| 0,7 | 0,5 | 6,7 | 6,8 | 2,9 | 1,7 | 1,5 | 0,6 |
| 1,0 | 0,4 | 6,0 | 6,8 | 2,3 | 1,7 | 1,0 | 0,7 |
| 1,3 | 0,5 | 6,2 | 6,7 | 5,0 | 2,9 | 3,4 | 1,0 |
| 1,9 | 0,5 | 6,4 | 6,8 | 5,9 | 4,6 | 2,7 | 1,4 |
| 0,8 | 0,4 | 6,3 | 7,0 | 2,2 | 1,9 | 1,0 | 0,9 |
| 2,0 | 1,0 | 6,2 | 6,2 | 7,4 | 4,2 | 3,1 | 1,2 |
| 1,3 | 0,6 | 6,2 | 6,5 | 2,6 | 2,1 | 2,2 | 0,7 |
| 0,9 | 0,8 | 6,1 | 6,6 | 3,8 | 1,6 | 1,7 | 0,9 |

Vrednosti parametara *UV* ekstincija i *TOC*, (tabela 23) se smanjuju izduvanjem u skladu sa očekivanjem, jer se pored *BTEX*, iz uzorka kiše izduvavaju i druga, u vodi slabo rastvorna organska jedinjenja čija tačka ključanja ne prelazi 200 [°C] (USEPA, 1996). Vrednosti parametra pH u izduvanim uzorcima kiše pokazuju i veće i manje vrednosti od onih u neizduvanim. Značajna je činjenica i to da se mutnoća, koja između ostalog potiče od suspendovanih materija i aerosola smanjuje izduvanjem.



Slika 58. Poređenje vremena dostizanja ravnoteže (t_i) i vremena potrebnih da se izduva 99, 95 i 90%, (t_{99} , t_{95} , t_{90}) sadržaja analita B iz ultra čiste vode (gore) i iz uzorka izduvane kiše (dole).

Razlika u vremenima izduvavanja čiste vode i uzorka kiše, može se objasniti činjenicom da *BTEX* mogu biti adsorbovani na površini aerosola i suspendovanih čestica u vazduhu. Produžena vremena izduvavanja uzorka kiše mogu biti posledica oslobađanja *BTEX* adsorbovanih na površini aerosola i suspendovanih čestica prisutnih u kiši. U prilog ovakvom tumačenju ide i podatak da je mutnoća uzorka kiše, koja potiče od suspendovanih materija i aerosola smanjena izduvavanjem. Na slici 59 prikazan je izlazni signal *PTR-MS* instrumenta izduvavanja uzorka kiše sa kvalitativno razloženim pojedinim doprinosima dobijenim poređenjem oblika signala pri izduvavanju iz ultra čiste vode i iz uzorka kiše.



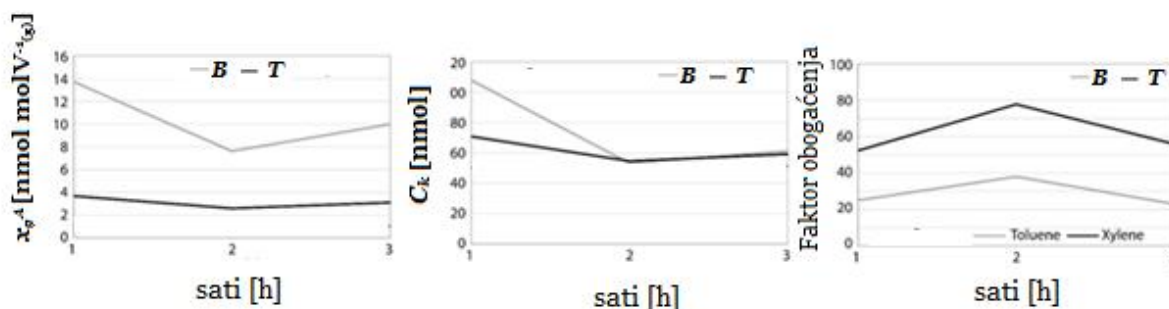
Slika 59: izlazni signal *PTR-MS* instrumenta izduvavanja uzorka kiše sa kvalitativno razloženim pojedinim doprinosima dobijenim poređenjem oblika signala pri izduvavanju iz ultra čiste vode i iz uzorka kiše (Šoštarić et al., 2017).

Značaj koji na faktor obogaćenja analita *T* i *EX* imaju molski udeli ovih analita u ambijentalnom vazduhu, kao i prisustvo drugih supstanci koje dovode do smanjenja površinskog napona, ali i stvaraju potencijal za adsorpciju *BTEX* na površini aerosola i suspendovanih čestica, pokazan je i kroz statistički značaj izvora identifikovanih modelom *Unmix* dobijen primenom statističkog paketa *GRRF* prikazan u tabeli 22, gde

je pokazano da najveći uticaj na *FO* imaju upravo izvor aerosolne frakcije i izvor gasovitih organskih jedinjenja.

Na osnovu rezultata merenja dobijenih tokom eksperimenta u životnoj sredini ispitivan je uticaj intenziteta kiše, kao i protoka vremena od početka padavina na molske udele *BTEX* u ambijentalnom vazduhu, na njihovu koncentraciju u kiši, na faktor obogaćenja kao i na sve ostale parametre koji su određivani u okviru eksperimenta u životnoj sredini.

Uopšteno gledano, kao što je prikazano na slici 60, molski udeli u ambijentalnom vazduhu i koncentracije u uzorcima kiše analita *T* i *EX* opadaju tokom prva dva sata od početka kiše, ali nakon toga pokazuju tendenciju porasta, dok faktori obogaćenja pokazuju porast tokom prva dva sata, nakon čega postoji opadajući trend (Šošćarić et al., 2017).



Slika 60. Trend kretanja vrednosti molskih udela BTEX u ambijentalnom vazduhu (levo), koncentracije BTEX u uzorcima kiše (sredina) i faktora obogaćenja (desno) tokom prva tri sata od početka padanja kiše.

U tabeli 24 prikazane su razlike vrednosti meteoroloških parametara, opštih fizičko-hemijskih parametara i parametara koji definišu sadržaj uzoraka kiše tokom svakog pojedinačnog dana uzorkovanja, dobijene oduzimanjem vrednosti parametra u prvom uzorku od vrednosti parametra u poslednjem uzorku.

Tabela 24. Razlike vrednosti parametara izmerenih tokom eksperimenta u životnoj sredini tokom svakog pojedinačnog dana uzorkovanja dobijene oduzimanjem vrednosti parametra u prvom uzorku od vrednosti parametra u poslednjem uzorku.

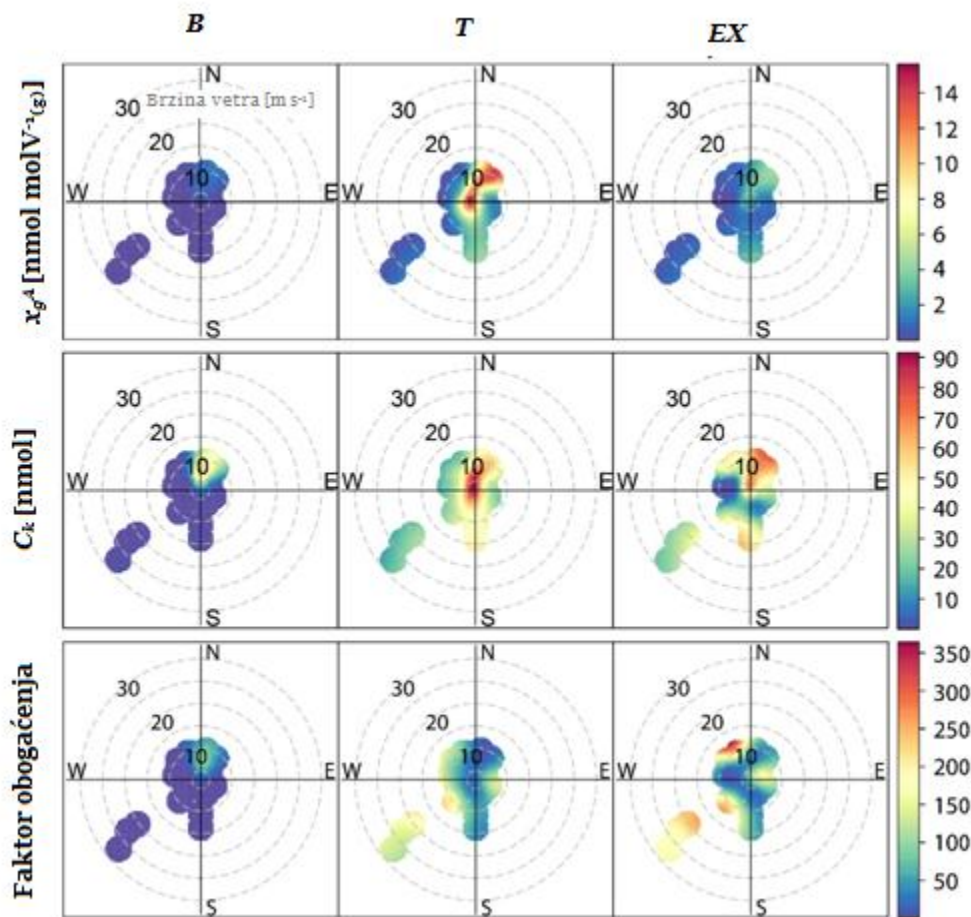
| Datum | T_v [°C] | Mutnoća [NTU] | pH | UV [m ⁻¹] | TOC [mg L ⁻¹] | Ep [μS cm ⁻¹] | | | | |
|------------|-----------------------|------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|----------------|------------------------------|------------------|
| 16.VIII | -2,9 | -3,8 | -2,9 | -7,0 | -0,2 | -20 | | | | |
| 17.VIII | -3,0 | -0,3 | -2,6 | -4,3 | -0,1 | -92 | | | | |
| 19.VIII | -1,3 | -0,2 | 0,3 | -0,5 | -1,0 | -1 | | | | |
| 20.VIII | -3,8 | -0,4 | -2,2 | -2,5 | -2,0 | -18 | | | | |
| 25.IX | 0,1 | -2,2 | -1,9 | -8,2 | -4,3 | -80 | | | | |
| 27.IX | 0,1 | -0,3 | -0,1 | -2,0 | -2,0 | -7 | | | | |
| avg | -1,8 | -1,2 | -1,6 | -4,1 | -1,6 | -36,4 | | | | |
| Datum | F ⁻ | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | Na ⁺ | NH ₄ ⁺ | K ⁺ | Ca ₂ ⁺ | Mg ²⁺ |
| | [mg L ⁻¹] | | | | | | | | | |
| 16.VIII | 0,01 | -0,9 | 0,00 | -1,4 | -1,1 | -0,6 | / | -0,7 | -7,7 | -0,98 |
| 17.VIII | -0,12 | -4,4 | 0,00 | -4,3 | -13,3 | -3,3 | / | -0,4 | -13,5 | -5,10 |
| 19.VIII | 0,00 | -0,1 | 0,00 | -0,6 | -1,3 | 0,0 | / | -0,3 | 0,0 | 0,00 |
| 20.VIII | -0,13 | -0,8 | 0,00 | -4,1 | -6,2 | -0,6 | / | 0,0 | -8,0 | -0,88 |
| 25.IX | -0,12 | -0,3 | -0,45 | -2,5 | -12,4 | -0,3 | -0,44 | -1,2 | -12,7 | 0,00 |
| 27.IX | -0,08 | 0,0 | -0,23 | 0,0 | -0,6 | 0,0 | -0,26 | -0,2 | 4,3 | 0,00 |
| avg | -0,1 | -1,1 | -0,1 | -2,2 | -5,8 | -0,8 | -0,4 | -0,4 | -6,3 | -1,2 |

Svi parametri prikazani u tabeli 24 pokazuju tendenciju smanjenja sa protokom vremena, negativna vrednost navedene razlike, tokom kišnog događaja. Dakle, temperatura vazduha opada, što dovodi do porasta površinskog napona. Sa druge strane, dolazi do efekta spiranja vrsta koje mogu dovesti do opadanja površinskog napona, čime se njihova koncentracija u ambijentalnom vazduhu smanjuje što, rezultuje porastom površinskog napona. Iz tog razloga dolazi do smanjenja faktora obogaćenja i do porasta molskih udela *BTEX* u ambijentalnom vazduhu usled smanjene adsorpcije na granici faza zbog porasta površinskog napona kapi kiše. Na ovaj način se dodatno potvrđuje nalaz da sastav uzorka kiše utiče na raspodelu ispitivanih jedinjenja između ambijentalnog vazduha i kapi kiše, pre svega, posredstvom mehanizma uticaja različitih faktora na površinski napon kapi kiše, odnosno sa tim vezanu adsorpciju na granici faza.

Opadanje koncentracije parametara koji su prikazani u tabeli 24 u skladu je sa zaključcima studije koju su sprovedli Okochi i koautori, (2004) gde je pokazano da koncentracija ukupnih neorganskih jona opada sa porastom intenziteta i trajanjem kiše. Opadanje faktora obogaćenja kiše nakon prvobitnog rasta se dakle može opisati spiranjem pojedinih komponenata koje favorizuju pojavu obogaćenja, u sprezi sa porastom molskih udela *BTEX* u ambijentalnom vazduhu. Klasičan efekat *spiranja*

(washout effect) nije uočen za analite **T** i **EX**, što je u skladu sa nalazima studije koju su sproveli Okochi i koautori, (2004) u kojoj je zaključeno da molski udeli **BTEX** ne zavise od intenziteta kiše.

Uticaj brzine vetra na pojavu obogaćenja tečne faze ispitivan je i pomoću **BPPA** alatke. Rezultati su ilustrovani slikom 61.



Slika 61. Uticaj pravca i brzine vetra na molske udele **B**, **T** i **EX** u ambijentalnom vazduhu, njihove koncentracije u uzorcima kiše i faktor obogaćenja

Analizom dobijenih rezultata uviđa se da se veće vrednosti **FO** za **T** i **EX** mogu povezati sa vetrovima koji duvaju brzinama i do 30 [m s⁻¹], dok su najmanje vrednosti **FO** zabeležene pri uslovima slabog vetra, brzina manjih od 5 [m s⁻¹]. Sa druge strane, koncentracije ispitivanih jedinjenja u ambijentalnom vazduhu obrnuto su srazmerne brzini vetra. Uzevši u obzir da se troposfera sa fizičko-hemijskog aspekta smatra reakcionom sredinom u kojoj se odigrava raspodela **BTEX** između ambijentalnog

vazduha i kiše, pojava vetra može da se poistoveti sa pojavom mešanja. Dakle, što je brzina vetra veća mešanje između dve faze u reakcionoj sredini je veće, što za rezultat ima i povećanje adsorpcije na granici faza i porast faktora obogaćenja. Pored toga, u uslovima vetra velike brzine, kapi kiše su nošene vetrom, što za rezultat ima produženu putanju a samim tim i raspoloživo vreme za adsorpciju na granici faza. Ovakav rezultat je potpuno usaglašen sa rezultatom laboratorijskog eksperimenta u kom je pokazano, da je obogaćenje tečne faze u gasnoj ispiralici manjeg prečnika veće, jer je koaliciona frekvencija gasnih mehurića između sebe, sa vodom i sa zidovima suda veća, što prouzrokuje intenzivniji kontakt i veću površinu dostupnu za interakciju, i adsorpciju na granici faza.

Analizom rezultata merenja pokazano je da se za jednake ili bliske vrednosti molskih udela svakog od analita u ambijentalnom vazduhu, vrednosti *FO* mogu razlikovati (slika 55). Ovakav rezultat objašnjava se činjenicom da adsorpcija na granici faza, za koju je već pokazano da je dominantan mehanizam za raspodelu *BTEX* između ambijentalnog vazduha i kiše, zavisi od raspoložive površine, u ovom slučaju veličine kapi kiše (Raja i Valsaraj, 2004), od sastava uzoraka kiše, od temperature vazduha i brzine vetra, pa je navedena razlika posledica razlika u navedenim veličinama za uzorke koji su sakupljeni u uslovima istih molskih udela u ambijentalnom vazduhu svakog od analita.

7. Zaključak

Istraživanja sprovedena u okviru ove disertaciji sa osnovnim ciljem da se utvrde mehanizmi uklanjanja benzena, toluena, etilbenzena i izomera ksilena (*BTEX*) iz ambijentalnog vazduha procesima mokre depozicije vršena su sprovođenjem laboratorijskog eksperimenta i eksperimenta u životnoj sredini.

Laboratorijski eksperiment vršen je originalno razvijenim analitičkim sistemom zasnovanim na *PTR-MS* instrumentu. Analitičkim sistemom eksperimentalno su određeni koeficijent raspodele *BTEX* između tečne i gasovite faze u kontrolisanim uslovima u dinamičkom sistemu kako bi se simulirale interakcije uzrokovane kretanjem jedne faze u odnosu na drugu, koje su prisutne prilikom mokre depozicije. Kontrolisani uslovi su obuhavatali konstantnu temperaturu, dve zapremine tečne faze i četiri nivoa molskih udela *BTEX* u laboratorijski generisanim gasnim smešama. Rezultati dobijeni tokom probnih ispitivanja i eksperimentalnih radnji, pokazali su da su principi i performanse primenjenog analitičkog sistema odgovarajući za predmetna ispitivanja. Treba naglasiti da *PTR-MS* instrument kao detektor koristi kvadrupol maseni spektrometar usled čega nije bilo moguće u realnom vremenu razdvojiti izobarna jedinjenja, pa su sve eksperimentalne radnje i izračunavanja vršena za tri analita i to benzen (**B**), toluen (**T**) i sumu etilbenzena i izomera ksilena (**EX**). Poređenjem rezultata eksperimentalno dobijenog koeficijenta raspodele sa vrednostima koje predviđa Henrijev zakon, pokazalo se da u dinamičkim uslovima dolazi do obogaćenja tečne faze, koje je kvantifikovano faktorom obogaćenja izračunatim kao odnos eksperimentalno dobijenog koeficijenta raspodele između dve faze i Henrijeve konstante. Usrednjavanjem dobijenih vrednosti faktora obogaćenja za sve kombinacije (molski udeo gasne smeše/zapremina tečne faze) u jednakim uslovima za sva tri analita, dobijene su vrednosti faktora obogaćenja 32,0 za **B**, 38,0 za **T** i 42,8 za **EX** uz *RSD* od 0,1% do 1,7 % za različite zapremine tečne faze i molske udele generisanih gasnih smeša *BTEX*. Brojni faktori mogu imati uticaj na raspodelu ispitivanih jedinjenja između tečne i gasovite faze, ali, uzevši u obzir da se laboratorijski eksperiment odvijao u

kontrolisanim uslovima, kako bi se utvrdili mehanizmi koji dovode do obogaćenja tečne faze, razmatrani su uticaji formiranja vodonične veze i adsorpcije na granici faza.

Afinitet *BTEX* prema formiranju vodonične veze određen je njihovom tendencijom da otpuštaju elektrone iskazanom kroz jonizacioni potencijal. Isptivanje funkcionalne zavisnosti između faktora obogaćenja i jonizacionog potencijala za **B**, **T** i **EX** dobijena je izrazito negativna linearna zavisnost ($R^2=0,99$), koja jasno upućuje na zaključak da formiranje vodonične veze između molekula *BTEX* i vode nije mehanizam koji dovodi do obogaćenja tečne faze.

Uticaj adsorpcije na granici faza na pojavu obogaćenja tečne faze ispitivan je kroz funkcionalnu zavisnost između faktora obogaćenja i nekoliko veličina, kojima se adsorpcija na granici faza može kvantifikovati. U dostupnoj literaturi pokazano je da je obogaćenje tečne faze veće za jedinjenja koja su više hidrofobna. Jedna od veličina kojom se može kvantifikovati hidrofobnost pojedinog jedinjenja jeste i koeficijent raspodele između oktanol i vode, odnosno njegov logaritam. Isptivanjem funkcionalne zavisnosti između faktora obogaćenja i logaritma koeficijenta raspodele između oktanol i vode za **B**, **T** i **EX** dobijena je izrazito pozitivna linearna zavisnost ($R^2=1,00$). Ovakav rezultat pokazuje da je adsorpcija na granici faza mehanizam koji dovodi do obogaćenja tečne faze u laboratorijskom eksperimentu. U literaturi u kojoj je adsorpcija na granici faza identifikovana kao značajan mehanizam koji dovodi do obogaćenja tečne faze, utvrđeno je da je obogaćenje bilo veće za molekule većih molekulskih masa. Izrazito pozitivna linearna funkcionalna zavisnost ($R^2=1,00$) između faktora obogaćenja i molekulskih masa **B**, **T** i **EX** dodatno učvršćuje zaključak da adsorpcija na granici faza dovodi do pojave obogaćenja tečne faze. Računarski model zasnovan na statističkoj termodinamici, obogaćenje tečne faze usled adsorpcije na granici faza dovodi u direktnu vezu sa van der Waals-ovom površinom molekula. Izrazito pozitivna linearna funkcionalna zavisnost ($R^2=1,00$) između faktora obogaćenja **B**, **T** i **EX** i pripadajućih van der Waals-ovih površina ne samo da učvršćuje značaj adsorpcije na granici faza sa aspekta obogaćenja tečne faze, već ukazuje i na to da je ispitivana pojava fizisorpcija.

Značaj adsorpcije na granici faza kao mehanizma koji dovodi do obogaćenja tečne faze u laboratorijskom eksperimentu ogleda se i kroz činjenicu da je faktor obogaćenja **B**, **T** i

EX veći za manju zapreminu tečne faze pri sva 4 nivoa molskih udela *BTEX* u laboratorijski generisanim gasnim smešama. U gasnoj ispiralici manje zapremine, koaliciona frekvencija mehurića gasne smeše između sebe, sa zidovima suda i svakako sa tečnom fazom je veća pa je i kontakt između dve faze frekventniji i površina dostupna za interakciju između dve faze je veća, što za rezultat ima veće obogaćenje tečne faze nego u slučaju gasne ispiralice veće zapremine.

Još jedan od pokazatelja da adsorpcija na granici faza dovodi do pojave obogaćenja tečne faze jeste da je faktor obogaćenja veći za manje molske udele *BTEX* u generisanoj gasnoj smeši pri jednakim zapreminama tečne faze, kao i to da je funkcionalna zavisnost između faktora obogaćenja i molskih udela *BTEX* u gasnoj smeši stepene prirode, što je rezultat činjenice da je ista površina na raspolaganju za manji broj molekula, pa je i samim tim relativno obogaćenje veće.

Na osnovu iznetih činjenica jasno se nameće zaključak da je adsorpcija na granici faza mehanizam koji dovodi do obogaćenja tečne faze u laboratorijskom eksperimentu u kontrolisanim uslovima u dinamičkom sistemu. Originalno razvijeni analitički sistem u potpunosti zadovoljava potrebe predmetnih ispitivanja i otvara mogućnost za primenu korišćenja gasovitih i tečnih faza različitih sadržaja, ali i predstavlja okvir na kom se bazira analitički sistem primenjen u eksperimentu u životnoj sredini.

Originalno razvijeni analitički sistem korišćen u laboratorijskom eksperimentu je nakon unapređenja, koje je obuhvatilo izradu kolektora kiše i pridodavanje sistema za uzorkovanje ambijentalnog vazduha korišćen i u eksperimentu u životnoj sredini. Analitičkim sistemom eksperimentalno su određeni koeficijenti raspodele *BTEX* između tečne faze, kiše, i gasovite faze, ambijentalnog vazduha u životnoj sredini. Korišćeni analitički sistem omogućio je sakupljanje velikog broja uzoraka za relativno kratko vreme čime je u velikoj meri eksploatisana sposobnost *PTR-MS* instrumenta da vrši merenja u realnom vremenu. Eksperiment u životnoj sredini je sproveden tokom letnje i zimske sezone pri čemu je sakupljeno 53 parova uzoraka kiša/ambijentalni vazduh. Za svaki od parova uzoraka kiša/ambijentalni vazduh izračunat je eksperimentalno dobijeni koeficijent raspodele kao i pripadajući faktori obogaćenja za **B**, **T** i **EX**. Dobijeni rezultati su pokazali da faktori obogaćenja imaju i manje i veće vrednosti od

onih zabeleženih u laboratorijskom eksperimentu, i da se nalaze u mnogo širem rasponu i to od 60,5-130,6 za **B**, 7,9-209,1 za **T** i 24,4-302 za **EX**.

Pored adsorpcije na granici faza, za koju je tokom laboratorijskog eksperimenta utvrđeno da je mehanizam koji dovodi do obogaćenja tečne faze u dinamičkom sistemu u kontrolisanim uslovima, razmatrani su još i uticaji molskih udela **BTEX** u ambijentalnom vazduhu, meteorološki parametri (temperatura vazduha, temperatura uzoraka kiše, brzina vetra), fizičko-hemijske karakteristike i sastav kiše. Ispitivanje uticaja navedenih parametara vršeno je kroz praćenje meteoroloških parametara u periodu uzorkovanja, analize temperaturskih profila vazdušnih masa koje su se nalazile ispod oblaka, fizičko-hemijskim analizama uzoraka kiše, određivanjem izvora emisije na osnovu analize sastava kiše matematičkim modelom *Unmix*, primenom multivarijativnih metoda za analizu uticaja različitih parametara na pojavu obogaćenja, ispitivanjem uticaja matriksa na posmatrani fenomen i kvalitativnom analizom izlaznih signala *PTR-MS* instrumenta.

Sva izračunavanja u okviru eksperimenta u životnoj sredini koja su podrazumevala učešće Henrijeve konstante vršena su upotrebom temperaturski korigovane Henrijeve konstante korišćenjem temperature kiše odgovarajućeg uzorka. Poređenjem vrednosti Henrijeve konstante dobijenih korišćenjem temperature uzoraka kiše sa vrednostima dobijenim korišćenjem temperaturskih profila vazduha na različitim visinama ispod oblaka pokazano je da temperatura kiše dobro oslikava temperaturske uslove kojima su kapi kiše izložene na putu od oblaka do tla.

Primena matematičkog modela *Unmix* na parametre određivane u uzorcima kiše rezultirala je identifikacijom 4 različita tipa izvora i to: izvor gasovitih organskih jedinjenja, izvor čvrste frakcije u kiši, izvor koji karakteriše visok udeo elemenata poreklom iz Zemljine kore, i izvor koji predstavlja aerosolnu frakciju. Rezultati merenja pravca i brzine vetra ukazuju da su prvi i četvrti izvori lokalnog karaktera.

Primena multivarijativnih metoda obuhvatila je ispitivanja značaja eksperimentalno dobijenih podataka tokom eksperimenta u životnoj sredini i izvora identifikovanih modelom *Unmix* na raspodelu **BTEX** između ambijentalnog vazduha i kiše. Rezultat statističke obrade podataka pokazuje da, uopšteno gledano, molski udeli **BTEX** u

ambijentalnom vazduhu i pojedine fizičko-hemijske karakteristike kiše imaju veći uticaj na raspodelu *BTEX* između ambijentalnog vazduha i kiše, posmatrano sa aspekta faktora obogaćenja, nego meteorološki parametri.

Uticaj adsorpcije na granici faza na pojavu obogaćenja kiše ispitivan je analizom eksperimentalnih rezultata sakupljenih u eksperimentu u životnoj sredini, kao i njihovim poređenjem sa rezultatima laboratorijskog eksperimenta. Ispitivanjem funkcionalne zavisnosti faktora obogaćenja kiše od molskih udela ispitivanih jedinjenja u ambijentalnom vazduhu dobijena je izrazito stepena funkcionalna zavisnost, takva da je faktor obogaćenja veći za manje molske udele analita u ambijentalnom vazduhu. Ovakva funkcionalna zavisnost karakteristična je za pojavu adsorpcije uopšte, koja je efikasnija kada je površina na kojoj dolazi do adsorpcije veća, odnosno kada je određena površina dostupna za adsorpciju manje količine adsorbata. Pored toga, funkcionalna zavisnost faktora obogaćenja od molskih udela *BTEX* u laboratorijskom eksperimentu takođe je stepene prirode. Poređenjem faktora obogaćenja kiše za analite koji su u pojedinim uzorcima ambijentalnog vazduha imali jednake molske udele, pokazuje se da je faktor obogaćenja veći za analit koji karakterišu veće vrednosti parametara karakterističnih za adsorpciju na granici faza ispitivanih tokom laboratorijskog eksperimenta. U dostupnoj literaturi kroz laboratorijske eksperimente pokazano je da su *BTEX* površinski aktivne supstance i da sa porastom molskih udela u gasovitoj fazi opada površinski napon, koji zavisi pre svega od sume molskih udela ispitivanih binarnih smeša. Opadanjem površinskog napona adsorpcija na granici faza raste. Činjenica da je, statistički gledano, molski udeo *T* u ambijentalnom vazduhu jedan od najznačajnijih činilaca za obogaćenje kiše analitima *T* ali i *EX*, posledica je upravo činjenice da površinski napon kapi kiše zavisi od ukupne koncentracije površinski aktivnih materija što je u skladu sa činjenicom da su za *T* zabeleženi najveći molski udeli u ambijentalnom vazduhu tokom eksperimenta u životnoj sredini. U prilog tome, da adsorpcija dovodi do obogaćenja kiše u životnoj sredini pokazuje i sezonalnost faktora obogaćenja. Ispitivanjem funkcionalne zavisnosti faktora obogaćenja kiše od molskih udela ispitivanih jedinjenja u ambijentalnom vazduhu, razvrstano po sezonama, jasno se pokazuje da funkcija koja predstavlja letnju sezonu, leži iznad one koja predstavlja zimsku sezonu. Sa aspekta činjenice da površinski napon opada sa

porastom temperature, ovo je još jedan pokazatelj da je adsorpcija na granici faza značajan mehanizam koji utiče na raspodelu *BTEX* između ambijentalnog vazduha i kapi kiše.

Uticaj fizičko-hemijskih karakteristika i sastava kiše na raspodelu *BTEX* između ambijentalnog vazduha i kiše se, pored rezultata primene multivarijativnih metoda, ogleda i u činjenici da su vremena potrebna da se iz uzorka kiše izduva sav sadržaj ispitivanih analita, veća od vremena potrebnih da se približno ista količina analita izduva iz čiste vode. Primenom protokola laboratorijskog eksperimenta na izduvane uzorke kiše i poređenjem sa rezultatima dobijenim za ultra čistu vodu, ne dobijaju se značajne razlike. Ovakav nalaz, zajedno sa činjenicom da se pored parametara za koje je to bilo očekivano, kao što su ukupni organski ugljenik i UV ekstinkcija, izduvavanjem smanjuje i mutnoća uzoraka kiše ukazuje da je deo *BTEX* adsorbovan na površini aerosola prisutnih u uzorcima kiše.

Ispitivanjem uticaja intenziteta i trajanja kiše na raspodelu *BTEX* između ambijentalnog vazduha i kiše, utvrđeno je da se efekat spiranja javlja za parametre koji definišu fizičko-hemijske karakteristike i sastav kiše, molski udeli *BTEX* pokazuju trend opadanja pa zatim porasta dok faktori obogaćenja pokazuju obrnut trend u odnosu na molske udele *BTEX* u ambijentalnom vazduhu. Pored toga, sa protokom vremena od početka padanja kiše, uopšteno gledano, opada i temperatura vazduha. Dakle, dolazi do efekta spiranja različitih hemijskih vrsta i do opadanja temperature vazduha, dolazi do porasta površinskog napona, što dovodi do smanjenja adsorpcije na granici faza, smanjuje se pojava obogaćenja i dolazi do porasta molskih udela *BTEX* u ambijentalnom vazduhu.

Analizom uticaja brzine vetra na obogaćenje tečne faze pokazano je da faktor obogaćenja raste sa porastom brzine vetra. Ovakav rezultat je u skladu sa činjenicom da je adsorpcija glavni mehanizam koji dovodi do pojave obogaćenja tečne faze, uzevši u obzir da pojava vetra može da se poistoveti sa pojavom mešanja reakcione sredine, troposfere, koja pospešuje adsorpciju na granici faza.

Na osnovu rezultata laboratorijskog eksperimenta i eksperimenta u životnoj sredini jasno je pokazano da je adsorpcija na granici faza ključni mehanizam uklanjanja *BTEX* iz ambijentalnog vazduha mokrom depozicijom. Rezultati pokazuju da na adsorpciju

utiču kontaktna površina između tečne i gasovite faze na koju utiče mešanje u laboratorijskom, odnosno vetar u eksperimentu u životnoj sredini. Na adsorpciju, posredno preko uticaja na površinski napon, utiču i sastav kiše i temperatura vazduha. Adsorpcija je, uopšteno gledano, kao pojava efikasnija za niže koncentracije adsorbata što je slučaj i prilikom adsorpcije *BTEX* na granici između tečne i gasovite faze. Na osnovu izvedenih zaključaka može se konstatovati da je mokra depozicija značajan proces sa aspekta transfera *BTEX* iz ambijentalnog vazduha na površinske recipijente, i ciklus kruženja ovih jedinjenja u prirodi uopšte. Dobijeni rezultati ukazuju i na to da ukoliko se za procenu uklanjanja *BTEX* iz ambijentalnog vazduha koristi isključivo Henrijev zakon, dobijene procene značajno podcenjuju realne vrednosti, posebno u slučajevima manjih molskih udela *BTEX* u ambijentalnom vazduhu. Originalno razvijeni analitički sistem je zbog mogućnosti analize velikih zapremina nefiltriranih uzoraka kiše kvalitativno ukazao i da se deo *BTEX* može naći adsorbovan na površini aerosola, dok je kvantitativno omogućeno da se uoči sezonalnost pojave adsorpcije *BTEX* na graničnoj površini faza. Analitički sistem, tehnike obrade podataka, eksperimentalni protokoli i zaključci dobijeni u okviru ove disertacije otvaraju vrata daljim ispitivanjima mnogih drugih supstanci prisutnih u troposferi i različitim fizičko-hemijskih procesa vezano za njihovu sudbinu u životnoj sredini.

8. Literatura

Aha, D.W., Kibler, D., Albert, M.K., (1991). Instance-Based Learning Algorithms. *Machine Learning* 6, 37-66.

Allou L., El Maimouni L., Le Calvé S., (2011). Henry's law constant measurements for formaldehyde and benzaldehyde as a function of temperature and water composition. *Atmospheric Environment* 45, 2991-2998.

ASD (2014). The Anaesthetic Structure Database, dostupno na: <http://asd.molfield.org/>, pristupljeno januara 2014. godine.

Atkinson, R., (1990). Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: A review. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 24, 1-41.

Atkinson, R., (2000). Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmospheric Environment* 34, 2063-2101.

Atkinson, R., Arey, J., (2003). Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds. *Chemical Review* 103, 4605-4638.

ATSDR, 2007a. Toxicological Profile for Benzene. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

ATSDR, 2007b. Toxicological Profile for Xylene. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

ATSDR, 2010. Toxicological Profile for Ethylbenzene. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

ATSDR, 2015. Toxicological Profile for Toluene. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

Balla, D., Papageorgiou, A., Voutsas, D., (2014). Carbonyl compounds and dissolved organic carbon in rainwater of an urban atmosphere. *Environmental Science and Pollution Research* 21, 12062-12073.

Barker, J., R., (1995). *Progress and Problems in Atmospheric Chemistry*. World Scientific Publishing Company, Singapore, 1-34.

Borgie, M., Garat, A., Cazier, F., Delbende, A., Allorge, D., Ledoux, F., Courcot, D., Shirali, P., Dagher, Z. (2014). Traffic-related air pollution. A pilot exposure assessment in Beirut, Lebanon. *Chemosphere* 96, 122-128.

Brasseur, G., Solomon, S., (2005). *Aeronomy of the middle atmosphere: chemistry and physics in the Stratosphere and Mesosphere*. Springer Netherlands.

Breiman, L., (2001). Random forests. *Machine Learning* 45, 5-32.

Brief, S.R., Lynch J., Bernath, T., Scala R.A., (1980). Benzene in the workplace. *American Industrial Hygiene Association Journal* 41, 616-623.

bronchorst (2017). Dostupno na: <http://www.bronkhorst.com/files/downloads/brochures/folder-el-flow.pdf>, pristupljeno januara 2014. godine.

Bruant, R.G.Jr., Conklin, M.H., (2000). Dynamic Determination of Vapor/Water Interface Adsorption for Volatile Hydrophobic Organic Compounds (VHOCs) Using Axisymmetric Drop Shape Analysis: Procedure and Analysis of Benzene Adsorption. *The Journal of Physical Chemistry B* 104, 11146-11152.

Bruant, R.G.Jr., Conklin, M.H., (2002). Adsorption of Benzene and Methyl-Substituted Benzenes at the Vapor/Water Interface. 3. Finite Binary-Component VHOC Adsorption. *The Journal of Physical Chemistry B* 106, 2232-2239.

Campbell, I. M., (1977). *Energy and the Atmosphere: A Physical-chemical Approach*. John Wiley & Sons.

Can, T. , Chen, C.-I., Wang Y.-F., (2006). Efficient Molecular Surface Generation Using Level-Set Methods. *Journal of Molecular Graphics and Modelling* 25, 442-454.

Cannella. W. J. (2007). Xylenes and Ethylbenzene. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* . John Wiley & Sons.

Carslaw, D.C., Beevers, S.D., (2013). Characterising and understanding emission sources using bivariate polar plots and k-means clustering. *Environmental Modelling & Software* 40, 325-329.

Carslaw, D.C., Ropkins, K., (2012). *openair* - An R package for air quality data analysis. *Environmental Modelling & Software* 27, 52-61.

Cleary, J.G., Trigg, L.E., (1995). K*: An instance-based learner using an entropic distance measure. *Proceedings of the 12th International Conference on Machine learning*, 108-114.

Cocq, K., Lepetit, C., Maraval, V., Chauvin R. (2015). “*Carbo-aromaticity*” and novel carbo-aromatic compounds. *Chemical Society Reviews* 44, 6535-6559.

Cohen, W.W., (1995). Fast effective rule induction. *Proceedings of the 12th international conference on machine learning*, 115-123.

Daubert, T.,E., Danner, R.,P., (1996). *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation*. Design Institute for Physical Property Data, American Institute of Chemical Engineers. New York, NY: Hemisphere Publishing Corporation

de Gouw, J., Warneke, C. (2007). Measurements of volatile organic compounds in the earth's atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews* 26, 223-257.

de Gouw, J., Warneke, C., Karl, T., Eerdekens, G., van der Veen, C., Fall, R., (2003). Sensitivity and specificity of atmospheric trace gas detection by proton-transfer-reaction mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry* 223, 365-382.

Deng, H., (2013). Guided Random Forest in the RRF Package. *Pattern Recognition* 46, 3483-3489.

Dewulf, J., Drijvers D., van Langenhove H., (1995). Measurement of Henry's law constant as function of temperature and salinity for the low temperature range. *Atmospheric Environment*, 29, 323-331

Directive 2008/50/EC (2008). eurlex Dostupno na: europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:152:0001:0044:EN:PDF, pristupljeno novembra 2016. godine.

Djikaev, Y. S., Tabazadeh, A. (2003). Effect of adsorption on the uptake of organic trace gas by cloud droplets. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 108.

Draxler, R. R., Rolph, G. D. (2011). HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model; National Oceanic and Atmospheric Administration, Air Resources Laboratory READY Web site. ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php.

Dunlop S., (2008). A Dictionary of Weather. Oxford University Press.

ECHA, 2003. European Union Risk Assessment Report: Toluene. European Chemical Agency.

Edgerton, S. A., Shah, J.J., (1992). Assessing total exposures to gasoline vapor using the source exposure. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* 2, 109-115.

Ellis, A. M., & Mayhew, C. A. (2013). Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry: Principles and Applications. John Wiley & Sons.

Feigenbrugel, V., Le Calve, S., Mirabela, P., Louis, F., (2004). Henry's law constant measurements for phenol, o-, m-, and p-cresol as a function of temperature. *Atmospheric Environment* 38, 5577-5588.

Feixas, F., Matito, E., Poater J., Solà, M., (2015). Quantifying aromaticity with electron delocalisation measures. *Chemical Society Reviews* 44, 6434-6451.

Fernandes, A. N., Gouveia, C. D., Grassi, M. T., da Silva Crespo, J., Giovanela, M. (2014). Determination of monoaromatic hydrocarbons (BTEX) in surface waters from a Brazilian subtropical hydrographic basin. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 92, 455-459

Finlayson-Pitts, B. J., and Pitts, J.N.Jr. (1986). *Atmospheric Chemistry*. John Wiley & Sons.

Frank, E. (2014). Fully supervised training of Gaussian radial basis function networks in WEKA. In: *Computer Science Working Papers*. Hamilton, NZ: Department of Computer Science, The University of Waikato.

Frank, E., Hall, M., Holmes, G., Kirkby, R., Pfahringer, B., Witten, I.H., Trigg, L., (2005). Weka. *Data Mining and Knowledge Discovery Handbook*, 1305-1314. Springer US.

Frank, E., Hall, M., Pfahringer, B., (2003). Locally Weighted Naive Bayes. 19th

Conference in Uncertainty in Artificial Intelligence, 249-256.

Frank, E., Mayo, M., Kramer, S., (2015). Alternating model trees. Proceedings of the 30th Annual ACM Symposium on Applied Computing, 871-878. ACM.

Friedrichs, M.S., (1995). A model-free algorithm for the removal of baseline artifacts. Journal of biomolecular NMR 5, 147-153.

Fries, E., Sieg, K., Püttmann, W., Jaeschke, W., Winterhalter, R., Williams, J., Moortgat, G.K. (2008). Benzene, alkylated benzenes, chlorinated hydrocarbons and monoterpenes in snow/ice at Jungfrauoch (46.6 N, 8.0 E) during CLACE 4 and 5. Science of the Total Environment 391, 269-277.

Furutaka, S., Ikawa, S.I., (2002). π -hydrogen bonding between water and aromatic hydrocarbons at high temperatures and pressures. The Journal of Chemical Physics 117, 751-755.

GDAS1, (2015). Global Data Assimilation System. Dostupno na: <https://www.ready.noaa.gov/gdas1.php>, pristupljeno januara 2016. godine.

Gleston S., (1967). Udžbenik fizičke hemije. Naučna knjiga, Beograd.

Goss K. U. (1994). Predicting the enrichment of organic compounds in fog caused by adsorption on the water surface. Atmospheric Environment 28, 3513-3517.

Goss, K.U., 2004. The air/surface adsorption equilibrium of organic compounds under ambient conditions. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 34, 339-389.

Graczyk, M., Lasota, T., Trawiński, B., (2009). Comparative analysis of premises valuation models using KEEL, RapidMiner, and WEKA. International Conference on Computational Collective Intelligence, 800-812. Springer Berlin Heidelberg.

Graedel T.E. (1978). Chemical compounds in the atmosphere. New York, NY: Academic Press.

GZJZ, (2017). Obim akreditacije Gradskog zavoda za javno zdravlje, Beograd, dostupno na: <http://www.zdravlje.org.rs/files/Akreditacija/01->

036%20Obim%20akreditacije,%20PDF,%20vazi%20od%2014-07-2017%20izmenjen%2015-09-2017.pdf, pristupljeno januara 2016. godine.

Hansch, C., Leo, A., D. Hoekman (1995). Exploring QSAR - Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants. *Journal of Medical Chemistry* 39, 1189-1190.

Haykin, S., 1994. *Neural Networks: A Comprehensive Foundation*, 1st Ed., Upper Saddle River, NJ, USA: Prentice Hall PTR

Haynes, W.M. (ed.) (2013). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 94th Edition. CRC Press LLC, Boca Raton: FL-

Holclajtner-Antrunović, I.D., (2000). *Opšti kurs fizičke hemije*. Zavod za izdavanje udžbenika i nastavna sredstva, Beograd.

Hoque, R.R., Khillare, P., Agarwal, T., Shridhar, V., Balachandran, S., (2008) Spatial and temporal variation of BTEX in the urban atmosphere of Delhi. *Science of The Total Environment* 392, 30–40.

HSDB, 2017a, Hazardous Substances Data Bank, toluene. Dostupno na: <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~38Z6OY:1>, pristupljeno januara 2017. godine

HSDB2017b, Hazardous Substances Data Bank, ethylbenzene. Dostupno na: <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~HilqEW:1>, pristupljeno januara 2017. godine

HSDB2017c, Hazardous Substances Data Bank, xylene. Dostupno na: <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~H43YBQ:1>, pristupljeno januara 2017. godine

Hunter, E. P., Lias, S. G. (1998). Evaluated gas phase basicities and proton affinities of molecules: an update. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 27, 413-656.

IBkLG (2015). *Instance Based-kNN Log and Gaussian* [Computer software]. Dostupno na: [//github.com/sheshas/IBkLG](https://github.com/sheshas/IBkLG), pristupljeno avgusta 2016. godine.

Industrial Scientific (2014). Ionization Potential for Common Industrial Gases. Dostupno na: http://www.indsci.com/docs/manuals/VX500_IP.pdf, pristupljeno decembra 2014. godine.

ISS, (1998). SRPS EN ISO 14911:1998, Kvalitet vode - Određivanje rastvorenog Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn_2^+ , Ca_2^+ , Mg_2^+ Sr_2^+ i Ba_2^+ jonskom hromatografijom - Metoda za vodu i otpadnu vodu. Institut za standardizaciju Srbije.

ISS, (2007). SRPS ISO 8245:2007, Kvalitet vode - Smernice za određivanje ukupnog organskog ugljenika (TOC) i rastvorenog organskog ugljenika (DOC) . Institut za standardizaciju Srbije.

ISS, (2009). SRPS EN 27888:2009, Kvalitet vode - Određivanje električne provodnosti. Institut za standardizaciju Srbije.

ISS, (2016). SRPS EN ISO 10523:2016, Kvalitet vode — Određivanje pH-vrednosti. Institut za standardizaciju Srbije.

Kalmegh, S. (2015). Analysis of WEKA Data Mining Algorithm REPTree, Simple Cart and Random Tree for Classification of Indian News. - International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology 2, 438-446.

Karl, T., Yeretjianb, C., Jordana, A., Lindinger W., (2003). Dynamic measurements of partition coefficients using proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS). International Journal of Mass Spectrometry 223, 383-395

Kekule', A., (1865). Sur la Constitution des Substances Aromatiques, Bulletin mensuel de la Société chimique de Paris 3, 98-108.

Kelly, C. P., Cramer, C. J., Truhlar, D. G. (2004). Predicting Adsorption Coefficients at Air-Water Interfaces Using Universal Solvation and Surface Area Models. The Journal of Physical Chemistry B 108, 12882-12897.

Kitto, A.M., Pirbazari, M., Badriyha, B.,N., Ravindran, V, Tyner, R., Synolakis, C.E. (1997). Emissions of volatile and semi-volatile organic compounds and particulate matter from hot asphalts. Environmental Technology 18, 121-138

Koppmann, R., (ed), (2007). Volatile Organic Compounds in the Atmosphere. Wiley-Blackwell.

Liland, K. H., Almøy, T., Mevik, B. H., (2010). Optimal choice of baseline correction for multivariate calibration of spectra. *Applied spectroscopy* 64, 1007-1016.

Liland, K.H., (2015). 4S Peak Filling–baseline estimation by iterative mean suppression. *MethodsX* 2, 135-140.

Lin, C.C., Lin, C., Hsieh, L.T., Chen, C.Y., Wang, J.P., (2011). Vertical and diurnal characterization of volatile organic compounds in ambient air in urban areas. *Journal of the Air & Waste Management Association* 61, 714-720.

Manahan S. E. (2000). Environmental chemistry. Boca Raton: CRC Press LLC.

Marć, M., Bielawska, M., Wardencki, W., Namieśnik, J., Zabiegała, B. (2015). The influence of meteorological conditions and anthropogenic activities on the seasonal fluctuations of BTEX in the urban air of the Hanseatic city of Gdansk, Poland. *Environmental Science and Pollution Research* 22, 11940-11954.

Martin. N., Scott, L.T., (2015). Challenges in aromaticity: 150 years after Kekule's benzene. *Chemical Society Reviews* 44, 6397-6400

Meckenstock, R. U., Elsner, M., Griebler, C., Lueders, T., Stumpp, C., Dejonghe, W., Huang, W.E, Schmidt, S.I., Smolders, E., Sorensen, S. R., Springael, D., van Breukelen, B. M. (2015). Biodegradation: Updating the concepts of control for microbial clean-up in contaminated aquifers. *Environmental Science & Technology* 49, 7073–7081

Miyoshi, H., Nobusue, S., Akihiro, S., Yoshito, T., (2015). Non-alternant non-benzenoid kekulenes: the birth of a new kekulene family. *Chemical Society Reviews* 44, 6560-6577

MRC (2016). Merchant Research and Consulting Ltd. Dosputno na: <https://mcgroup.co.uk/news/20140502/benzene-production-exceed-5095-mln-tonnes.html>, pristupljeno oktobra 2016. godine

Mullaugh, K. M., Hamilton, J. M., Avery, G. B., Felix, J. D., Mead, R. N., Willey, J. D., Kieber, R. J., (2015). Temporal and spatial variability of trace volatile organic compounds in rainwater. *Chemosphere* 134, 203-209

Newell, L. C., (1926). Faraday's discovery of benzene, , *Journal of Chemical Education* 3, 1248.

Okochi, H., Kataniwa, M., Sugimoto, D., Igawa, M., (2005). Enhanced dissolution of volatile organic compounds into urban dew water collected in Yokohama, Japan. *Atmospheric Environment* 39, 6027–6036

Okochi, H., Sugimoto, D., Igawa, M., (2004). The enhanced dissolution of some chlorinated hydrocarbons and monocyclic aromatic hydrocarbons in rainwater collected in Yokohama, Japan. *Atmospheric Environment* 38, 4403–4414

O'Neil M.J.,(ed), (2013). *The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. Cambridge: Royal Society of Chemistry.

Opentraj, (2015). Dostupno na: <https://cran.r-project.org/web/packages/opentraj/opentraj.pdf>, pristupljeno maja 2015. godine.

O'Sullivan, D.W., Lee, M., Noone, B.C., Heikes, B.G., (1996). Henry's law constant determinations for hydrogen peroxide, methyl hydroperoxide, hydroxymethyl hydroperoxide, ethyl hydroperoxide, and peroxyacetic acid. *The Journal of Physical Chemistry* 100, 3241–3247.

Pan, X., Kanaya, Y., Tanimoto, H., Inomata, S., Wang, Z., Kudo, S. Uno, I. (2015). Examining the major contributors of ozone pollution in a rural area of the Yangtze River Delta region during harvest season. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 6101-6111

Papadakis R., Ottosson H., (2015). The excited state antiaromatic benzene ring: a molecular Mr Hyde? *Chemical Society Reviews* 44, 6472-6493.

Pauling, L., Wheland, G.W. (1933). *The Nature of the Chemical Bond*. V. The Quantum-Mechanical Calculation of the Resonance Energy of Benzene and Naphthalene and the Hydrocarbon Free Radicals. *Journal of Chemical Physics* 1, 362.

Peng, F., Xie, P., Li, H., Zhang, Y., Wang, J., Liu, W., (2008). Effect of Atmospheric Interfering Absorption on Measurement of BTX by DOAS. *Chinese Journal of Chemical Physics* 21, 202–210.

Pérez, E. M., Martín, N., (2015). π - π interactions in carbon nanostructures. *Chemical Society Reviews* 44, 6425-6433.

Raja, S., Valsaraj, K.T., (2004). Adsorption and transport of gas-phase naphthalene on micron-size fog droplets in air. *Environmental Science & Technology* 38, 763-768.

Raja, S., Yacone, F.S., Ravikrishna, R., Valsaraj, K.T., (2002). Thermodynamic parameters for the adsorption of aromatic hydrocarbon vapors at the gas-water interface. *Journal of Chemical & Engineering Data* 47, 1213-1219.

Rasmussen, C.E., Williams C.K.I., (2006). Gaussian processes for machine learning. The MIT Press.

Roth C. M., Goss K. U., Schwarzenbach R. P. (2004). Sorption of Diverse Organic Vapors to Snow. *Environmental Science & Technology* 38, 4078-4084.

Rousseeuw, P.J., Leroy, A.M., (2005). Robust regression and outlier detection. John Wiley & Sons.

Ruckstuhl, A. F., Jacobson, M. P., Field, R. W., & Dodd, J. A. (2001). Baseline subtraction using robust local regression estimation. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 68, 179-193.

Sander, R., (2015). Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. *Atmospheric Chemistry and Physics* 15, 4399-4981.

Sato, E., Matsumoto, K., Okochi, H., Igawa, M., (2006). Scavenging effect of precipitation on volatile organic compounds in ambient atmosphere. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 79, 1231-1233

Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M., Imboden D. M., (2003). *Environmental Organic Chemistry*. John Wiley & Sons.

Shevade, S.S., Keerthi, C., Bhattacharyya, K.R.K., (1999). Murthy: Improvements to the SMO Algorithm for SVM Regression. *IEEE Transactions on Neural Networks* 11, 1188-1193.

Shi, P., Tsai, C.L., (2002). Regression model selection - a residual likelihood approach. *Journal Of The Royal Statistical Society Series B*, 64, 237-252.

Słomińska, M., Konieczka, P. & Namieśnik, J., (2014). The fate of BTEX compounds in ambient air. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 44, 455-472

Službeni glasnik RS, (2010). Uredba o uslovima za monitoring i zahtevima kvaliteta vazduha. Službeni glasnik RS, br. 11/2010 i 75/2010.

SMEWW, (2000). 5910 B, UV-Absorbing Organic Constituents. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.

Šoštarić, A., Stanišić, S.S., Vuković, G., Mijić, Z., Stojić, A., Gržetić, I., (2017). Rainwater capacities for BTEX scavenging from ambient air. *Atmospheric Environment* 168, 46-54

Šoštarić, A., Stojić, A., Stanišić, S.S., Gržetić, I., (2016). Quantification and mechanisms of BTEX distribution between aqueous and gaseous phase in a dynamic system. *Chemosphere* 144, 721-727.

Spanel, P., Smith, D. (1998). Selected ion flow tube studies of the reactions of H_3O^+ , NO^+ , and O_2^+ with several aromatic and aliphatic hydrocarbons. *International Journal of Mass Spectrometry* 181, 1-10.

Starokozhev, E., Fries, E., Cycura, A. & Püttmann, W. (2009). Distribution of VOCs between air and snow at the Jungfrauoch high alpine research station, Switzerland, during CLACE 5 (winter 2006). *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 3197-3207

Stojić, A., (2015). Analiza raspodela i dinamike isparljivih organskih jedinjenja i aerosola u troposferi: Lidar i masena spektrometrija, Doktorska disertacija.

Stojić, A., Stojić, S. S., Reljin, I., Čabarkapa, M., Šoštarić, A., Perišić, M., Mijić, Z. (2016). Comprehensive analysis of PM₁₀ in Belgrade urban area on the basis of long-term measurements. *Environmental Science and Pollution Research* 23, 10722-10732.

Stojić, A., Stojić, S.S., Mijić, Z., Šoštarić, A., Rajšić, S., 2015. Spatio-temporal distribution of VOC emissions in urban area based on receptor modelling. *Atmos. Environ.* 106, 71-79.

Suzuki, S., Green, P.G., Bumgarner, R.E., Dasgupta, S., Goddard, W.A., Blake G.A. , (1992). Benzene forms hydrogen bonds with water. *Science* 257, 942-945.

Team, R. (2014). *R: a Language and Environment for Statistical Computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria.

USEPA, (1996). Method 5030B, Purge-And-Trap For Aqueous Samples. U.S. Environmental Protection Agency.

USEPA, (1993). Method 180.1: Determination of Turbidity by Nephelometry. U.S. Environmental Protection Agency.

USEPA, (1997). Method 300.1: Determination of Inorganic Anions in Drinking Water by Ion Chromatography. U.S. Environmental Protection Agency.

USEPA, (2007). EPA Unmix 6.0 Fundamentals and User guide. U.S. Environmental Protection Agency.

Vácha, R., Jungwirth P., Chenb, J., Valsaraj, K., (2006). Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons at the air–water interface: Molecular dynamics simulations and experimental atmospheric observations. *Physical Chemistry Chemical Physics* 8, 4461-4467.

Vaisala, (2012). *User's Guide, Vaisala Weather Transmitter WXT520*. Vaisala, Helsinki, Finland.

Valsaraj, K. T., Thoma, G. J., Reible, D. D., Thibodeaux, L. J., (1993). On the enrichment of hydrophobic organic compounds in fog droplets. *Atmospheric Environment* 27, 203-210

Vane, L. M., Giroux, E. L., (2000). Henry's law constants and micellar partitioning of volatile organic compounds in surfactant solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data* 45, 38-47.

Verma, D. K., des Tombe, K., (2002). Benzene in Gasoline and Crude Oil: Occupational and Environmental Implications. *AIHA Journal* 63, 225-230.

Visionlearning, 2017. Dostupno na: <http://www.visionlearning.com/en/library/Earth-Science/6/Factors-that-Control-Earths-Temperature/234>, pristupljeno maja 2017. godine.

Wallace J. M., Hobb P. V., (2006). Atmospheric science: an introductory survey. Academic Press, Elsevier

Wang, Y., Witten, I. H. (2002). Modeling for optimal probability prediction. Proceedings of the 19th International Conference on Machine Learning, Sydney, Australia, 650–657.

Wang, Y., Witten, I.H. 1996. Induction of model trees for predicting continuous classes. Proceedings of Poster Papers, 9th European Conference on Machine Learning.

Wania, F., Mackay, D., Hoff, J. T., (1999). The Importance of Snow Scavenging of Polychlorinated Biphenyl and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Vapors. Environmental Science & Technology 33, 195-197

Welch, V. A., Fallon, K. J., Gelbke, H.-P. (2005). Ethylbenzene. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. John Wiley & Sons

WHO, (1986). Toluene Environmental Health Criteria 52. WHO, International Programme on Chemical Safety

WHO, (1993). Benzene Environmental Health Criteria 150. WHO, International Programme on Chemical Safety.

WHO, (1996). Ethylbenzene Environmental Health Criteria 186. WHO, International Programme on Chemical Safety

WHO, (1997). Xylenes Environmental Health Criteria 190. WHO, International Programme on Chemical Safety

Witten, I. H., Frank, E. (2005). Data Mining: Practical machine learning tools and techniques. Morgan Kaufmann Publisher, Elsevier.

Yalkowsky, S.H., He, Y., Jain, P., (2010). Handbook of Aqueous Solubility Data. CRC Press, Taylor & Francis Group

Zalel, A., Yuval, Broday, D.M., (2008). Revealing source signatures in ambient BTEX concentrations. *Environmental Pollution* 156, 553-562

Zeng, Z., Shi, X., Chi, C., Navarrete J.T.L., Casado, J, Wu, J., (2015). Pro-aromatic and anti-aromatic π -conjugated molecules: an irresistible wish to be diradicals. *Chemical Society Reviews* 44, 6578-6596

Zhao, Y., Zhang, Y. (2008). Comparison of decision tree methods for finding active objects. *Advances in Space Research* 41, 1955-1959.

Ziemann, P, J., Atkinson, R., (2012). Kinetics, products, and mechanisms of secondary organic aerosol formation. *Chemical Society Reviews* 41, 6582-6605.

Zou, H., Hastie, T., Tibshirani, R., (2006). Sparse principal component analysis. *Journal of Computational and Graphical Statistics* 15, 265-286.

8. Prilozi

Prilog 1.

Stabilnost rezultata dobijenih primenom modela Unmix na parametre određivane u uzorcima kiše.

I izvor- izvor gasovitih organskih jedinjenja

II izvor- Izvor čvrste frakciju u kiši

III izvor- Izvor elemenata poreklom iz Zemljine kore

IV izvor- izvor aerosolne frakcije

Table S5. Unmix derived solution stability.

| Parametar | Apsolutni sastv izvora | | | | Percentili | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|------------------------|------------|-----------|------------|------------|------|------|------|----------|-------|-------|-------|-----------|------|------|------|----------|-------|-------|-------|
| | I izvor | II izvor | III izvor | IV izvor | I izvor | | | | II izvor | | | | III izvor | | | | IV izvor | | | |
| | | | | | 25th | 50th | 75th | 95th | 25th | 50th | 75th | 95th | 25th | 50th | 75th | 95th | 25th | 50th | 75th | 95th |
| Mutnoća | 0,15(0,13) | 1,4(0,6) | 0(3) | 0(3) | 0,10 | 0,18 | 0,25 | 0,40 | 1,07 | 1,50 | 1,84 | 2,20 | 0,03 | 0,14 | 0,27 | 0,68 | 0 | 0,01 | 0,17 | 0,39 |
| UV | 1,2(0,4) | 1,7(0,5) | 0(3) | 1(3) | 0,79 | 1,10 | 1,33 | 1,78 | 1,34 | 1,71 | 2,06 | 2,53 | 0 | 0,16 | 0,35 | 0,75 | 0,22 | 0,42 | 0,61 | 0,91 |
| TOC | 0(0,3) | 3(1) | 0(6) | 2(6) | 0 | 0 | 0,17 | 0,42 | 2,20 | 3,08 | 3,72 | 4,50 | 0 | 0 | 0,29 | 1,40 | 0,25 | 0,72 | 1,12 | 1,67 |
| Ep | 0(2) | 15(6) | 0(44) | 3(43) | 0 | 0 | 1,40 | 3,98 | 14,07 | 17,93 | 23,39 | 29,37 | 0 | 0 | 0 | 0 | 16,21 | 20,82 | 25,68 | 33,14 |
| F- | 0(0,01) | 0,02(0,01) | 0(0,05) | 4,00(0,05) | 0 | 0 | 0,00 | 0,01 | 0,03 | 0,04 | 0,05 | 0,06 | 0 | 0 | 0,01 | 0,03 | 0,06 | 0,07 | 0,08 | 0,11 |

| Parametar | Apsolutni sastv izvora | | | | Percentili | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------|------------------------|------------|------------|------------|------------|-------|-------|-------|----------|------|-------|-------|-----------|------|------|-------|----------|-------|-------|-------|
| | I izvor | II izvor | III izvor | IV izvor | I izvor | | | | II izvor | | | | III izvor | | | | IV izvor | | | |
| | | | | | 25th | 50th | 75th | 95th | 25th | 50th | 75th | 95th | 25th | 50th | 75th | 95th | 25th | 50th | 75th | 95th |
| Cl ⁻ | 0(0,06) | 0,1(0,1) | 0,1(0,5) | 5,0(0,4) | 0 | 0 | 0,02 | 0,06 | 0,15 | 0,20 | 0,29 | 0,39 | 0,06 | 0,11 | 0,19 | 0,38 | 0,22 | 0,31 | 0,42 | 0,60 |
| NO ₃ ⁻ | 0(0,2) | 0,8(0,4) | 0(1,3) | 6,0(1,4) | 0,03 | 0,15 | 0,28 | 0,50 | 0,80 | 1,11 | 1,45 | 1,76 | 0 | 0 | 0 | 0,40 | 1,09 | 1,33 | 1,61 | 2,26 |
| SO ₄ ²⁺ | 0(0,5) | 3(1) | 0(4) | 7(4) | 0 | 0 | -0,27 | 0,07 | 2,71 | 3,80 | 4,56 | 5,70 | 0 | 0 | 0 | 0,18 | 2,58 | 3,17 | 3,81 | 4,62 |
| Na ⁺ | 0,02(0,01) | 0,03(0,02) | 0,13(0,06) | 8,00(0,04) | 0,01 | 0,02 | 0,03 | 0,04 | 0,02 | 0,04 | 0,05 | 0,08 | 0,09 | 0,12 | 0,15 | 0,24 | 0,01 | 0,02 | 0,03 | 0,05 |
| K ⁺ | 0,05(0,04) | 0,15(0,05) | 0(1) | 9(1) | 0,02 | 0,03 | 0,06 | 0,11 | 0,11 | 0,15 | 0,17 | 0,22 | 0 | 0,01 | 0,03 | 0,10 | 0,00 | 0,04 | 0,08 | 0,14 |
| Ca ²⁺ | 0,8(0,6) | 1(1) | 0(18) | 10(18) | 0,49 | 0,80 | 1,13 | 1,98 | 0,78 | 1,37 | 2,01 | 2,70 | 0 | 0 | 0,58 | 2,57 | 1,75 | 2,81 | 3,68 | 5,56 |
| Mg ²⁺ | 0(0,02) | 0(0,03) | 0,15(0,13) | 11,0(0,1) | 0 | 0,00 | 0,02 | 0,04 | 0 | 0 | 0,01 | 0,04 | 0,09 | 0,13 | 0,17 | 0,24 | 0,05 | 0,08 | 0,10 | 0,14 |
| <i>C_k (B)</i> | 26(8) | 0(2) | 0(2) | 12(2) | 18,13 | 22,21 | 28,24 | 37,14 | 0 | 0 | 0,38 | 1,13 | 0 | 0,23 | 1,22 | 3,54 | 0 | 0 | -0,91 | 0,48 |
| <i>C_k (T)</i> | 10(10) | 0 (6) | 0(24) | 13(25) | 18,84 | 28,15 | 34,31 | 43,29 | 1,20 | 5,90 | 10,27 | 16,78 | 0 | 0 | 1,28 | 12,31 | 17,74 | 25,07 | 32,58 | 45,98 |
| <i>C_k (EX)</i> | 24(8) | 3(4) | 0(37) | 14(36) | 17,57 | 22,36 | 28,48 | 35,99 | 4,40 | 6,79 | 10,04 | 13,50 | 0 | 0 | 2,36 | 11,09 | 8,75 | 14,90 | 19,69 | 24,44 |

* Standardna devijacija je predstavljen u zagradi

UV- UV ekstinkcija

Ep- Elektroprovodljivost

Prilog 2.

Statistički značaj i kvantifikovani doprinosi i pripadajuće standardne devijacije, u zagradi, eksperimentalno utvrđenih parametara i izvora identifikovanih modelom *Unmix* tokom eksperimenta u životnoj sredini na faktor obogaćenja **B**, **T** i **EX** dobijenih primenom statističkog paketa *GRRF*

| Parametar | Statistički značaj | | |
|---|--------------------|-------------|--------------|
| | B | T | EX |
| Ca ²⁺ | 43(4) | 600(40) | 1800(140) |
| Cl ⁻ | 1700(400) | 970(160) | 2400(600) |
| Elektroprovodljivost | 110(20) | 900(200) | 8500(1600) |
| F ⁻ | 500(200) | 400(60) | 4700(700) |
| K ⁺ | 40(10) | 380(60) | 1700(400) |
| x _g ^A (EX) | 2600(200) | 6000(2000) | 11500(400) |
| C _k (EX) | 1500(300) | 2400(300) | 7400(200) |
| x _g ^A (B) | 15600(800) | 700(150) | 2300(200) |
| C _k (B) | 15800(800) | 820(120) | 1490(180) |
| x _g ^A (T) | 68(80) | 49000(5000) | 60000(10000) |
| C _k (T) | 128(15) | 6200(1900) | 20900(1200) |
| Mg ²⁺ | 0(1) | 140(20) | 770(140) |
| Na ⁺ | 6(2) | 120(20) | 1300(300) |
| NH ₄ ⁺ | 15200(800) | 60(30) | 530(80) |
| NO ₂ ⁻ | 50(20) | 450(50) | 1300(200) |
| NO ₃ ⁻ | 130(40) | 600(300) | 19100(1500) |
| Mutnoća | 22(6) | 30200(1200) | 36000(2000) |
| Pv | 630(50) | 14000(1000) | 17600(1400) |
| pH | 60(20) | 290(40) | 3300(400) |
| I _K | 16(11) | 600(300) | 3700(900) |
| RH | 15100(800) | 270(80) | 1160(170) |
| SO ₄ ²⁻ | 130(60) | 1600(300) | 15000(1900) |
| T _V | 22400(1600) | 570(110) | 2700(300) |
| TOC | 100(10) | 28400(1100) | 40000(2000) |
| T _K | 20300(1400) | 813(12) | 7500(700) |
| UV ekstinkcija | 50(20) | 1600(200) | 4400(1100) |
| ws | 53(9) | 1200(300) | 7200(1000) |
| izvor gasovitih organskih jedinjenja | 2014(40) | 38600(600) | 65000(1100) |
| Izvor čvrste frakciju u kiši | 2100(40) | 56000(900) | 81700(1500) |
| Izvor elemenata poreklom iz Zemljine kore | 2450(50) | 28100(600) | 51700(1000) |
| izvor aerosolne frakcije | 2710(50) | 19400(400) | 31100(600) |

Prilog 3.

Poredjenje performansi multivarijativnih metoda za određivanje faktora obogaćenja *T* i *EX* bazirane na eksperimentalno izmerenim parametrima i doprinosima izvora dobijenim pomoću modela Unmix, apsolutna greška (Abs.), relativna greška (Rel.) i koeficijent korelacije (*r*)

| Metoda | Faktor obogaćenja <i>T</i> | | | | | | Faktor obogaćenja <i>EX</i> | | | | | |
|------------------------|----------------------------|------|------|---------------------------------------|------|------|-----------------------------|------|------|---------------------------------------|------|------|
| | Izmerene vrednost | | | Doprinos izvora dobijen modelom Unmix | | | Izmerene vrednost | | | Doprinos izvora dobijen modelom Unmix | | |
| | Abs. | Rel. | r | Abs. | Rel. | r | Abs. | Rel. | r | Abs. | Rel. | r |
| Alternating Model Tree | 18,5 | 34,8 | 0,88 | 40,8 | 76,4 | 0,67 | 33,8 | 42 | 0,78 | 59,2 | 111 | 0,53 |
| Conjunctive Rule | 26,1 | 48,9 | 0,64 | 32 | 59,9 | 0,4 | 39,2 | 48,7 | 0,55 | 43,4 | 81,2 | 0,41 |
| Decision Stump | 25,5 | 47,8 | 0,57 | 29,3 | 54,9 | 0,46 | 36,4 | 45,2 | 0,57 | 39,4 | 73,8 | 0,45 |
| Decision Table | 17,8 | 33,3 | 0,85 | 25,3 | 47,4 | 0,68 | 33,9 | 42,1 | 0,71 | 44,8 | 83,9 | 0,46 |
| Elastic Net | 15,2 | 28,5 | 0,88 | 22,3 | 41,9 | 0,77 | 29,4 | 36,5 | 0,74 | 38,6 | 72,4 | 0,62 |
| Gaussian Processes | 16,1 | 30,2 | 0,88 | 21,9 | 41,0 | 0,79 | 30,6 | 38 | 0,72 | 41 | 76,8 | 0,6 |
| IBk | 11,6 | 21,7 | 0,95 | 20,6 | 38,5 | 0,79 | 22,4 | 27,8 | 0,89 | 31,9 | 59,8 | 0,68 |
| IBkLG | 11,6 | 21,7 | 0,95 | 20,6 | 38,5 | 0,79 | 22,4 | 27,8 | 0,89 | 31,9 | 59,8 | 0,68 |
| Isotonic Regression | 13,7 | 25,7 | 0,93 | 31,4 | 58,9 | 0,54 | 34,9 | 43,3 | 0,62 | 39,5 | 74 | 0,58 |
| K* | 11,9 | 22,3 | 0,92 | 19,4 | 36,3 | 0,79 | 22 | 27,4 | 0,87 | 31 | 58,1 | 0,68 |
| Least MedSq | 17,4 | 32,7 | 0,87 | 35,6 | 66,8 | 0,67 | 52,7 | 65,4 | 0,29 | 47,4 | 88,8 | 0,5 |
| Linear Regression | 15,5 | 29,1 | 0,89 | 22,7 | 42,5 | 0,78 | 30,8 | 38,2 | 0,74 | 39 | 73,2 | 0,61 |
| LWL | 15,9 | 29,7 | 0,91 | 26,7 | 50 | 0,72 | 35,5 | 44,1 | 0,7 | 39,4 | 73,9 | 0,53 |
| M5P | 13,9 | 26,1 | 0,91 | 21,6 | 40,5 | 0,78 | 29,7 | 36,9 | 0,74 | 40,4 | 75,7 | 0,6 |
| M5Rules | 15 | 28,1 | 0,9 | 22,9 | 42,9 | 0,74 | 30,8 | 38,3 | 0,74 | 42,2 | 79,1 | 0,59 |
| Multilayer Perceptron | 17,7 | 33,1 | 0,92 | 24,2 | 45,4 | 0,8 | 37,5 | 46,5 | 0,74 | 49,5 | 92,7 | 0,55 |
| Pace Regression | 15,9 | 29,8 | 0,88 | 22,7 | 42,6 | 0,77 | 30,1 | 37,4 | 0,74 | 38,6 | 72,4 | 0,62 |
| Random Forest | 11,6 | 21,7 | 0,95 | 22,5 | 42,2 | 0,76 | 27,8 | 34,5 | 0,76 | 34,9 | 65,4 | 0,62 |
| Random Tree | 13,8 | 25,9 | 0,89 | 28,6 | 53,7 | 0,59 | 32,8 | 40,8 | 0,67 | 41,7 | 78,1 | 0,54 |
| RBF Network | 29,9 | 56,0 | 0,45 | 30,4 | 57,0 | 0,65 | 44,8 | 55,7 | 0,49 | 52,8 | 98,9 | 0,4 |

| Metoda | Faktor obogaćenja <i>T</i> | | | | | | Faktor obogaćenja <i>EX</i> | | | | | |
|--------------------------|----------------------------|------|------|---------------------------------------|------|------|-----------------------------|------|------|---------------------------------------|------|------|
| | Izmerene vrednost | | | Doprinos izvora dobijen modelom Unmix | | | Izmerene vrednost | | | Doprinos izvora dobijen modelom Unmix | | |
| | Abs. | Rel. | r | Abs. | Rel. | r | Abs. | Rel. | r | Abs. | Rel. | r |
| RBFR regressor | 14,7 | 27,6 | 0,91 | 23,6 | 44,2 | 0,78 | 28,1 | 34,9 | 0,83 | 40,9 | 76,6 | 0,56 |
| REP Tree | 13,9 | 26,1 | 0,91 | 22,5 | 42,1 | 0,72 | 36,9 | 45,8 | 0,58 | 42 | 78,8 | 0,43 |
| Simple Linear Regression | 29,9 | 56,1 | 0,49 | 30,3 | 56,7 | 0,55 | 34,3 | 42,7 | 0,71 | 40,5 | 75,8 | 0,61 |
| SMOreg | 14,7 | 27,5 | 0,88 | 21,5 | 40,3 | 0,79 | 28,8 | 35,8 | 0,75 | 39,0 | 73,2 | 0,61 |

9. Biografija

Andrej I. Šoštarić rođen je 3. maja 1979. u Beogradu gde je završio osnovnu i srednju školu, sa izuzetkom 7. i 8. razreda osnovne škole koje je pohađao u Londonu, Engleska. Na Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu se upisao 1999, a diplomirao 2008. na temu *Određivanje pesticida u vodi metodom gasne hromatografije sa masenim detektorom*, sa ocenom 10. Prosečna ocena tokom osnovnih studija mu je bila 8,43. Nakon završetka osnovnih studija upisuje master studije na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu 2008. Iste godine završava master studije sa prosečnom ocenom 10. Doktorske studije na Katedri za primenjenu hemiju na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu upisao je 2009. godine.

Od 2008. zaposlen je u Gradskom zavodu za javno zdravlje, Beograd, u Centru za humanu ekologiju i ekotoksikologiju. U periodu 2008-2010. bio je raspoređen u laboratoriji za određivanje sadržaja teških metala instrumentalnim tehnikama *AAS, ICP-OES, ICP-MS* u uzorcima vazduha, vode, zemljišta i hrane. Od 2010. do danas raspoređen je u laboratoriji za kontrolu kvaliteta ambijentalnog vazduha kao odgovorni analitičar na poslovima upravljanja akreditovanom mrežom za kontrolu kvaliteta vazduha koja obuhvata automatske merne stanice i razgranatu mrežu mernih mesta za automatsko uzorkovanje vazduha, i laboratoriju za fizičko-hemijsko ispitivanje uzoraka vazduha. U svakodnevnom radu primenjuje instrumentalne tehnike koje obuhvataju automatske monitore za određivanje masenih koncentracija neorganskih i organskih gasova i suspendovanih čestica, i laboratorijske uređaje *GC-MSD, GC-FID*.

Od 2011. redovno saraduje sa Svetskom zdravstvenom organizacijom na poslovima unapređenja kvaliteta podataka kontrole kvaliteta vazduha (*National Air Quality Reference laboratory at the German Federal Environment Agency in Langen, Germany*)

Od 2012. pridruženi je član *AQUILA (Air Quality Reference Laboratory)* grupe (*European Commission, Joint Research Centre, Ispra, Italy*) zadužene za program obezbeđenja i kontrole kvaliteta podataka kontrole kvaliteta vazduha u Evropskoj Uniji, kao i aktivnosti vezane za razvoj standarnih metoda, učešće u formiranju zakonskih regulativa i drugo.

Kao rezultat rada iz ove doktorske disertacije proistekli su sledeći radovi:

Radovi u vrhunskom časopisu međunarodnog značaja – M21

1. **Šoštarić, A.**, Stojić, A., Stanišić Stojić, S., Gržetić, I., 2016. Quantification and Mechanisms of BTEX Distribution Between Aqueous and Gaseous Phase in a Dynamic System. *Chemosphere* 144, 721-727.
(**M21, 5-Year Impact Factor:2016: 4.506**)
(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653515301296>)
2. **Šoštarić, A.**, Stanišić Stojić S., Vuković G., Mijić Z., Stojić A., Gržetić I., 2017. Rainwater Capacities for BTEX Scavenging from Ambient Air. *Atmospheric Environment* 168, 46-54.
(**M21, 5-Year Impact Factor:2016:3.948**)
(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231017305587>)

Radovi saopšteni na skupovima međunarodnog značaja, štampani u izvodu – M34

1. **Šoštarić A.**, Sekulić Z., Tošović S., Slepčević V., Gržetić I., 2011. Spatial Distribution and Removal Mechanisms of Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylenes Concentrations in Ambient Air in Belgrade Urban Area. *Euroanalysis 2011*, 16th European Conference on Analytical Chemistry, Book of abstract, 535 (**M34**)
2. **Šoštarić A.**, Tošović S., Gržetić I., 2013. Continuous Analysis of Volatile Organic Compounds in Ambient Air in Urban Areas by Gas Chromatography Coupled with Mass Spectrometry. *6th Symposium Chemistry and Environmental Protection*, Book of abstract, 342 (**M34**).

Ostali značajni radovi iz oblasti kvaliteta ambijentalnog vazduha

1. Stojić, A., Stanišić Stojić S., Reljin, I., Čabarkapa, M., **Šoštarić, A.**, Perišić, M., Mijić, Z., 2016. Comprehensive analysis of PM10 in Belgrade urban area on the basis of long term measurements, *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 10722-10732. (**M21: Impact Factor:2.741**)
2. Stojić, A., Stanišić, S.S., **Šoštarić, A.**, Ilić, L., Mijić Z., Rajšić, S., 2015, Characterization of VOC sources in an urban area based on PTR-MS measurements and receptor modelling. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 13137-13152. (**M22: Impact Factor:2.741**)
3. Stojić, A., Stojić, S.S., Mijić, Z., **Šoštarić, A.**, Rajšić, S., 2015, Spatio-temporal distribution of VOC emissions in urban area based on receptor modelling. *Atmospheric Environment* 106, 71-79. (**M21, 5-Year Impact Factor:2016: 3.948**)
4. Stojić, A., Maletić, D., Stojić, S.S., Mijić, Z., **Šoštarić, A.**, 2015d. Forecasting of VOC emissions from traffic and industry using classification and regression multivariate methods. *Science of the Total Environment* 521, 19-26. (**M21, 5-Year Impact Factor:2016: 5.102**)
5. M.Perišić, A. Stojić, S. Stanišić Stojić, **A. Šoštarić**, Z.Mijić, S. Rajšić, Estimation of Required PM10 Emission Source Reduction on the Basis of a 10-Year Period Data. *Air Quality, Atmosphere and Health*, 2014, (**M22: Impact Factor:3.184**)

Izjava o autorstvu

Ime i prezime autora Andrej Šoštarić

Broj indeksa 23/2009

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

Mehanizmi uklanjanja lako isparljivih monoaromatičnih ugljovodonika (BTEX) iz ambijentalnog vazduha mokrom depozicijom

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada;
- da disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za sticanje druge diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova;
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio/la intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis autora

U Beogradu, 13.11.2017.

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora Andrej Šošarić

Broj indeksa 23/2009

Studijski program Doktor hemijskih nauka

Naslov rada Mehanizmi uklanjanja lako isparljivih monoaromatičnih ugljovodonika (BTEX) iz ambijentalnog vazduha mokrom depozicijom

Mentor Profesor dr Ivan Gržetić

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la radi pohranjena u **Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu.**

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog naziva doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis autora

U Beogradu, 13.11.2017.

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

Mehanizmi uklanjanja lako isparljivih monoaromatičnih ugljovodonika (BTEX) iz ambijentalnog vazduha mokrom depozicijom

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu i dostupnu u otvorenom pristupu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la.

1. Autorstvo (CC BY)

2. Autorstvo – nekomercijalno (CC BY-NC)

3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada (CC BY-NC-ND)

4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima (CC BY-NC-SA)

5. Autorstvo – bez prerada (CC BY-ND)

6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima (CC BY-SA)

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci.

Kratak opis licenci je sastavni deo ove izjave).

Potpis autora

U Beogradu, 13.11.2017.

1. **Autorstvo.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.

2. **Autorstvo – nekomercijalno.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.

3. **Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.

4. **Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.

5. **Autorstvo – bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.

6. **Autorstvo – deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Sli na je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.