

Универзитет у Београду

Физички факултет

Мирјана Д. Перишић

**Примена хибридних рецепторских
модела у анализи квалитета ваздуха
и транспорта загађујућих материја у
Београду**

Докторска дисертација

Београд, 2016. година

University of Belgrade

Faculty of Physics

Mirjana D. Perišić

**Application of hybrid receptor models in
the analysis of air quality and transport
of pollutants in Belgrade**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2016

Чланови комисије:

Др Славица Рајшић, научни саветник
Институт за физику, Универзитет у Београду, ментор

Др Драгољуб Белић, редовни професор
Физички факултет, Универзитет у Београду

Др Лазар Лазић, редовни професор
Физички факултет, Универзитет у Београду

Докторска дисертација рађена је у Лабораторији за физику околине Института за физику у Београду под руководством др Славице Рајишић.

Велику захвалност дугујем ментору др Славици Рајишић, као и првом ментору др Мирјани Тасић, на руковођењу израдом дисертације, безрезервној подршци и стрпљењу током протеклих година.

Захваљујем се Градском заводу за јавно здравље у Београду на уступљеним подацима коришћеним за израду дисертације. Хвала колеги Андреју Шоштарићу на стручној помоћи током сређивања велике базе података концентрација загађујућих материја.

Хвала професору др Драгољубу Белићу са Физичког факултета Универзитета у Београду за успешно вођење докторских студија.

Овом приликом се захваљујем свим члановима Лабораторије за физику околине: др Зорану Мијићу, на руковођењу пројектом на коме учествујем, на дугогодишњој сарадњи и разумевању, др Милицы Томашевић, др Мири Аничич, др Маји Кузманоски, Марији Тодоровић, др Гордани Вуковић, Луки Илићу и Тијани Милићевић, као и бившим члановима лабораторије др Велибору Новаковићу и Вери Ковачевић.

Желела бих да се захвалим колеги Зорану Великићу на великом интересовању, помоћи и корисним саветима.

Захвалност дугујем и др Невени Пуач за вишегодишњу сарадњу и успешно вођење пројекта на коме учествујем.

Посебну захвалност дугујем колеги др Андреји Стојићу чија су несебична помоћ, подршка и коментари у сваком сегменту мог рада допринели успешној реализацији ове дисертације.

Неизмерно хвала мојим родитељима Миланки и Драгославу, сестри Ани и њеној породици, мојој ивањичкој породици, и Петри, Станислави и Милутину на подршци и инспирацији за досадашњи и будући рад.

У Београду, 2016. године

Мирјана Перишић

Примена хибридних рецепторских модела у анализи квалитета ваздуха и транспорта загађујућих материја у Београду

Резиме

У оквиру дисертације вршена је анализа квалитета ваздуха на подручју града Београда уз процену адекватног начина за примену хибридних рецепторских модела и одређивање просторне расподеле највероватнијих извора загађења. База података коришћених за анализу обухватала је средње дневне вредности масених концентрација PM_{10} , елементе који улазе у њихов хемијски састав (As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb, Cl⁻, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺ и бензо(а)пирена), и концентрације чађи, узорковане и анализиране у периоду од 2011. до 2015. године на 15 мерних места. Други сет података за анализу укључивао је сатне вредности PM_{10} и $PM_{2,5}$, концентрације неорганских гасовитих оксида (CO, NO, NO₂, NO_x, SO₂ и O₃), метеоролошке параметре и висину планетарног граничног слоја (ПГС) за исти период на седам мерних места у Београду.

Комплексна анализа загађујућих материја, превасходно атмосферских аеросола урађена је коришћењем низа метода: рецепторског модела *Unmix* за идентификацију извора и процену њихових доприноса измереним концентрацијама; поларне кластер анализе и *CBPF* за одређивање утицаја и положаја извора PM_{10} и $PM_{2,5}$ у близини мерног места; *TSA*, *TCA*, и хибридних рецепторских модела *PSCF*, *CWT*, *RTWC* и *sQTBA* у анализи утицаја, доприноса и географских области удаљених извора загађења; мултиваријационих модела за прогнозу концентрација PM_{10} ; функција расподеле за процену потребне редукције загађења и периода понављања екстремних вредности концентрација; *USEPA* и *CalEPA* метода за процену здравственог ризика становништва. У дисертацији је примењен нов метод израчунавања трајекторија ваздушних маса на половини висине планетраног граничног слоја изнад места рецептора, чиме је анализа значајно унапређена. Први пут на овим просторима подаци о загађујућим материјама су анализирани применом хибридних рецепторских модела *RTWC* и *sQTBA*, као и мултифракталном и инверзном мултифракталном анализом.

Резултати анализе атмосферских аеросола PM_{10} и њиховог хемијског састава указују на повећане вредности масених концентрација у областима под утицајем

индустријских извора загађења, интензивних саобраћајних активности и локалних привредних активности. Сезонска варијабилност концентрација, са значајно вишим вредностима током јесени и зиме изражена је код PM_{10} , али и код арсена и бензо(а)пирена. На локацијама у урбаном окружењу као главни извори загађујућих материја идентификовани су саобраћај и ложење, док су у индустријским области доминантни извори ископавање и сагоревање угља, и ресуспензија честица са пепелишта термоелектране. Највећи канцерогени здравствени ризик процењен је у околини рудника угља, док је у близини најпрометнијих градских саобраћајница изражен и канцерогени и неканцерогени, токсични утицај на здравље становника. На основу поларне кластер анализе, *CBPF* и *TSA* доминантни извори на свим мерним местима су локалног карактера, док се на појединим мерним местима бележи и значајан удео позадинског нивоа концентрација, као последица конфигурације мерног места или ресуспензије у близини рудника угља. Транспорт загађујућих материја доприноси до 30% измереним концентрацијама, са уочљивим осцилацијама током године, првенствено као последица различитих метеоролошких услова, а нарочито висине *ПГС*. Примена мултирецепторских варијанти хибридних рецепторских модела дала је најкомплетнију слика утицаја и доприноса удаљених извора измереним концентрацијама. Мултиваријативне методе коришћене су за класификацију и регресију, и на тај начин је извршена прогноза вредности масених концентрација PM_{10} , са доста добрим слагањем између мерених и моделираних вредности.

У оквиру дисертације је показано да примена великог броја анализа уз довољно велику базу података омогућава разумевање порекла и динамике загађујућих материја, а такође пружа и могућност процене неопходне редукције и предвиђања повећаних концентрација честичног загађења у некој области.

Кључне речи: квалитет ваздуха, PM_{10} , рецепторски модели, *MVA*, транспорт аеросола, здравствени ризик

Научна област: физика

Ужа научна област: физика околине, примењена физика

УДК број: 53.072:083 (043.3)

Application of hybrid receptor models in the analysis of air quality and transport of pollutants in Belgrade

Abstract

This dissertation presents the research conducted for the purpose of determining the origin, spatial distribution and human health influence of airborne suspended particles in different environments of Belgrade area, with the assessment of the adequate way for the implementation of hybrid receptor models. Database used for the study includes a five-year data set of daily PM_{10} mass concentrations and data on the chemical composition of the suspended particles (black carbon content, As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb, Cl^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , benzo(a)pyrene) sampled at fifteen monitoring sites in Belgrade area from 2011 to 2015. The second part of the database comprised hourly mass concentrations of PM_{10} , $PM_{2.5}$, inorganic gaseous pollutants (CO , NO , NO_2 , NO_x , SO_2 and O_3), planetary boundary layer and meteorological parameters, during the same period at seven monitoring sites.

A comprehensive analysis was performed by the use of variety methods: *Unmix* receptor model was used to identify emission sources and estimate their contribution to the aerosol chemical composition; polar cluster analysis and *CBPF* to allocate PM_{10} and $PM_{2.5}$ emission sources in the proximity of the sampling sites; *TSA*, *TCA*, and hybrid receptor models (*PSCF*, *CWT*, *RTWC* and *sQTBA*) to assess the share of the aerosol transport and its geographical area of origin. Probability distribution functions were applied to estimate the frequencies of extreme pollution episodes and necessary mitigation measures, *USEPA* and *CalEPA* to assess the inhabitants' health risk due to inhalation of the PM_{10} particles, while multivariate methods were employed for the purpose of particle mass concentration forecasting. The thesis proposes a new calculation method of *HYSPLIT* air mass trajectories at the half-height of planetary boundary layer, which significantly improves the analysis. Additionally, for the first time in this region, pollutants were analyzed by means of multifractal and inverse multifractal analysis and *RTWC* and *sQTBA* hybrid receptor models.

Research results indicate that PM_{10} particles in Belgrade area mainly originate from industrial processes, intensive traffic and local production activities. Mass

concentrations of PM_{10} , including PM-bounded arsenic and benzo(a)pyrene, exhibit strong seasonal variability, with levels significantly higher during the autumn and winter. Polar cluster analysis, *CBPF* and *TSA* show that the dominant emission sources are distributed mainly within a proximity of the sampling sites. In the urban environment, traffic and heating units are identified as the prevailing emission sources, while in the industrial area the main contributors are coal mining, coal combustion and dust resuspension from coal ash dump sites. By means of *CalEPA* and *USEPA* methods, the highest carcinogenic risk is correlated to the closeness of the coal mine and city traffic arteries, and non-carcinogenic risk mainly to the traffic emissions. Pollutant transport contributes up to 30% of PM_{10} mass concentrations in the area, with significant oscillations during the year, mostly under the influence of meteorological parameters such as the height of the mixing boundary layer. Hybrid multi-receptor models gave a comprehensive insight into the different influences and contributions of regional emission sources. Forecasts regarding PM_{10} mass concentrations that were made by implementing multivariate methods for classification and regression show a very good correlation between modelled and measured values.

Considering all the questions discussed in this dissertation, it can be concluded that the application of multiple analytical methods in combination with a sufficiently large data set enables determining and better understanding of aerosol origin and concentration dynamics, estimating of necessary mitigation measures, and forecasting of high aerosol mass concentrations in different urban environments.

Keywords: PM_{10} , receptor models, MVA, aerosol transport, health risk

Major Field: Physics

Specific fields: Environmental Physics, Applied Physics

UDC number: 53.072:083 (043.3)

Садржај

1. Увод	1
2. Основне карактеристике атмосфере	5
3. Мониторинг квалитета ваздуха	9
3.1 Загађујуће материје.....	10
3.2 Територија града Београда.....	15
4. Мерење концентрација загађујућих материја у ваздуху	17
4.1 Одређивање концентрација суспендованих честица.....	17
4.2 Одређивање концентрација метала у узорцима PM_{10}	18
4.3 Одређивање концентрације јона у узорцима PM_{10}	18
4.4 Одређивање концентрација $B[a]P$, чађи, органског и елементног угљеника у узорцима PM_{10}	19
4.5 Мерење концентрација неорганских гасних оксида	20
4.5.1 Мерење концентрација азотових оксида NO , NO_2 и NO_x	21
4.5.2 Мерење концентрација озона.....	21
4.5.3 Мерење концентрација сумпор диоксида	22
4.5.4 Мерење концентрација угљенмоноксида	22
4.6 Мерење метеоролошких параметара	23
5. Методе коришћене за анализу података.....	24
5.1 Рецепторски модели	24
5.1.1 Unmix	25
5.2 Статистички софтвер R	26
5.2.1 Пакет Openair	26
5.2.2 Зависност концентрација од брзине и правца ветра (Bivariate polar plot)	27
5.2.3 Поларна кластер анализа	27
5.2.4 Функција условне вероватноће (Conditional Bivariate Probability Function – CBPF).....	28
5.2.5 Тренд анализа	28
5.2.6 Испитивање периодичности.....	28
5.3 Анализа транспорта загађујућих материја	29
5.3.1 HYSPLIT модел	30
5.3.2 Рачунање трајекторија ваздушних маса.....	30
5.3.3 Кластер анализа трајекторија.....	31

5.3.4 Секторска анализа трајекторија	32
5.3.5 Хибридни рецепторски модели	34
5.3.6 Приказивање резултата анализе транспорта – пакети „raster“ и „rasterVis“	38
5.4 Мултиваријативна анализа.....	38
5.4.1 Boosted Decision Trees (BDT)	39
5.4.2 Artificial Neural Network Multilayer Perceptron (MLP)	40
5.4.3 Support Vector Machine (SVM)	40
5.4.4 Multidimensional Probability Density Estimator Range Search Method (PDERS).....	40
5.4.5 k-nearest neighbor (KNN).....	40
5.4.6 Boosted Fisher Discriminant (BoostedFisher)	41
5.4.7 Function Discriminant Analysis (FDA)	41
5.5 Функције расподеле и процена потребне редукције емисије извора.....	41
5.5.1. Функције расподеле	42
5.5.2 Тестови квалитета функција расподеле	42
5.5.3 Процена редукције емисије извора.....	43
5.5.4 Анализа екстремних вредности	44
5.6 Мултифрактална и инверзна мултифрактална анализа	45
5.7 Процена штетног утицаја загађујућих материја на здравље	46
5.7.1 Канцерогени здравствени ризик	46
5.7.2 Неканцерогени здравствени ризик	48
6. Резултати анализе квалитета ваздуха	49
6.1 Анализа утицаја на здравље.....	49
6.2 Анализа извора емисије загађујућих материја.....	58
6.3 Резултати анализе динамике и просторне расподеле извора емисије атмосферских аеросола	65
6.3.1 Динамика измерених концентрација атмосферских аеросола.....	65
6.3.2 Мултифрактална и инверзна мултифрактална анализа.....	75
6.3.3 Зависности концентрација од правца и брзине ветра и расподела извора у близини мерних места.....	78
6.3.4 Анализа прекограничног транспорта атмосферских аеросола	84
6.4 Резултати мултивариационе анализе	96
6.4.1 Класификационе MVA методе.....	97
6.4.2 Регресионе MVA методе	99

6.5 Функције расподеле и процена неопходне редукције емисије за достигање стандарда квалитета ваздуха.....	101
6.5.1 Функције расподеле	101
6.5.2 Процена неопходне редукције емисије	105
6.5.3 Анализа екстремних вредности концентрација	106
7. Закључак.....	108
Литература.....	114

1. Увод

Квалитет ваздуха од великог је значаја за живот људи у некој области. Присуство појединих хемијских врста у већим концентрацијама или у дужем временском периоду нарушава природну равнотежу и енергетски биланс, а самим тим утиче на квалитет ваздуха. У таквим ситуацијама говори се о загађењу ваздуха које последњих деценија завређује све већу пажњу, и осим у области заштите животне средине, постаје тема бројних научних социолошких и филозофских истраживања. Основне дефиниције загађења ваздуха наглашавају штетне утицаје на здравље људи, биљни и животињски свет, животну средину, културна и материјална добра. Загађујуће материје у атмосферу доспевају из природних извора, учествујући на тај начин у кружењу материје у природи, или из антропогених извора са потенцијално значајно већим утицајем на квалитет ваздуха. Груба подела антропогених извора емисије подразумева стационарне изворе везане за индустријске активности, рударство, енергетику, ложење, спаљивање отпада и пољопривредне активности, док се сви облици саобраћаја и транспорта сматрају мобилним изворима загађења. Утицај извора загађења највећи је у непосредном окружењу, али се услед различитих процеса дифузије и транспорта штетни ефекти загађујућих материја могу испољити и на великим удаљеностима, посебно у случају јаких извора.

Последице лошег квалитета ваздуха у највећој мери се испољавају на здравље људи, и то у виду повећања морбидитета и морталитета. Интензивна изложеност загађујућим материјама узрокује акутне болести дисајних органа и коже, док се услед дуготрајне изложености ниским концентрацијама штетних материја могу јавити различита хронична обољења. Бројна истраживања последњих година указују на везу загађења ваздуха и различитих дисфункција плућа, астме и бронхитиса, а све чешће се као последица лошег квалитета ваздуха помињу и различите генетске модификације и канцерогена обољења. У индустријским и густо насељеним урбаним областима осим директног утицаја загађујућих материја из ваздуха, испољавају се и различити индиректни утицаји путем специфичних појава као што су фотохемијски смог, климатске промене и глобално отопљавање због повећане емисије гасова стаклене баште. Идентификација утицаја различитих извора емисије, утврђивање динамике и просторне расподеле емисије значајно је у

циљу предузимања одговарајућих мера за побољшања квалитета ваздуха и спречавања штетних утицаја.

У погледу штетних ефеката које могу имати на животну средину, као најзначајније загађујуће материје најчешће се помињу озон, угљенмоноксид, оксиди азота, сумпора, атмосферски аеросоли, многобројна органска једињења и метали, веома различити по својим особинама и тесно повезани са метеоролошким параметрима. За формирање опште слике и адекватну процену квалитета ваздуха у некој области, неопходан је комплексан приступ који захтева мерење концентрација великог броја загађујућих материја и коришћење низа аналитичких метода за утврђивање њихове повезаности и везе са метеоролошким условима.

У складу са домаћом и међународном регулативом, а у оквиру „Програма контроле квалитета ваздуха“ (*Уредба, 2010.*), на територији града Београда успостављена је мрежа мерних места која обухвата широко подручје и укључује области различитих карактеристика и са различитим типовима емисије. У оквиру дисертације, рађене у Лабораторији за физику околине, Института за физику у Београду, петогодишња база концентрација великог броја загађујућих материја, измерених на 15 станица мониторинг мреже, анализирана је са низом метода, од којих су неке први пут примењене на податке измерене на овом подручју. Подаци су добијени кроз пројекат израде „План квалитета ваздуха у агломерацији Београд“ (*ПКВ, 2016*) захваљујући успешној сарадњи са колегама из Градског завода за јавно здравље у Београду.

Основни циљ дисертације била је свеобухватна анализа концентрација атмосферских аеросола и процена могућности коришћења бројних аналитичких техника у сврху формирања опште слике стања квалитета ваздуха у области града Београда. Први пут на овим просторима урађено је истраживање оваквог обима, које је поред дугогодишње базе података, обухватило и до сада највећи број мерних места. Поред већ коришћених метода, подаци о загађујућим материјама измереним у Београду први пут су анализирани применом хибридних рецепторских модела *RTWC* и *sQTBA*, као и мултифракталном и инверзном мултифракталном анализом.

У тексту који следи, у кратким цртама биће представљен садржај сваког поглавља.

У другом поглављу приказане су основне карактеристике атмосфере, динамика планетарног граничног слоја, као и основни механизми који доводе до дисперзије загађујућих материја.

Основни принципи мониторинга квалитета ваздуха приказани су у трећем поглављу, уз релевантне изводе из актуелних домаћих и међународних регулатива које садрже информације о утврђеним граничним вредностима појединих загађујућих материја.

У четвртном поглављу представљене су мерне методе за одређивање масених концентрација PM_{10} и $PM_{2,5}$ (атмосферски аеросоли аеродинамичног дијаметра мањег од 10 μm и 2,5 μm), њиховог елементног и јонског састава, као и садржаја органског и елементног угљеника. Описани су и основни принципи мерења концентрација неорганских гасних оксида CO, NO, NO₂, NO_x, SO₂ и O₃, као и основних метеоролошких параметара.

Најважније аналитичке методе коришћене за анализу података у дисертацији приказане су у петом поглављу. Описане су основне карактеристике рецепторског модела коришћеног за идентификацију извора – *Unmix*, као и хибридних рецепторских модела коришћених за одређивање просторне расподеле потенцијалних извора и њихових доприноса: *Potencial Source Contribution Function (PSCF)*, *Concentration Weighted Trajectory (CWT)*, *Residence Time Weighted Concentration (RTWC)* и *Simplified Quantitative Transport Bias Analysis (sQTBA)*. У оквиру овог поглавља описане су основне карактеристике кластер анализе трајекторија (*Trajectory cluster analysis - TCA*), као и прилагођене секторске анализе трајекторија ваздушних маса (*Trajectory sector analysis - TSA*), модела коришћеног за анализу доприноса транспорта измереним концентрацијама. За предвиђање концентрација PM_{10} коришћене су класификационе и регресионе мултиваријативне методе (*MVA*). Детаљно су описани и основни принципи описивања измерених концентрација познатим функцијама расподеле, и процене потребне редукције за достизање стандарда квалитета ваздуха. Ово поглавље садржи и опис два начина процене канцерогеног и неканцерогеног здравственог ризика као последица присуства токсичних материја у ваздуху. Описане су и основне карактеристике мултифракталне и инверзне мултифракталне анализе које су у оквиру дисертације

први пут примењене за анализу варијабилности података измерених концентрација загађујућих материја.

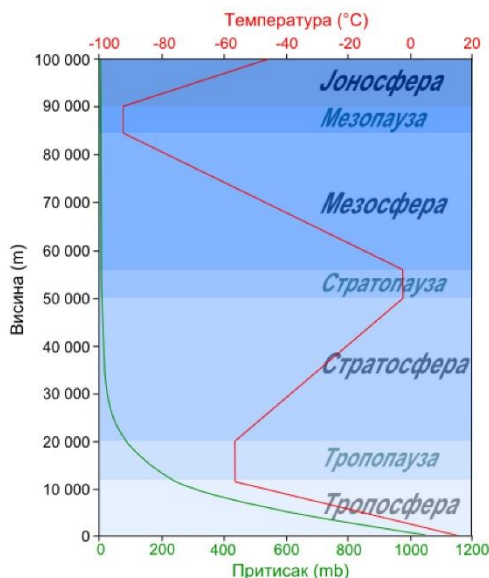
У шестом поглављу приказани су резултати анализе дневних вредности масених концентрација PM_{10} измерених у периоду од 2011. до 2015. године на 15 мерних места на територији града Београда. На основу елементног и јонског састав атмосферских аеросола извршена је процена главних извора емисије и потенцијалног ризика по здравље становништва. База једночасовних масених концентрација PM_{10} и $PM_{2,5}$, и одговарајућих метеоролошких параметара, измерених у истом периоду на седам мерних места у Београду и околини, искоришћена је за испитивање динамике и периодичност на дневном, недељном, месечном, сезонском, годишњем и вишегодишњем нивоу. Анализом зависности измерених концентрација од метеоролошких параметара добијена је просторна расподела локалних и регионалних извора, одређен је њихов утицај на загађење у урбаној средини и сезонске варијације, као и удео транспорта у измереним концентрацијама. У оквиру анализе транспорта атмосферских аеросола на подручје Београда извршено је детаљно тестирање хибридних рецепторских модела у циљу њихове што адекватније примене. У оквиру овог поглавља приказана је и прецизна метода предвиђања нивоа концентрација атмосферских аеросола добијена на основу *MVA* метода и познатих метеоролошких параметара. Модел процене неопходне редукције из извора загађења у циљу достизања стандарда квалитета ваздуха приказан је на примеру проширене десетогодишње базе средњих дневних вредности масених концентрација PM_{10} .

2. Основне карактеристике атмосфере

Атмосфера је гасовити омотач планете Земље сложен како по саставу, тако и по процесима који се у њој догађају. У њој су стално заступљени кисеоник (21%), азот (78%), водоник и племенити гасови (<1%), а поред њих CO_2 , CH_4 , N_2O , H_2O и други гасови садржани су у променљивом односу зависно од географског положаја или климатских услова. Осим наведених, састав атмосфере чине и једињења са сумпором, халогеним елементима, метали у траговима, течни и чврсти аеросоли (честице), које карактерише различито време живота. Насупрот кисеонику, азоту и племенитим гасовима чије се време живота мери хиљадама година, поједине супстанце, као што су неоргански гасовити оксиди, у атмосфери опстају само неколико дана. С обзиром на прилично непроменљиву заступљеност појединих врста, може се рећи да динамичка равнотежа њиховог настајања и нестајања одржава природни састав атмосфере константним.

Структура атмосфере се најчешће дефинише на основу вертикалног профила промене температуре, при чему се уочава пет карактеристичних области (тропосфера, стратосфера, мезосфера, термосфера и егзосфера) са границама између њих названим тропопауза, стратопауза и мезопауза.

Најнижи слој тропосфере дебљине од 100 m до неколико километара назива се планетарни гранични слој (*ПГС*), и представља простор у коме се одвија највећи број виталних физичких и хемијских процеса (*Seinfeld u Pandis, 2012*). Тропосферу карактерише линеарно опадање температуре са висином (слика 2.1), до око 12 km, при чему се њен највиши слој најниже температуре (-60°C) назива тропопауза. Област стратосфере одликује раст температуре до 0°C колико је на висини око 50 km од површине Земље, док у мезосфери температура опада на вредности -80°C . Изнад мезопаузе почиње област термосфере коју карактеришу високе вредности температуре, али и присуство великог броја наелектрисаних честица, због чега се појас од 50 до 4000 km често назива и јоносфера.

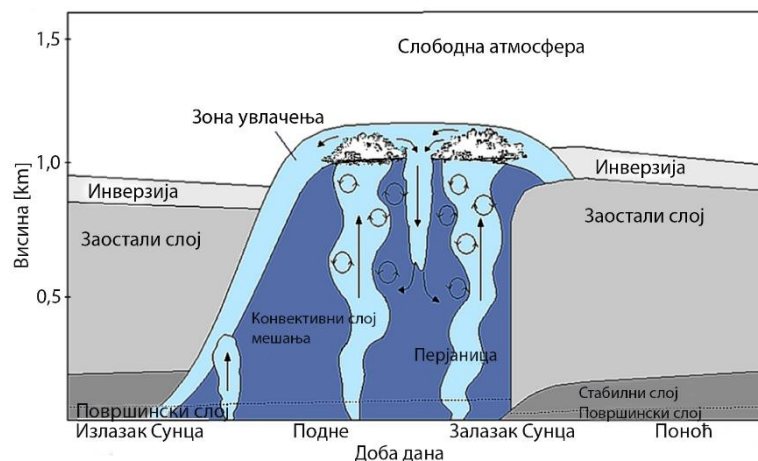


Слика 2.1. Структура Земљине атмосфере, вертикални слојеви и градијент промене температуре (црвена линија) и притиска (зелена линија)

Значајна карактеристика атмосфере је њена покретљивост, при чему је кретање ваздуха узроковано апсорпцијом Сунчеве енергије уз делимичне модификације услед ротације Земље. Већа загрејаност на екватору условљава кретање ваздушних маса ка половима, док већа загрејаност Земљине површине утиче на вертикална струјања. Врло важан облик кретања у атмосфери је турбуленција (термална или механичка), која доводи до дифузије и уједначавања како природних, тако и компоненти ваздуха које су антропогеног порекла. Део запремине ваздуха померен са једног места на друго носи са собом момент импулса и топлоту, али и све што се нађе у ваздуху пореклом из извора загађења, доприносећи разблажењу у вертикалном и хоризонталном правцу (*Веселиновић и коаутори, 1995*).

Као последица реемисије инфрацрвеног зрачења на нивоу површине Земље присутне су значајне температурне варијације током дана. Утицај тла на најниже слојеве атмосфере (до неколико километара) узрокује постојање карактеристичне области назване планетарни гранични слој мешања (*ПГС*). Осим што представља извор или понор кретања топлоте, влаге и загађујућих материја, битна карактеристика *ПГС* је и то што се у њему одвија велика дисипација кинетичке енергије атмосфере. Према карактеристикама флуksа топлоте у *ПГС* постоји неколико подслојева. Непосредно уз површину тла је веома танак вискозни слој у

коме је кретање ламинарно и где се транспорт одвија путем молекуларне дифузије. Изнад ламинарног налази се слој хрпавости, у коме су процеси условљени хрпавошћу подлоге, тј. рељефом и орографијом терена. Висина слоја хрпавости у многоме зависи од брзине ветра и стабилности атмосфере, а транспорт се у овом слоју одвија турбулентном дифузијом. Површински, стабилни слој који чини око 10% укупног ПГС одликују турбулентни процеси мањих размера, мале промене вертикалних флуксева, па се често назива и слој константног флука. Висина му варира од неколико метара при стабилној стратификацији, па до око 50 m при добро израженој конвекцији. Следећи је слој мешања, у коме се развија турбулентни транспорт већих размера са вртлозима који се простиру кроз целу дубину ПГС. Ови вртлози заслужни су за вертикално мешање ваздуха који са собом носи своје физичке карактеристике и примесе у виду загађујућих материја. У добро развијеном слоју мешања промене термодинамичких величина и концентрације примеса са висином слабо су изражене, тј. у великом делу константне. На слици 2.2 приказана је еволуција ПГС током дана при условима високог притиска изнад копна (Stull 1988).



Слика 2.2. Еволуција планетарног граничног слоја у току дана изнад копна у пољу високог притиска (на основу Stull 1988)

Након изласка Сунца почиње загревање површине и приземног слоја ваздуха, услед чега доњи слој атмосфере постаје нестабилан. Настају термичке перјанице топлијег ваздуха које транспортују влагу, топлоту и загађујуће материје вертикално у вис, подижу се и адијабатски шире док се не постигне термодинамичка равнотежа.

Конвективно кретање ваздуха ствара интензивно турбулентно мешање, и када турбуленције постану доминантне у слоју мешања, он се назива конвективни слој. Кретање ваздушних маса вертикално на горе у конвективном слоју одвија се брзим и уским струјама, док су силазне струје спорије и шире. На врху овог слоја налази се зона увлачења ваздуха из слободне атмосфере који продире на доле мењајући ваздух који се подиже. Слој мешања покривен је инверзијом изнад које је стратификација стабилна. Од сумрака до свитања када престане Сунчево загревање долази до формирања резидуалног слоја који представља остатак дневног конвективног слоја. Радијативно хлађење и површинско трење стабилизују најнижи део *ПГС*, јер је са изостанком промене површинског флукса топлоте, примарни извор турбулентне кинетичке енергије отклоњен и турбуленција се брзо расипа. Постојање облачности током дана смањује интензитет раста *ПГС*, у коме чак не мора ни бити турбуленције.

Извори емисије који доводе до повећања концентрација загађујућих материја у слоју мешања налазе се на Земљиној површини. Загађење се преноси термичким перјаницама до стабилног слоја инверзије који не могу лако да прођу, што за последицу има високе концентрације у границама *ПГС*. Насупрот томе, концентрације загађујућих материја у слободној тропосфери остају ниске. Загађење које је емитовано при врху ноћног или унутар резидуалног граничног слоја веома ретко се спушта према површини земље због изостанка турбуленција, па постоји могућност његовог транспорта на велике удаљености, стотинама километара од извора емисије.

3. Мониторинг квалитета ваздуха

Интензивна урбанизација утиче на концентрисање великог броја људи, економских, привредних и саобраћајних активности на релативно малим просторима. Последица овакве расподеле становништва и њихових делатности је значајна деградација квалитета ваздуха у урбаним срединама. У Европи око 70% укупног становништва живи у градовима са развијеним мрежама станица за праћење стања квалитета ваздуха, при чему се начин мерења, методе, параметри који се прате, број и положај мерних места разликују од града до града. Највећа европска мрежа за праћење квалитета ваздуха формирана од стране Европске агенције за животну средину (*European Environment Agency - EEA*) прикупља податке о измереним концентрацијама и емисији из антропогених извора у великом броја градова у 39 европских земаља (*EEA, 2015*). Ове информације од великог су значаја, како на локалном нивоу где се могу користити за формирање стратегија контроле и заштите, тако и на глобалном, јер загађење ваздуха у зависности од метеоролошких параметара може имати утицај и на веома удаљена подручја.

Систематско праћење степена загађености ваздуха у Београду успоставила је здравствена служба још 1953. године. Први Закон о заштити ваздуха од загађивања („Сл. лист СФРЈ“, бр.30/65) са одговарајућом подзаконском регулативом донет је 1965. године од када је стање квалитета ваздуха праћено у складу са прописима. Крајем седамдесетих и почетком осамдесетих година убрзани развој града, индустријализација и развој саобраћаја утицали су да градска управа донесе низ одлука у оквиру надлежних секретаријата у циљу заштите ваздуха од прекомерног загађивања. Са развојем града, повећавао се обим и врсте испитивања загађујућих материја, предвиђених програмом контроле. Министарство заштите животне средине Републике Србије, 1991. године је донело Закон о заштити животне средине („Сл. лист СРЈ“, бр. 66/91), којим се на нови начин регулишу заштита и побољшање стања ресурса животне средине. Нови закон условио је и доношење нових правилника у области заштите ваздуха од загађивања, као и Правилника о граничним вредностима, методама мерења имисије, критеријумима за успостављање мерних места и евиденцији података („Сл. гласник РС“, бр. 54/92, II део тачка 2, Заштита ваздуха члан 18-22). У току 1993. године Влада Републике

Србије и ресорно министарство донели су и Уредбу о утврђивању Програма контроле квалитета ваздуха у 1994. и 1995. години, којим је био обухваћен град Београд (са три мерна места) и још 21 насеље на територији Републике („Сл. гласник РС“, бр. 70/93). На овај начин је први пут на националном нивоу обухваћено праћење утицаја загађеног ваздуха на здравље људи, а такође и на животну средину и климу. У међувремену је у области мониторинга квалитета ваздуха на подручју града Београда донесен још низа законских и подзаконских аката у циљу дефинисања неопходних процедура и усклађивања домаће регулативе са прописима Европске уније. Програмом контроле квалитета ваздуха на територији Београда у 2011. години у складу са Уредбом о условима за мониторинг и захтевима квалитета ваздуха (*Уредба, 2010.*) („Сл.гласник РС“, бр. 11/2010 и 75/2010) дефинисане су загађујуће материје које се прате, методе узорковања и мерења, као и одговарајући стандарди. Локалну мрежу за праћење квалитета ваздуха на територији Београда, чини 18 фиксних мерних станица под надзором „Градског завода за јавно здравље у Београду“, класификованих према типу подручја (урбано, субурбано или рурално) и типу изложености становништва доминантним изворима емисије (саобраћај, грејање или индустрија) (*ПКВ, 2016*). Узорковање ваздуха врши се полуаутоматским станицама на 24 часа, током целе године, док се подаци са аутоматских мерних станица усредњавају на један сат. Повремена 24 часовна мерења, равномерно распоређена у току године врше се на фиксним мерним станицама, ради одређивања елементног, јонског састава и присуства органског и елементног угљеника у узорцима суспендованих честица PM_{10} .

3.1 Загађујуће материје

Загађујуће материје се у зависности од порекла могу поделити на примарне, настале директном емисијом из природних или антропогених извора, и секундарне, настале у процесима физичке и хемијске трансформације у атмосфери. Најзначајније примарне загађујуће материје и њихово порекло наведени су у наставку.

Оксиди сумпора, при чему се најчешће мисли на SO_2 , у атмосферу доспевају као продукти сагоревања угља, нафте, топљења легура метала и вулканских активности. Препоручена гранична вредност за средње сатне концентрације SO_2 је

350 $\mu\text{g m}^{-3}$ која не би требало да буде прекорачена више од 24 пута годишње, за средње дневне концентрације 125 $\mu\text{g m}^{-3}$ уз дозвољен број прекорачења три пута годишње, док гранична вредност за средњу годишњу концентрацију износи 50 $\mu\text{g m}^{-3}$ (*Уредба, 2010.*) Краткорочна изложеност високим концентрацијама овог једињења, изнад препоручених граничних вредности, као и хронична изложеност концентрацијама већ од 20 $\mu\text{g m}^{-3}$ на дневном нивоу, узрокује акутно запаљење респираторних путева и иритацију коже, слузница и ока (*ЕРАа, 2014*).

Оксиди азота, углавном воде порекло из непотпуног сагоревања на високим температурама, при чему се у оквиру *Уредбе (2010.)* дефинишу граничне вредности за NO_2 и то за различите периоде усредњавања. Средња сатна вредност од 150 $\mu\text{g m}^{-3}$ не би требало да буде прекорачена више од 18 пута годишње, средња дневна гранична вредност је 85 $\mu\text{g m}^{-3}$, док средња годишња концентрација NO_2 не би требало да прелази 40 $\mu\text{g m}^{-3}$. Бројне студије показују да долази до значајног пораста респираторних болести током дужег временског периода изложености повишеним концентрацијама овог једињења.

Угљен моноксид у атмосферу доспева као продукт непотпуног сагоревања угљоводоника и других органских једињења. У највећој мери CO потиче из саобраћаја (60%), у атмосфери може да опстане и до месец дана, а у реакцији са кисеоником даје угљен диоксид. Препоручене граничне вредности за ово једињење износе: 10 mg m^{-3} за максималну дневну осмочасовну вредност, 5 mg m^{-3} за максималну средња дневна концентрација, док средња годишња не би смела да прекорачи 3 mg m^{-3} (*Уредба, 2010.*). Уколико удисањем доспе у плућа, угљен моноксид се иреверзибилно везује за хемоглобин, стварајући на тај начин стабилан комплекс карбоксихемоглобин који смањује способност крви да допреми кисеоник до периферних ткива. Према смерницама Светске здравствене организације, изложеност угљен моноксиду не сме да прелази 87, 52, 26 и 9 ppm током 15, 30, 60 и 480 минута, како ниво карбоксихемоглобина не би прекорачио 2,5% и на тај начин угрозио здравље и живот човека (*WHO, 2014*).

Угљен диоксид настаје сагоревањем фосилних горива, и један је од најважнијих гасова стаклене баште. Најважнији извор CO_2 је сагоревање угља, јер се на тај

начин ослобађа значајно више овог једињења него употребом природног гаса и нафте (*Halmann u Steinberg, 1998*).

Велики број различитих једињења, укључујући алкане, алкене, ароматичне угљоводонике, једињења са сумпором, халогеним елементима, оксидоване врсте и друге, припадају групи испарљивих органских једињења (једињења која су при нормалним условима температуре и притиска у гасовитом стању). Поједина једињења, посебно она пореклом из природних извора емисије, не утичу штетно на здравље и животну средину, док је велики број, углавном пореклом из антропогених извора, саобраћаја, индустријских процеса и процеса сагоревања, идентификован као токсичне, канцерогене или мутагене загађујуће материје. Без обзира на релативно ниске концентрације на глобалном нивоу, утицај ових једињења на природну средину је значајан и повезује се са климатским променама, јер учествују у фотохемијским реакцијама у којима настају слободни радикали, гасови стаклене баште (озон) и секундарни аеросоли (*Jordan et al., 2009*). Препоручена гранична вредност за бензен је $5 \mu\text{g m}^{-3}$, за период усредњавања од једне године (*Уредба, 2010.*), док се директиве Европске уније углавном односе на контролу емисије, употребе растварача и транспорт ових супстанци (*EEA, 2015*).

Атмосферски аеросоли или суспендоване честице сматрају се уз озон најзначајнијим загађујућим материјама, јер у највећој мери доприносе порасту броја респираторних и кардиоваскуларних болести. Потичу из природних извора као што су вулканске ерупције, пустињске олује, морски аеросол и слично, а као најзначајнији антропогени извори наводе се процеси сагоревања и индустрија (*Pore u Dockery, 2006*). У зависности од величине се најчешће изучавају атмосферски аеросоли аеродинамичког дијаметра мањег од 10 и $2,5 \mu\text{m}$, а последњих година све више и честице дијаметра мањег од $1 \mu\text{m}$. У том случају говоримо о фракцијама PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$, PM_1 , при чему су ове ситније са већим штетним утицајем на здравље, јер продиру даље у респираторне органе нарушавајући размену кисеоника. Особине честица су да у процесима кондензације гасовитих компоненти на површини, коагулацијом са другим честицама, хемијским реакцијама на површини, а такође и адсорпцијом и апсорпцијом, могу мењати величину, облик и састав током времена боравка у атмосфери. Време живота атмосферских аеросола зависи од величине и састава, при чему оне крупније (PM_{10}

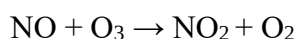
и веће) опстају неколико минута или дана, док честице аеродинамичког дијаметра мањег $0,5 \mu\text{m}$ у атмосфери бораве од 30 до 40 дана (Warneck, 1988). Осим штетних здравствених ефеката, атмосферски аеросоли, утичу на стање и процесе у животној средини, смањујући видљивост и формирајући насlage прашине које штете споменицима и другим ресурсима културе (Seinfeld и Pandis, 2012). Такође учествују и у настанку киселих киша, које мењају киселост слатководних система, смањују плодност земљишта, оштећују биљне врсте и пољопривредне усеве, културна и материјална добра. Уредба (2010) која је усклађена са прописима Европске уније (EU Directive, 2008), за суспендоване честице PM_{10} прописује средња дневна гранична вредност од $50 \mu\text{g m}^{-3}$ са максималним бројем прекорачења 35 пута годишње, док максимална средња годишња вредност мора бити мања од $40 \mu\text{g m}^{-3}$, иако постоје докази да је концентрација која има минималан штетан утицај на здравље у дугом временском периоду доста нижа, и износи свега $20 \mu\text{g m}^{-3}$ (WHO, 2013). С друге стране, према америчком националном стандарду (NAAQS, 1990) средња дневна вредност концентрација PM_{10} изнад $150 \mu\text{g m}^{-3}$ прихватљива је само једном у току године, а иста вредност за ситну фракцију суспендованих честица износи $35 \mu\text{g m}^{-3}$.

Састав атмосферских аеросола чине органска и неорганска једињења, елементни угљеник, различити јони и молекули (сулфати, нитрати, амонијак и натријум хлорид), као и елементи у траговима (гвожђе, алуминијум, никл, бакар, цинк, олово, итд.). Многи од елемената у траговима, конституената атмосферских аеросола идентификовани су као загађујуће материје са веома штетним утицајем на здравље људи. Велики број токсичних супстанци путем кондензације или адсорпције везују се за површину честице и на тај начин доспева до респираторних органа и крвотока. Међутим, нису занемарљива ни испарења елемената, као што је то случај са живом, арсеном, кадмијумом и оловом, који се у ваздуху могу наћи у гасној фази што се сматра штетнијим обликом по здравље и по околину него када се налазе адсорбовани на честицама. Бројне епидемиолошке студије указују на веома штетне здравствене последице удисања атмосферских честица које садрже хром, кадмијум, никл, арсен, олово и бензо(а)пирен (WHO, 2000). Штетни ефекти се испољавају у широком спектру, од иритација респираторног система, до озбиљних канцерогених болести плућа. Изложеност повећаним концентрацијама арсена утиче на

гастроинтестинални тракт, крвоток, јетру, бубреге и кожу (*Shah et al., 2007*), док се у случају бензо(а) пирена могу јавити иритација респираторних органа, оштећење репродуктивног система и у најгорем случају различите врста канцера (*Ki-Hyun, et al., 2013*). У оквиру *Уредбе (2010.)* препоручена је једино гранична вредност за олово која у случају средњих дневних вредности износи $1 \mu\text{g m}^{-3}$, тј. $0,5 \mu\text{g m}^{-3}$ када је у питању средња годишња вредност. Осим граничне вредности дефинисане за овај тешки метал, чије су концентрација у амбијенталном ваздуху значајно смањене увођењем безоловног бензина за моторна возила (2011. година), у оквиру домаће регулативе дефинисане су циљне вредности за просечну годишњу вредност укупног садржаја суспендованих честица PM_{10} , за арсен (6 ng m^{-3}), кадмијум (5 ng m^{-3}), никл (20 ng m^{-3}) и бензо(а)пирен (1 ng m^{-3}) (*Уредба, 2010.*).

Секундарне загађујуће материје настају у атмосферским реакцијама од примарних, и међу најзаступљенијима у атмосфери су:

- азот диоксид (NO_2), који осим што представља производ процеса сагоревања, настаје и у реакцији између азот монооксида и озона:



- секундарни атмосферски аеросоли који настају у реакцијама NO_x , CO_2 и испарљивих органских једињења;
- тропосферски озон (O_3) који настаје у реакцијама испарљивих органских једињења и азотних оксида у присуству сунчеве светлости; повећане концентрације озона бележе се током лета када су фотохемијске реакције најинтензивније, а истраживања у европским земљама (*EPAb, 2014*) указују на то да је повећање концентрације озона за свега $10 \mu\text{g m}^{-3}$ праћено повећањем морталитета (0,3%) и кардиоваскуларних обољења (0,4%), због чега је препоручена максимална дневна осмочасовна гранична вредност концентрације $120 \mu\text{g m}^{-3}$ (*Уредба, 2010.*).

Хемијска једињења и честице се захваљујући повољним метеоролошким условима могу транспортовати на велике удаљености (и преко 1000 km), било путем хемијских реакција (фотохемијска разградња) или процесима суве и влажне депозиције. Сува депозиција представља депоновање честица након различитих

судара у ваздуху, али и простом седиментацијом услед дејства гравитације, док се влажна односи на повремено чишћење атмосфере од гасова и честица који бивају захваћени у процесу стварања капљица кише или пахуља снега, или испрани током падавина.

3.2 Територија града Београда

Београд је главни град Републике Србије и представља њен највећи урбани и економски центар са око 1,6 милиона становника. У њему је сконцентрисано 21% укупног становништва и око половине економских активности целе земље. Територија града, укупне површине 3 223 km², подељена је на 17 административних јединица од којих су 10 градских општина и седам приградских (Слика 3.2.1). На територији града Београда налази се велики број индустријских постројења укључујући рафинерију нафте, петрохемијску и хемијску индустрију, као и највеће српске термоелектране „Никола Тесла“ у општини Обреновац и „Колубара“ у општини Лазаревац.



Слика 3.2.1. Територијална подела града Београда на општине

Географски положај, рељеф, изложеност терена, присуство водених површина, вегетације и насеља у великој мери утиче на климу у некој области. Најзначајније географске одреднице које утичу на климу у Србији су планински ланци Алпа, Карпата и Родопски масив, Средоземно море, Панонска низија, долина Мораве, и бројна брдско-планинска подручја. С друге стране, долине река и равница на северу

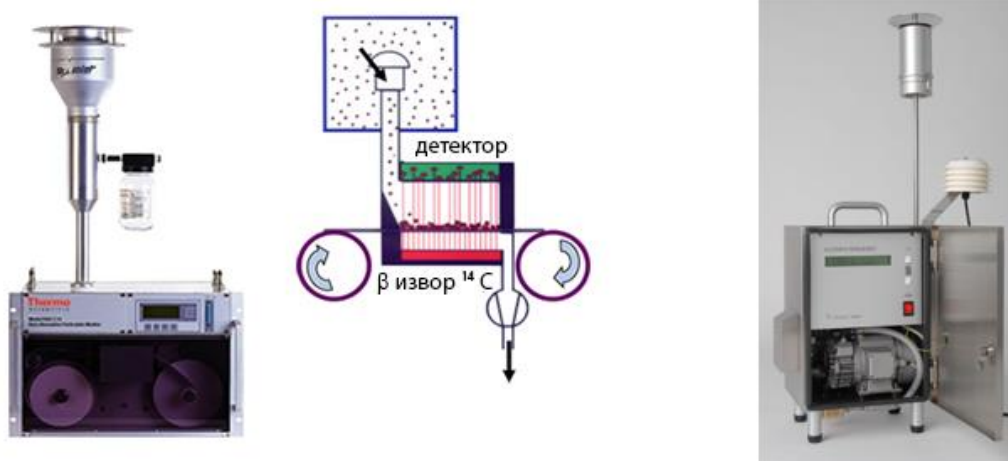
земље омогућава значајан продор ваздушних струјања из северних области. Тако се клима у Србији може окарактерисати као умерено континентална, са добро дефинисаним годишњим добима, и више или мање израженим локалним карактеристикама. На основу података Републичког хидрометеоролошког завода (RHMZ, 2014) средња годишња температура на подручју Београда је 11°C , при чему је најхладнији месец јануар ($1,4^{\circ}\text{C}$), а најтоплији јул са температуром у интервалу од 20 до 22°C . Карактеристика овог подручја и веома значајан фактор који доприноси разблажењу загађења је југоисточни ветар „Кошава“, који дува неколико узастопних дана са просечном брзином од 7 до 12 m s^{-1} . У овом делу Србије најкишовитији месец је јун, када у просеку падне 12% укупних годишњих падавина. У оквиру дисертација анализирани су подаци из периода од 2011. до 2015. године, који су укључивали и одговарајуће метеоролошке параметре. Током анализираног периода зима 2012. године била је најхладнија са средњом температуром $1,6^{\circ}\text{C}$. У фебруару те године средња месечна температура (-5°C) била је испод тридесетогодишњег просека, са најнижом вредношћу -23°C измереном на мерном месту у Грабовцу (општина Обреновац), док је током периода од 20 ледених дана снежни покривач био пола метра. Лето сваке године током анализираног периода обележили су дуготрајни екстремно топли и суви периоди са средњим температурама 24°C током 50 и више дана сваке године. У пролеће 2014. године дуготрајне и обилне падавине изазвале су временске непогоде у виду великих поплава које су у највећој мери погодилиле насељена подручја у општинама Обреновац и Лазаревац.

4. Мерење концентрација загађујућих материја у ваздуху

Мерење концентрација загађујућих материја у ваздуху, анализираних у оквиру ове дисертације, вршено је у сарадњи са акредитованом лабораторијом Градског завода за јавно здравље у Београду у складу са стандардима објављеним уз сагласност Европског комитета за стандардизацију (CEN, 2015).

4.1 Одређивање концентрација суспендованих честица

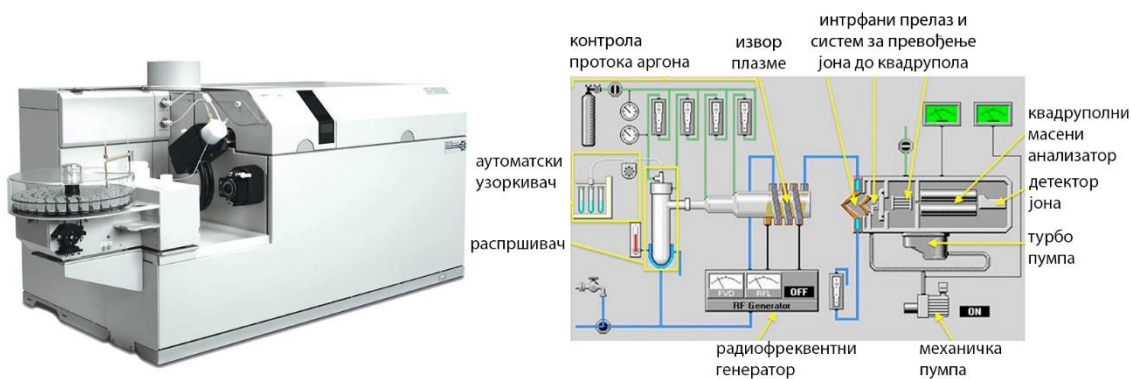
Одређивање једночасовних масених концентрација фракција PM_{10} и $PM_{2,5}$ вршено је у складу са европским стандардом EN 12341:1998 уређајима *Thermo FH 62-IR*, који раде на принципу атенуације бета зрачења (Слика 4.1.1 - лево). Мерење концентрација овом методом врши се скоро у реалном времену са континуалним депоновањем узорка на филтер траку и истовременом квантификацијом на основу слабљења бета зрака из извора ^{14}C ($< 3.7MBq$) уз границу детекције од $4 \mu g m^{-3}$. Дневни узорци коришћени за хемијску анализу, добијани су употребом референтних узоркивача *Sven Leckel MV6* (Слика 4.1.1 - десно) са кварцним филтером пречника 47 mm, дигиталним читавањем протока и запремине протеклог ваздуха, и одговарајућим импактором за фракцију PM_{10} . Гравиметријско одређивање масених концентрација и рачунање грешака мерења рађено је на начин описан у стандарду *SRPS EN 12341:2008*.



Слика 4.1.1. Уређај *Thermo FH 62-IR* и принципијелна шема (лево), и уређај *Sven Leckel MV6* (десно)

4.2 Одређивање концентрација метала у узорцима PM_{10}

У дневним узорцима суспендованих честица PM_{10} одређиване су концентрације метала As, Cd, Cr, Ni и Pb, масеним спектрометром са индуктивно куплованом плазмом (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry - ICP-MS*), Agilent 7500 (Слика 4.2.1), у складу са стандардом EN 14902:2005. Истим уређајем одређиване су и концентрације Mn у узорцима PM_{10} . Узорци у течном стању, након припреме киселом микроталасном дигестијом, преводе се у фини аеросол и уводе у извор плазме на 8000°C . Индуктивно куплована плазма је безелектродна плазма која се формира на атмосферском притиску и одржава индуктивним купловањем високофреквентним електромагнетним пољем. Гас аргон у извору има троструку улогу: обезбеђује примарне електроне и јоне за формирање плазме, служи као носећи гас узорака и као изолатор и хладњак у спољашњој цеви извора. Интерфазни део уређаја преводи узорак из извора где се процес јонизације одвија на атмосферском притиску у масени спектрометар за чији рад је неопходан доста нижи притисак. Детекциони систем састоји се од квадрупола, у коме се на основу односа маса/наелектрисање врши раздвајање и идентификација јона, и детектора где се врши њихова квантификација.



Слика 4.2.1. Уређај Agilent 7500 (лево) и принципијелна шема (десно)

4.3 Одређивање концентрације јона у узорцима PM_{10}

Применом методе јонске хроматографије вршена је анализа јонског састава узорака PM_{10} (Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} и NH_4^+) уређајем Metrohm 761 Compact IC са детектором кондуктометријског типа (Слика 4.3.1). У уређајима овог типа искоришћена је карактеристика јона да њихова проводљивост зависи од концентрације у неком раствору. Одређивање концентрација подразумева

неколико фаза, од инјектирања узорка и сепарације јона, преко супресије која подразумева пролазак узорка кроз катјон-измењивачку колону, у случају анализе анјона, или кроз анјон-измењивачку колону, у случају анализе катјона, па до саме детекције.



Слика 4.3.1. Изглед уређаја *Metrohm 761 Compact IC* коришћеног у анализи јонског састава узорака PM_{10}

4.4 Одређивање концентрација $B[a]P$, чађи, органског и елементног угљеника у узорцима PM_{10}

Одређивање бензо(а)пирена вршено је гасним хроматографом *Agilent GC 6890* повезаним са селективним масеним спектрометром *MSD 5975* у складу са референтном методом описаном у стандарду *SRPS EN 15549* (Слика 4.4.1). Секвенцијалним раздвајањем анализата кроз две хроматографске колоне, и анализом масеним спектрометром, овај уређај има могућност одређивања концентрација у врло сложеним смешама.

Концентрације чађи мерене су у складу са стандардом *ISO 9835:1993 (E)* рефлектометром *Pro Ekos*, који ради на принципу мерења затамњености филтер папира.

Концентрација органског (OC) и елементног (EC) угљеника одређиване су из PM_{10} узорака термално оптичком анализом. У оквиру ове методе узорак се загрева у контролисаној атмосфери без кисеоника до температуре 500-700°C, при чему органски угљеник испарава, оксидује се до угљендиоксида и трансформише у

метан који се детектује методом пламене јонизације (*flame ionization detector - FID*). У наредној фази исти узорак се прво хлади, а затим загрева до 825 °C уз присуство 2% кисеоника при чему долази до оксидације и неорганског угљеника и органског насталог у претходној фази. Након оксидација, као и у претходној фази, CO₂ се трансформише у метан. Инјектовањем чистог метана, познате концентрације, врши се калибрација детектора и одређивање концентрација угљеника.



Слика 4.4.1. Изглед уређаја *Agilent GC 6890* коришћеног у анализи концентрација B[a]P

4.5 Мерење концентрација неорганских гасних оксида

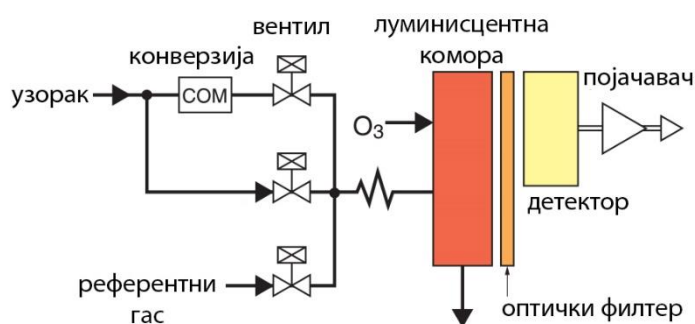
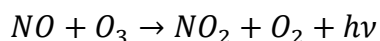
Неоргански гасни оксиди на свим мерним местима мерени су коришћењем уређаја *Horiba* серије AP. Изглед ових уређаја је исти (Слика 4.5.1), а принципијелна шема и кратак преглед начина узорковања и мерења за сваки од њих дат је у наставку.



Слика 4.5.1. Спољашњи изглед уређаја *Horiba* серије AP 370

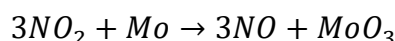
4.5.1 Мерење концентрација азотових оксида NO, NO₂ и NO_x

Концентрације азотових оксида мерене су уређајима *Horiba APNA 360* и *370* (Слика 4.5.1.1) који раде на принципу хемолуминисценције. Основу ове методе представља реакција азот монооксида и озона током које се формирају молекули азот диоксида у побуђеном стању. При повратку на основни ниво NO₂ емитује светлост линеарно пропорционалну концентрацији NO у узорку (*Fontjin et al., 1970*):



Слика 4.5.1.1. Принципијелна шема уређаја *Horiba APNA 370*

Основни делови уређаја су извор светлости који омогућава услове за описану реакцију, и детекциони систем који чине детектор и оптички филтери за селекцију таласне дужине светлости емитоване у широком интервалу од 600 до 1000 nm. Како се азот диоксид не може директно мерити, у овим уређајима врши се његово превођење у азот моноксид редукцијом у молибденском катализатору.

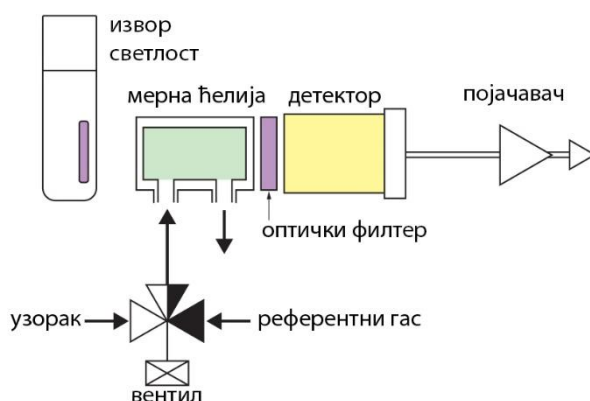


На овај начин могу се одређивати концентрације NO и NO₂, а такође и укупни оксиди азота NO_x у интервалу концентрација до 10 ppm и са границом детекције 0,5 ppb. Описана метода у сагласности је са европским стандардом *EN 14211:2005*.

4.5.2 Мерење концентрација озона

Концентрације озона мерене су у складу са стандардом *SRPS EN 14625* уређајима *Horiba APOA 370*, који раде на принципу апсорпције ултраљубичастог зрачења молекула озона. На основу слабљења зрачења одређене таласне дужине из извора

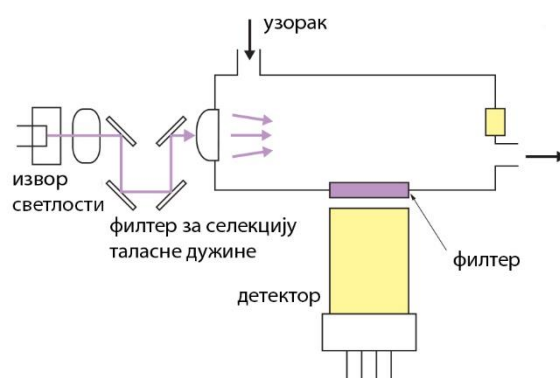
уређаја, одређује се концентрација озона у узорку. Ови уређаји имају могућност мерења концентрација до 10 ppm, са границом детекције 0,1 ppm.



Слика 4.5.2.1. Принципијелна шема уређаја *Horiba APOA 370*

4.5.3 Мерење концентрација сумпор диоксида

Концентрације сумпор диоксида мерене су уређајима *Horiba APSA 370* стандардном методом ултраљубичасте флуоресценције. Метод је заснован на принципу екситације молекула SO_2 ултраљубичастим зрачењем, где се у процесу деекситације емитује карактеристична светлост таласне дужине од 220 до 420 nm чији интензитет је пропорционалан концентрацији сумпор диоксида у узорку. Метода је идентична стандарду *EN 14212:2005*.

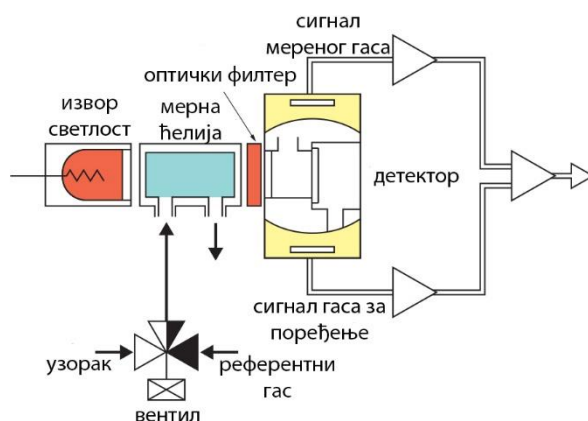


Слика 4.5.3.1. Принципијелна шема уређаја *Horiba APSA 370*

4.5.4 Мерење концентрација угљенмоноксида

Уређаји којима је мерена концентрација угљенмоноксида (*Horiba APMA 370* – Слика 4.5.3.1) раде на принципу недисперзивне инфрацрвене спектроскопије. Уређај има две паралелне коморе са узорком и нултим гасом кроз које се пропушта

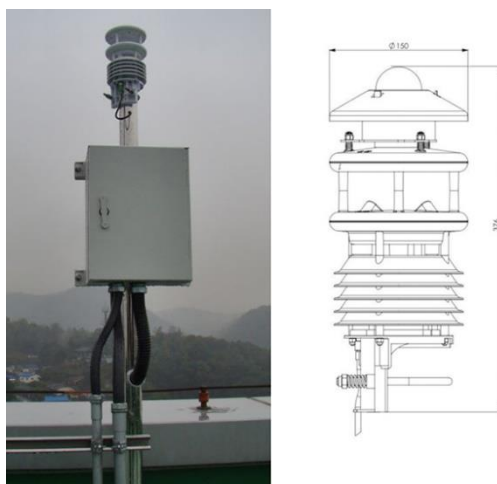
инфрацрвено зрачење. На основу *Beer–Lambert* закона (Seitz и Tong, 2013) особина молекула CO је да апсорбују зрачење на одређеној таласној дужини, па се мерењем разлике између два снопа процењује концентрација угљенмоноксида у узорку. Оптички филтери испред детектора елиминишу светлост свих таласних дужина осим оне коју апсорбују молекули CO. Уређаји раде у интервалу концентрација до 100 ppm са границом детекције 0,02 ppm, док је описана метода идентична европском стандарду EN 14626:2005.



Слика 4.5.4.1. Принципијелна шема уређаја Horiba APMA 370

4.6 Мерење метеоролошких параметара

Основни метеоролошки параметри: температура, притисак, релативна влажност ваздуха, правац и брзина ветра, на свим станицама за аутоматски мониторинг мерени су помоћу метеоролошких станица *Lufft WS500-UMB Smart Weather Sensor*.



Слика 4.6.1. Спољашњи изглед метеоролошке станице (лево), и приказ главе са сензорима (десно)

5. Методе коришћене за анализу података

Измерене вредности концентрација загађујућих материја и метеоролошких параметара у некој средини представљају почетни корак у анализи квалитета ваздуха. Да би се формирала општа слика о загађењу неопходно је открити сложене узајамне везе измерених величина. То се постиже применом и комбиновањем великог броја аналитичких техника, од којих су методе коришћене у анализи података у оквиру дисертације у наставку детаљније описане. Такође, један од важних задатака је и процена штетног утицаја загађеног ваздуха на здравље и квалитет живота у испитиваној области.

5.1 Рецепторски модели

Реконструисати везу између измерених концентрација загађујућих материја и извора загађења у некој средини један је од императива у области контроле квалитета ваздуха. Добро дефинисани типови извора, њихов састав, допринос, динамика и др, основни је предуслов за осмишљавање стандарда и законских регулатива које ће контролисати и умањити утицај значајних извора емисије на животну средину. Коришћењем сложеног математичког алата у различитим дисперзионим и рецепторским моделима настоји се утврдити веза између емисије из окружења и измерених концентрација на мерном месту. Проблем у примени дисперзионих модела је слабо познавање извора који имају утицај на квалитет ваздуха, као и непотпуне базе података о њиховој емисији. С друге стране, предност рецепторских модела је што информација о изворима загађења може бити само делимично позната, и то у виду познавања карактеристичних загађујућих материја – индикатора. Најчешће коришћени рецепторски модели су *Principal Component Analysis – PCA*, *Unmix*, *Positive Matrix Factorization – PMF* и *Chemical Mass Balance – CMB* за који су неопходне и информације о емисији.

Општи принцип примене рецепторских модела је решавање проблема линеарне смеше нереактивних хемијских врста за које важи закон одржања масе. Ако су у месту рецептора измерене концентрације m врста, у укупно n узорака, важи закон одржања масе:

$$C_{ij} = \sum_{k=1}^N a_{ik} S_{kj}, \quad i=1, \dots, m \quad j=1, \dots, n \quad 5.1$$

где је C_{ij} – концентрација i -те врсте у узорку j , a_{ik} – удео i -те врсте у саставу извора k , S_{kj} – укупна маса из извора k у узорку j , а N – укупан број извора. Јединствено решење ове једначине не постоји, може се наћи само највероватнији број извора, њихов састав и допринос укупној смеши. У сваком случају, систем се своди на реалан избацивањем решења која би дала негативан састав или допринос извора.

5.1.1 *Unmix*

Примена модела *Unmix* у анализи концентрација загађујућих материја у ваздуху заснива се на претпоставкама и концепту који су описани у наставку. Мерење m врста (загађујућих материја) може се представити у m димензионалном простору, где су положаји (координате) одређени измереним концентрацијама. За N извора могуће је простор података редуковати на $N-1$ - димензиони уколико за сваки извор постоји нека ивична тачка у којој је допринос тог извора занемарљив у односу на остале. Провлачењем хиперповрши кроз ивичне тачке добија се скуп података у којима одређени извор није заступљен (Henry, 1997). У том случају за N извора постоји $N-1$ хиперповрши које се секу у једној тачки која садржи само један извор и репрезентује његов састав.

На основу теореме о декомпозицији матрице по сингуларним вредностима, ако би се концентрације представиле матрицом $C_{n \times m}$:

$$C = UDV^T \quad 5.2$$

где је $D_{n \times m}$ – ненегативна дијагонална матрица чији су елементи квадратни корени својствених вредности матрице CC^T , тј. њене сингуларне вредности, а $U_{n \times n}$ и $V_{m \times m}$ – ортогоналне матрице, било би могуће димензију простора података са m редуковати на N . Коришћењем алгоритма *NUMFACT* (Henry et al., 1999) врши се анализа пројекције својствених вектора на простор ортогоналних података и задржавају се само они код којих је однос сигнал/шум већи од 2. У том случају се за одређено N добија:

$$C = U_{n \times N} \cdot D_{N \times N} \cdot V_{m \times N}^T + \varepsilon \quad 5.3$$

при чему је ε – грешка која настаје као последица смањења броја димензија. Поређењем са законом одржања маса добија се следећа једнакост:

$$C = S_{n \times N} \cdot A_{m \times N}^T \quad 5.4$$

где је $S_{n \times N}$ – матрица доприноса, а $A_{m \times N}$ – матрица састава извора.

Да би се нашле релевантне ивице, потребно је наћи хиперповрш паралелну ивици која пролази кроз координатни почетак на растојању дефинисаном као:

$$\delta = d_0 + U + G \quad 5.5$$

где је d_0 – растојање између ивице и хиперповрши, U – параметар који описује расподелу тачака у околини ивице и G – параметар који описује грешке настале приликом одређивања положаја тачака. Када је одређена ивица хиперповрши, следи реконструкција матрице доприноса и матрице састава појединих извора. Процена грешке овог модела врши се *bootstrap* методом на принципу великог броја понављања извршавања модела са измењеним сетом почетних података. Тако се спречава утицај аутокорељације између оригиналних података и добија информација о стабилности и варијацији основног решења.

У анализи резултата у оквиру ове дисертације коришћен је софтвер *US EPA Unmix 6.0* (Norris et al., 2007). Грешка метода је процењивана на основу 100 понављања уз минималну корелацију $r = 0,5$ између фактора добијених на основу оригиналних и измењених података.

5.2 Статистички софтвер R

Велики број анализа у оквиру ове дисертације урађен је коришћењем статистичког софтвера R, а у оквиру њега низа софтверских пакета од којих су неки описани у наставку текста.

5.2.1 Пакет Openair

У оквиру овог пакета налази се велики број функција намењених превасходно анализи концентрација загађујућих материја у ваздуху, метеоролошких параметара и њихових узајамних веза (Openair, 2016). Резултати добијени овим анализама указују на могуће процесе који узрокују присуство загађујућих материја у ваздуху, затим пружају информације о динамици и просторној расподели извора, и омогућавају формирање општије слике о загађењу.

5.2.2 Зависност концентрација од брзине и правца ветра (Bivariate polar plot)

Функција која представља зависност концентрација од правца и брзине ветра у поларном систему, омогућава увид у расподелу потенцијалних извора емисије у околини мерног места. Подаци су издељени на бинове и у оквиру сваког бина се израчунава средња концентрација, што представља ефикасан начин редукције броја података без утицаја на коначан резултат. Овај корак је битан у случају вишегодишњих база података јер се избегавају непотребно дифузне слике. Компоненте ветра добијају се из једначина:

$$u = \bar{u} \sin\left(\frac{2\pi}{\theta}\right) \quad 5.6$$

$$v = \bar{u} \cos\left(\frac{2\pi}{\theta}\right) \quad 5.7$$

где је θ – правац, а $\bar{u}$ – брзина ветра.

Функција користи *Generalized Additive Model (GAM)* за фитовање површине, погодан за повезивање нелинеарних података (Wood, 2006). У том случају концентрација је дата као:

$$\sqrt{C_i} = s(u, v) + e_i \quad 5.8$$

где је s – функција фита, а e_i – остатак.

5.2.3 Поларна кластер анализа

Код поларне кластер анализе врши се груписање сличних елемената методом k -средњих вредности. Почетна група центроида представља k случајно одабраних тачака, а остале тачке придружују се себи најближој, док све тачке не буду придружене. Када се придруживање заврши, процес се понавља са новим сетом случајно одабраних тачака, и коначно завршава када положаји центроида престану да се мењају. Тада је дошло до оптималног раздвајања на кластере, чији су елементи на мањем међусобном растојању од растојања између кластера.

У Еуклидовом простору растојање се дефинише као:

$$d_{xy} = \left(\sum_{j=1}^J (x_i - y_j)^2\right)^{\frac{1}{2}} \quad 5.9$$

где је J – димензија вектора која се у тродимензионалном систему променљивих различите врсте и вредности (u и v компоненте ветра и конценетрација) рачуна као стандардизована према следећој једнакости:

$$x_j = \left(\frac{x_j - \bar{x}}{\sigma_x} \right)^2 \quad 5.10$$

5.2.4 Функција условне вероватноће (Conditional Bivariate Probability Function – CBPF)

Ова функција се користи за идентификацију извора различитих карактеристика у областима недалеко од мерног места. Ако се приказ врши у поларном систему у зависности од брзине и правца ветра:

$$CBPF = \frac{m_{\theta,j}}{n_{\theta,j}} \quad 5.11$$

где се m и n односе на сектор θ и опсег брзине ветра j .

Мењањем опсега концентрација који се анализира добија се информација о положају и вероватноћи утицаја извора умереног и слабијег интензитета, који би приликом анализе целог скупа мерених концентрација били екранирани јаким изворима емисије.

5.2.5 Тренд анализа

Промене концентрација током дужих временских периода и статистичка процена значаја тренда један је од важних задатака у процени квалитета ваздуха у некој области. За анализу тренда измерених концентрација у дисертацији је коришћен метод *Theil-Sen* у оквиру пакета *Median-Based Linear Models* („*mblm*“), док је за приказ временске серије десезонализованих концентрација коришћена функција *SmoothTrend* из пакета „*openair*“. Метод рачуна медијану свих нагиба одређених за сваки сет парова података (x, y) и даје прецизан ниво поверења без обзира о каквој се расподели ради. У случају вишегодишњих база података, феномени који карактеришу сезонске циклусе у анализи тренда уклањају се процесом десезонализације. Фитовање тренда у том случају врши се применом *GAM* модела.

5.2.6 Испитивање периодичности

Испитивање периодичности вршено је коришћењем *Lomb-Scargle* метода имплементираног у пакет „*lomb*“ (Ruf, 2009). Овај метод је ефикасан у одређивању

чак и веома слабе периодичности временске серије података са неједнаким или једнаким интервалом узорковања. Дискретни скуп података D добија се отежињавањем података (x), скупом синусоида, који се представља матрицом A :

$$D = Ax, \quad 5.12$$

чија се фреквенција прогресивно одређује коришћењем стандардне линеарне регресије или методом најмањих квадрата. Број синусоида је мањи од броја података, а избор фреквенци се врши тако да се скуп остатака своди на минимум. Основни принцип је да се поступак своди на минимизирање суме квадратних одступања која апроксимира D , и то тражењем одговарајућег тежинског вектора:

$$x = (A^T A)^{-1} A^T D \quad 5.13$$

Уместо коришћења скаларног производа података и синусоида, прво се налази фазни померај, τ за које би пар синусоида био ортогоналан у тренутку појављивања узорка j :

$$\operatorname{tg} 2\omega\tau = \frac{\sum_j \sin 2\omega t_j}{\sum_j \cos 2\omega t_j} \quad 5.14$$

Периодограм на фреквенцији ω дефинисан је изразом:

$$P_x(\omega) = \frac{1}{2} \left\{ \frac{[\sum_j (X_j - \bar{X}) \cos(t_j - \tau)]^2}{\sum_j \cos^2 \omega(t_j - \tau)} + \frac{[\sum_j (X_j - \bar{X}) \sin(t_j - \tau)]^2}{\sum_j \sin^2 \omega(t_j - \tau)} \right\} \quad 5.15$$

где је именилац овог израза једнак стандардној варијанси, па омогућава одређивање статистичког значаја сваког пика периодограма. Максимум $P_x(\omega)$ се појављује за онај период за који је сума квадратних одступања најмања.

5.3 Анализа транспорта загађујућих материја

Поред утицаја јаким локалних извора на квалитет ваздуха, са мање или више значајним доприносом утичу и удаљени извори емисије. Утврђивање доприноса регионалног транспорта загађујућих материја измереним концентрацијама у некој области од великог је значаја приликом формирања стратегија и планова, али исто тако и доношења прописа и мера заштите у очувању животне средине.

5.3.1 HYSPLIT модел

У сарадњи лабораторије NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Agency Air Resource Laboratory*) и *Australia's Bureau of Meteorology* развијен је модел HYSPLIT (*HYbrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model*) који се врло успешно користи за израчунавање трајекторија кретања ваздушних маса, сложених дисперзија и депозиција, али исто тако и различитих симулација. Адвекција и дифузија рачунају се праћењем кретања делића ваздуха у Лагранжевом систему, док се за концентрације загађујућих материја користи Ојлеров систем – фиксна мрежа (Draxler i Rolph, 2011). Поред овог модела, доступног за научну употребу, постоји и низ комерцијалних (FLEXPART (NILU), REM-CALGRID (TRUMF), EURAD (RIU) и други), које користе националне хидрометеоролошке службе и научно орјентисане компаније.

5.3.2 Рачунање трајекторија ваздушних маса

Трајекторија кретања ваздушних маса представља путању делића ваздуха, и карактерише се низом крајњих тачака (*endpoints*). У сваком тренутку крајњу тачку поред осталих параметара дефинишу географске координате, а позиције се израчунавају на основу поља брзине ветра (U), почетног (P) и првог претпостављеног положаја (P'):

$$P(t + dt) = P(t) + 0,5 [U(P(t)) + U(P'(t + dt))]dt \quad 5.16$$

$$P'(t + dt) = P(t) + U(P(t))dt \quad 5.17$$

Временски корак интеграције може да варира током симулације, а израчунава се из односа $U_{max} dt < 0,75$. Подебљане ознаке у запису односе се на векторске величине.

У оквиру ранијих истраживања анализа транспорта базирана је на израчунавању и кластеризацији репрезентативних трајекторија на унапред дефинисаним висинама изнад рецепторског места, да би се формирала слика о кретању ваздушних маса. У оквиру дисертације висина на којој ваздушне масе пристижу на место рецептора одређивана је сваког сата на половини висине планетарног граничног слоја (*ПГС*), а као последица чињенице да је у том делу у одсуству јаких турбуленција концентрација загађујућих материја прилично константна (Stull, 1988). Предност оваквог приступа је вишеструка, првенствено јер се на овај начин у анализу

укључује флуктуација висине *ПГС* на сатном нивоу, која би унапред дефинисаном висином трајекторије била занемарена, а с друге стране, трајекторија се рачуна из поља ветра, чиме се значајно смањује грешка која настаје кластеризацијом. Трајекторије уназад, почев од сваког мерног места (седам станица у Београду), дужине 72 сата, динамички су рачунате на висини 50% *ПГС*, на сат времена сваког дана током анализираног периода. У ситуацијама турбулентних струјања, услов да су вертикални профили концентрација загађујућих материја константни у великом делу висине *ПГС* није испуњен, па су веома закривљене трајекторије које су у неком тренутку имале висину на површини тла („удариле и земљу“) искључене из анализе као нерепрезентативне (око 16 % трајекторија).

За рачунање трајекторија коришћени су софтвер *HYSPLIT* верзија 4, пакет *OpenTraj* статистичког софтвера *R*, као и *NCEP/NCAR* (ARL, 2014) и *GDAS1* (*Global data assimilation system files*) базе података са метеоролошким фајловима у резолуцији један степен географске ширине и дужине. Висина *ПГС* укључена у базу метеоролошких података *GDAS1* израчуната је за свако рецепторско место коришћењем софтвера *MeteoInfo* (Wang, 2014).

5.3.3 Кластер анализа трајекторија

Један од начина организовања „облака“ трајекторија, у циљу формирања опште слике пристизања ваздушних маса у анализирану област, је њихово груписање по пореклу и правцу из кога долазе до места рецептора (Stohl, 1998). На основу међусобног растојања кластерисање је извршено на тај начин да разлика између трајекторија унутар једног кластера буде мања него разлика између самих кластера. Угаоно растојање између две трајекторије дефинише се на следећи начин:

$$d_{1,2} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \cos^{-1} \left(0,5 \frac{A_i + B_i - C_i}{\sqrt{A_i B_i}} \right) \quad 5.18$$

У овој једнакости n је укупан број крајњих тачака трајекторије, A_i и B_i престављају растојање између i -те крајње тачке две трајекторије и места рецептора, док је C_i међусобно растојање сегмената:

$$A_i = (X_1(i) - X_0)^2 + (Y_1(i) - Y_0)^2 \quad 5.19$$

$$B_i = (X_2(i) - X_0)^2 + (Y_2(i) - Y_0)^2 \quad 5.20$$

$$C_i = (X_2(i) - X_1(i))^2 + (Y_2(i) - Y_1(i))^2 \quad 5.21$$

Између сваке две крајње тачке k , трајекторије j , која припада кластеру i , просторна варијанса се рачуна као:

$$SV_{i,j} = \sum_k (\mathbf{P}_{j,k} - \mathbf{M}_{i,k}) \quad 5.22$$

где је $\mathbf{P}$ вектор положаја трајекторије, а $\mathbf{M}$ вектор положаја кластера.

Просторна варијанса кластера је тада сума просторних варијанси свих трајекторија које му припадају,

$$CSV_{i,j} = \sum_j SV_{i,j} \quad 5.23$$

а укупна просторна варијанса (*Total Spatial Variance – TSV*) сума просторних варијанси свих кластера:

$$TSV = \sum_i CSV_{j,k} \quad 5.24$$

Кластерисање се врши итеративним поступком придруживања трајекторија, при чему је у почетку свака трајекторија кластер. Приликом сваког додавања рачуна се TSV , и у наредни корак прелази комбинација са минималном вредношћу овог параметра. Како вредност TSV нагло порасте у тренутку додавања потпуно различитог кластера, тренутак непосредно пре пораста одређује оптималан број кластера за одређену анализу.

Кластерисање трајекторија доприноси анализи смањујући несигурност, односно грешку одређивања појединачних трајекторија, која значајно расте са повећањем удаљености од места рецептора.

У оквиру дисертације кластер анализа трајекторија урађена је коришћењем софтвера *MeteoInfo* (Wang, 2014) и *TrajStat* (Wang et al., 2009), као и пакета „*orepair*“ статистичког софтвера R.

5.3.4 Секторска анализа трајекторија

Још један од задатака који се намеће у анализи квалитета ваздуха је раздвајање доприноса емисије из локалних извора, транспорта аерозагађења и позадинског нивоа у укупним концентрацијама измереним на неком мерном месту. Када се

посматра структура временске серије масених концентрација PM_{10} , могу се уочити уски и високи пикови, суперпонирани на шири и доста нижи основни ниво који се другачије мења током времена. Пикови воде порекло од локалне емисије у непосредној близини мерног места, док се за основни ниво може претпоставити да потиче од транспортованог аерозагађења и позадинског нивоа концентрација. Током даље анализе транспорта загађујућих материја битно је што боље одредити удео концентрација који ће се користити, па је одређивање доприноса транспорта измереним вредностима од кључне важности. За анализу података у дисертацији у циљу добијања линије основног нивоа масених концентрација PM_{10} и $PM_{2,5}$, коришћен је пакет „baseline“ (Kneen i Annegarn, 1996) статистичког софтвера R и у оквиру њега функција *rolling.ball* са параметрима $w_m=w_s=8$. У пакету је искоришћена модификована техника процесирања дигиталних фотографија нелинеарним дигиталним филтрирањем, а може се описати као математички еквивалент котрљању лопте испод добијене временске серије уз исписивање основне, базне линије. Метод је ефикасан у случајевима када је интервал интеграције резултата један сат или мањи.

С друге стране, секторском анализом трајекторија (*Trajectory Sector Analysis – TSA*) могуће је постићи раздвајање доприноса транспорта и позадинског нивоа концентрација на следећи начин. Након што се простор са рецептором у центру издели на осам сектора по 45° (север, североисток, исток, итд.), за сваки сектор се одреди средња концентрација C_j , као и релативни допринос из тог сектора $\% C_j$:

$$C_j = \frac{\sum_{i=1}^N C_i f_{ij}}{N_j} \quad 5.25$$

$$N_j = \sum_{i=1}^N f_{ij} \quad 5.26$$

$$\% C_j = \frac{C_j N_j}{\sum_{j=1}^8 C_j N_j} \quad 5.27$$

У наведеним једначинама N - је укупан број трајекторија, C_i концентрација одређена базном линијом дуж i -те трајекторије, f_{ij} је време које та трајекторија проведе у сектору j , а N_j укупно време које трајекторије проведу у сектору j .

Сектор са најмањим доприносом сматра се „најчистијим“, па се та вредност концентрације проглашава позадинским нивоом, тј. концентрацијом за коју је

допринос транспорта занемарљив. Допринос транспорта из осталих сектора добија се одузимањем ове вредности од C_j (Zhu et al. 2011). За разлику од приступа описаног у раду Zhu и коаутора, у дисертацији је TSA прилагођена утолико што су трајекторије рачунате сваког сата на половини висине III^C изнад места рецептора, а из анализе су искључиване оне које су имале прекид на тлу. Наиме, услед појаве турбуленција трајекторије могу бити веома закривљене и на малим висинама изнад рецептора могу имати прекид на тлу, што их чини нерепрезентативним за транспорт из датог сектора.

5.3.5 Хибридни рецепторски модели

У циљу препознавања потенцијалних извора емисије на регионалном нивоу и одређивања њиховог доприноса измереним концентрацијама, користе се хибридни рецепторски модели. У дисертацији је транспорт аерозагађења анализиран коришћењем *PSCF* (Potencial Source Contribution Function), *CWT* (Concentration Weighted Trajectory), *sQTBA* (Simplified Quantitative Transport Bias Analysis) и *RTWC* (Residence Time Weighted Concentration). Сваки од модела као предуслов за рачунање има формирање мреже ћелија на географском подручју од интереса за место рецептора, при чему се величина тог подручја и одговарајућих ћелија одређује у односу на конкретну ситуацију. Сви модели заснивају се на пребројавању крајњих тачака трајекторије у свакој ћелији, док се разлике односе на начин повезивања концентрација са фреквенцијом појављивања крајњих тачака у ћелији.

5.3.5.1 *PSCF* (Potential Source Contribution Function)

Овај модел (Ashbaugh et al., 1985) базира се на концепту да области преко којих често прелазе трајекторије високих концентрација представљају највероватније области извора загађујућих материја. Приликом рачунања *PSCF* функције претпоставка је да су загађујуће материје емитоване у сегменту (ћелији мреже) са координатама (i,j) пренете до места рецептора дуж одређене трајекторије. Ако је укупан број крајњих тачака свих трајекторија у тој ћелији n_{ij} , кумулативна вероватноћа за потенцијални транспорт из те области дата је као:

$$P[A_{ij}] = \frac{n_{ij}}{N} \quad 5.28$$

где је A_{ij} - концентрација измерена на месту рецептора, а N укупан број крајњих тачака у свим ћелијама. У укупном узорку постоји m_{ij} концентрација B_{ij} које су изнад неког унапред задатог критеријума (у случају анализе транспорта у овој дисертацији концентрације изнад 90 процентог квантила), за које је вероватноћа транспорта:

$$P[B_{ij}] = \frac{m_{ij}}{N} \quad 5.29$$

Из последње две једначине добија се функција потенцијалних доприноса извора:

$$PSCF_{ij} = P\left[\frac{B_{ij}}{A_{ij}}\right] = \frac{m_{ij}}{n_{ij}} \quad 5.30$$

Функција даје просторну расподелу највероватнијих извора емисије у географској области од интереса. Ћелије са високим вредностима $PSCF$ репрезентују области потенцијалних извора емисије који доприносе измереним концентрацијама на месту рецептора.

5.3.5.2 CWT (Concentration Weighted Trajectory)

Код CWT модела (Seibert et al. 1994) свака трајекторија отежињена је измереним концентрацијама. Помоћу оваквог модела могуће је одредити и релативни значај извора са подједнаком вероватноћом. На тај начин се превазилази основни недостатак $PSCF$ модела, код кога постоји могућност да две ћелије имају исту вредност функције без обзира на ниво емисије из сваке од њих. У актуелним студијама користи се варијација модела предложена од Hsu и коаутора (2003), где се свакој ћелији кроз коју пролази трајекторија која долази до места рецептора, придружује отежињена концентрација, измерена у тренутку пристизања трајекторије. CWT поље концентрација у том случају добија се на следећи начин:

$$\overline{C_{ij}} = \frac{\sum_{m=1}^M C_m \tau_{ijm}}{\sum_{m=1}^M \tau_{ijm}} \quad 5.31$$

где M - представља укупан број трајекторија, C_m - је концентрација загађујуће материје измерена у месту рецептора у тренутку пристизања трајекторије m , а τ_{ijm} - време које трајекторија m проведе ћелији (i,j) .

5.3.5.3 RTWC (Residence Time Weighted Concentration)

RTWC модел (Stohl, 1996) базиран је на истом основу као и CWT, али представља његову унапређену варијанту. Над пољем концентрација које представља резултат CWT модела врши се редистрибуција и то уз претпоставку да се ћелије кроз које пролазе трајекторије и ниских и високих концентрација не могу сматрати областима значајних извора загађења. Такве области требало би да се налазе искључиво на путу трајекторија високих концентрација. И у случају овог модела варијација Hsu и коаутора (2003) сугерише поделу сваке трајекторије m на n сегмената, где су X_{nm} средње концентрације у сегменту n , пореклом од трајекторије m , и $\bar{X}_m$ средња концентрација дуж трајекторије m .

Допринос сегмента n трајекторији m одређује се на следећи начин:

$$C_{nm} = C_m \frac{X_{nm} N_m}{\sum_{j=1}^{N_m} X_{jm}} = C_m \frac{X_{nm}}{\bar{X}_m} \quad 5.32$$

За поље псеудо-концентрација добија се:

$$\bar{C}_{ij} = \frac{\sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^{N_m} C_{nm} \tau_{ijnm}}{\sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^{N_m} \tau_{ijnm}} \quad 5.33$$

Редистрибуција почетног поља концентрација у оквиру RTWC модела је итеративни процес који се понавља унапред задати број пута или док се не испуни задати услов у критеријуму за конвергенцију.

5.3.5.4 sQTBA (Simplified Quantitative Transport Bias Analysis)

Основни принцип sQTBA модела (Keeler and Samson, 1989) представља покушај да се превазиђе несигурност у рачунању трајекторија приказивањем положаја трајекторије помоћу Гаусове расподеле. Коришћењем Гаусове расподеле рачуна се функција природног потенцијала транспорта на принципу удаљености од места рецептора (Watson et al., 2008). Zhou и коаутори (2004) поједноставили су комплексност израчунавања занемаривањем утицаја депозиције и хемијских трансформација приликом транспорта, док је компликован емпиријски филтер за отежињавање замењен једноставном тежинском функцијом, што као резултат даје:

$$sQTBA(i, j, k) = \frac{\sum_{(x,y) \in (i,j)} \bar{T}(v(x,y,x_R,y_R), a, T) C_k}{\sum_{(x,y) \in (i,j)} \bar{T}(v(x,y,x_R,y_R), a, T)} \quad 5.34$$

где су: (x,y) - координате крајње тачке, C_k - концентрација загађујуће материје која се придружује крајњој тачки са координатама (x,y) , (x_R,y_R) - координате мерног места, а (i,j) - дефинишу ћелију мреже.

У једначини фигурише и функција природног потенцијала транспорта („*Natural Transport Potential Function*“) ($\bar{T}$) која представља параметар са одређеном вредношћу за сваку ћелију мреже.

$$\bar{T}(v) = \frac{1}{T} \int_0^T \frac{1}{2\pi a^2 t^2} e^{-\frac{v}{2a^2 t^2}} dt = \frac{1}{2aT\sqrt{2\pi v}} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{1}{Ta} \sqrt{\frac{v}{2}} \right) \right] \quad 5.35$$

при чему T - представља удаљеност крајње тачке од места рецептора (у јединицама за време), a - је брзина атмосферске дисперзије (km/h), док је $\sqrt{v}$ - просторна удаљеност крајње тачке од места рецептора израчуната на основу географских координата и Хаверсин формуле (Ngakan et al., 2014).

Четири описна модела примењена су у овој дисертацији у циљу одређивања положаја и доприноса удаљених извора емисије измереним концентрацијама. Модели су примењивани на базну линију концентрација добијену на начин како је раније описано, а анализа је вршена коришћењем трајекторија уназад и масених концентрација PM_{10} и $PM_{2,5}$ на седам мерних места у Београду и околини. Израчунавања су вршена помоћу статистичког софтвера *MetCor* (*MetCor v.1.0, revision 30*) (Rastogi, 2013; Sofowote, 2015), док су за визуализацију и приказ резултата коришћени пакети статистичког софтвера R, „*raster*“ и „*rasterVis*“ (*RasterVis*, 2015).

У оквиру дисертације први пут у анализи транспорта загађујућих материја на територију Београда употребљене су и мултирецепторске варијанте сваког од описаних хибридних рецепторских модела. За модел *PSCF* крајњи резултат анализе која укључује више мерних места би могао да се прикаже у следећем облику:

$$PSCF(i,j) = \prod_{p=1}^{x(i,j)} PSCF(i,j,r_p) \quad 5.36$$

У једначини, $x(i,j)$ - је број рецептора којима припадају крајње тачке из сектора (i,j) , а $PSCF(i,j,r_p)$ – вредност функције добијена анализом за једно рецепторско место r_p . У случају *CWT* и *RTWC* модела, мултирецепторска анализа врши слагање крајњих

тачака свих трајекторија (које се завршавају у различитим рецепторима) у ћелије мреже, и наставља израчунавање као да се ради о појединачној анализи. *sQTBA* попут модела *PSCF* у случају више рецептора рачуна појединачне матрице за сва мерна места, а затим врши њихово усредњавање.

$$sQTBA(i,j) = \frac{1}{x(i,j)} \sum_{p=1}^{x(i,j)} sQTBA(i,j,r_p) \quad 5.37$$

Где $x(i,j)$ - представља број рецептора којима припадају крајње тачке из сектора (i,j) , а $sQTBA(i,j,r_p)$ - вредност функције добијена анализом за једно рецепторско место r_p .

5.3.6 Приказивање резултата анализе транспорта – пакети „*raster*“ и „*rasterVis*“

Резултати хибридних рецепторских модела *PSCF*, *CWT*, *sQTBA* и *RTWC* су матрице са одговарајућим вредностима у ћелијама које репрезентују географске области $1 \times 1^\circ$ географске ширине и дужине. Графички приказ ових података урађен је помоћу пакета „*raster*“ и „*rasterVis*“ који омогућавају визуелизацију квантитативних података у оквиру статистичког софтвера *R*. Поред интерпретације података у одређеном географском подручју, на сликама су дводимензионално приказани и нормирани доприноси сваког од модела.

5.4 Мултиваријативна анализа

Поред анализе измерених концентрација и процене актуелног стања квалитета ваздуха у некој области, у данашње време наметнула се потреба и за предвиђањем концентрација загађујућих материја. Информације о повећаним нивоима загађења од великог су значаја како за обавештавање осетљивих група становништва, тако и за одређивање мера контроле квалитета ваздуха.

У овој дисертацији приказана је примена мултиваријативних метода (*MVA*) за прогнозу масених концентрација PM_{10} у зависности од метеоролошких параметара и концентрација SO_2 на примеру четири мерна места у Београду и околини. Ради процене успешности примене ових метода за предвиђање концентрација у различитим околностима, коришћени су подаци са четири типски веома различита мерна места. *MVA* су примењене као класификационе методе, при чему је извршено

раздвајање индикатора по значају, и као регресионе методе, помоћу којих је одређена зависност концентрација од улазних података и њихова динамика.

MVA методе развијене су у *CERN*-у и интегрисане у програм *ROOT* (Brun и Rademakers, 1997), односно *Toolkit for Multivariate Analysis (TMVA)* (Hoecker et al., 2007), са циљем детаљних анализа великог броја података у области физике високих енергија. Примена ових метода није ограничена и могу се користити и у другим областима (Stojić et al., 2015a; Maletić et al., 2014). *TMVA* креира и тестира 12 метода класификације и регресије, и међу њима тражи ону која би дала најбољу функцију зависности концентрација од улазних параметара. Најчешће коришћене методе су *Boosted Decision Trees (BDT)* (Yang et al., 2012), базирана на комплексном методу гранања и одсецања, и *Multi-Layer Perceptrons (MLP)*, заснована на вештачким неуронским мрежама (*Artificial Neural Networks – ANN*) (Rojas, 1996). У наставку текста је кратак преглед појединих *MVA* метода коришћених у анализи.

5.4.1 Boosted Decision Trees (BDT)

Овом методом врши се селекција анализом већине одлука неколико грана чији су догађаји отежињени на различите начине, а потичу од истог узорка коришћеног за тренинг. Одлуке донете у чворовима, сукцесивно, где се користи једна променљива у одлучивању, врше категоризацију и раздвајање догађаја на сигнал и шум. Тренинг у методи *Decision trees (DT)* представља процес дефинисања критеријума за одсецање у сваком чвору, и током њега се тражи вредност одсецања која даје најбоље раздвајање. Тренинг се најчешће врши над половином случајно одабраних података из целог сета, а раздвајање је завршено када се постигне максимална чистоћа сигнала или када чвор достигне минималан број догађаја. Процес *BDT* се спроводи и до 500 пута, и завршава коначним формирањем сета *DT*. Посебна варијанта ове методе је када се не користи сет података за тренинг, већ се процес заснива на једноставном стохастичком понављању узорковања иницијалних догађаја. Анализа представља примену појединачних *DT* на резултате тестирања, и за сваки догађај на који је сукцесивно примењен сет *DT* у зависности од тога колико је често класификован као сигнал, конструише се највероватнији естиматор било да је сигнал или шум. Његова вредност се тада користи за селекцију, а вредност одсецања дефинише ефикасност и чистоћу сигнала.

5.4.2 Artificial Neural Network Multilayer Perceptron (MLP)

У *TMVA* су укључена три типа неуронских мрежа (*ANN*) која припадају класи *Multilayer Perceptrons (MLP)*: *TMlpANN*, *Clermont-Ferrand ANN (CFMLpANN)* и *ANN (MLP)*, слична првом методу, са убрзаним процесом тренинга (*Perceptron*, 2014). Број неурона у улазном слоју једнак је броју променљивих, док је на излазу само један. Неурон сваког слоја представљају линеарну комбинацију оних из претходног слоја, а активациона функција трансфера може имати вредности 0, 1, или неку вредност између 0 и 1. Функција излазног слоја је обично линеарна, па би *ANN* без скривених слојева одговарале *linear discriminant analysis (Fisher)*, док са једним дају линеарну комбинацију сигмоида.

5.4.3 Support Vector Machine (SVM)

Овај метод се често користи као алгоритам а класификацију и регресију, а основну примену налази у препознавању текста, биоинформатици и препознавању црта лица. Метод се базира на формирању хиперповрши која раздваја векторе сигнала и шума користећи минималну групу свих тренинг вектора (*support vectors – SV*). Максимизирањем маргина између хиперповрши и *SV* добија се позиција хиперповрши. Примена *SVM* алгоритма за потребе класификације своди се на коришћене полиноминалне, Гаусове или сигмоидне кернел функције за дискриминацију у пољу улазних величина.

5.4.4 Multidimensional Probability Density Estimator Range Search Method (PDERS)

Ова метода је генерализација *Probability Density Estimator (PDE)* на *n*-димензионални простор променљивих. Када су познате мултидимензионалне функције густине вероватноће (*PDF*), могуће је доћи до комплетних, оптималних информација. За одређивање најбоље *PDF* за сигнал и шум користе се кернел методи примењени над подацима за тренинг. *PDE* за одређени тест-догађај добија се бројањем нормализованих догађаја сигнала и шума који се налазе у његовом окружењу бинарним гранањем уз отежињавање мултидимензионалном Гаусовом функцијом (*PDERS*, 2014).

5.4.5 k-nearest neighbor (KNN)

Као и код *PDERS* метода, и *KNN* пореди тест догађаје са догађајима добијеним помоћу података за тренинг. *PDERS* методе користе фиксну околину одређену

локалном густини вероватноће, док *KNN* алгоритми траже фиксни број суседних догађаја који онда сами дефинишу околину. Ова метода је добра за одвајање сигнала и шума када је у питању неправилна граница, док за класификацију користи метод гранања.

5.4.6 *Boosted Fisher Discriminant (BoostedFisher)*

Овом методом врши се селекција догађаја у трансформисаном простору променљивих са нултом линеарном корелацијом раздвајањем средњих вредности расподела сигнала и шума. Класификација догађаја који припадају класама сигнала и шума базира се на средњим вредностима улазних променљивих, средњим вредностима сваке класе, као и матрици коваријансе којом су одређени „далеки“ и „блиски“ догађаји и њихова дисперзија. *Fisher*-ов коефицијент тада представља производ вектора раздвајања средњих вредности сигнала и шума и инверзне матрице коваријансе „унутрашње“ класе.

5.4.7 *Function Discriminant Analysis (FDA)*

Заједнички циљ *TMVA* представља одређивање оптималне функције раздвајања у мултиваријативном простору улазних променљивих. *Fisher*-ова дискриминанта проблем решава за линеарни случај, док вештачке неуронске мреже, *SVM* или *BDT* дају нелинеарну апроксимацију са произвољном прецизношћу у случају да је доступан довољан број података за тренинг. *FDA* обезбеђује међурешење за релативно једноставне или само делимично нелинеарне проблеме, веома добро решава линеарне, па може бити коришћена и за преданализу и стицање основне слике о феномену.

5.5 *Функције расподеле и процена потребне редукције емисије извора*

Подаци о концентрацијама загађујућим материјама обично представљају сукцесивно измерене, случајне величине на одређеној локацији, усредњене у једнаким временским периодима. Информације из таквог скупа променљивих могу се организовати различитим статистичким методама у облик погодан за предвиђање, процену сагласности са стандардом квалитета ваздуха и редукције емисије извора. Расподела података измерених концентрација најчешће се пореди са математичким моделима двопараметарских функција густине вероватноће, од којих су у анализама најзаступљеније логнормална (*lognormal*), Вејбулова

(Weibull), псеудо-логнормална (*pseudo-lognormal*) и Пирсонова (*Pearson*) (Mijić et al., 2009).

5.5.1. Функције расподеле

У оквиру ове анализе тестиране су три функције, логнормална (*lognormal*), Вејбулова (*Weibull*) и Пирсонова 5 (*Pearson 5*), а њихов математички облик приказан је једначинама 5.5.1.1-3.

$$f_{P5}(x) = \frac{1}{\beta \Gamma(\alpha)} \frac{e^{-\frac{\beta}{x}}}{\left(\frac{x}{\beta}\right)^{\alpha+1}} \quad 5.38$$

$$f_l(x) = \frac{1}{x\sigma'\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln x - \mu'}{\sigma'}\right)^2} \quad 5.39$$

$$f_W(x) = \frac{\alpha x^{\alpha-1}}{\beta^\alpha} e^{-\left(\frac{x}{\beta}\right)^\alpha} \quad 5.40$$

У наведеним једначинама α , $\sigma' = \sqrt{\ln\left(1 + \left(\frac{\sigma}{\mu}\right)^2\right)}$, β и $\mu' = \ln\left(\frac{\mu^2}{\sqrt{\sigma^2 + \mu^2}}\right)$ представљају одговарајуће параметре функција, x је концентрација загађујуће материје у ваздуху, μ средња вредност, σ^2 варијанса и $\Gamma(\alpha)$ позната Гама (*Gamma*) функција (Mijić et al. 2009).

Параметри одговарајућих функција се израчунавају на основу измерених концентрација, а у случају приказане анализе коришћен је метод максималне веродостојности (*maximum likelihood method - MLM*).

5.5.2 Тестови квалитета функција расподеле

Тестирање која од функција највише одговара измереним подацима вршено је непараметарским тестовима *Kolmogorov-Smirnoff (K-S)* и *Anderson-Darling (A-D)*, и статистичким информационим критеријумима *SIC* (Schwartz 1997), *AIC* (Akaike 1976) и *HQIC* (Hannan и Quinn 1979).

Kolmogorov-Smirnoff статистика дата је у виду следећег записа:

$$D_n = \sup[|F_n(x) - \hat{F}_n(x)|], \quad 5.41$$

где је n - укупан број података, $\hat{F}_n(x)$ теоријска функција расподеле, $F_n(x) = \frac{N_x}{n}$ и N_x - број оних x_i чија је вредност мања од x

Anderson-Darling тест дефинисан је на следећи начин:

$$A_n^2 = n \int_{-\infty}^{+\infty} [F_n(x) - \hat{F}_n(x)]^2 \Psi(x) \hat{f}(x) \quad 5.42$$

са параметрима:

n – укупан број података, $\psi^2 = \frac{1}{\hat{F}(x)[1-\hat{F}(x)]}$, $\hat{f}(x)$ - теоријска функција густине вероватноће, $\hat{F}(x)$ - теоријска кумулативна функција расподеле, $F_n(x) = \frac{N_x}{n}$, где је N_x - број оних x_i чија је вредности мања од x .

Информациони критеријуми представљају напреднији начин тестирања математичких модела функција расподеле, јер узимају у обзир број параметара функције (k) и максималну вредност природног логаритма функције веродостојности (L_{max}).

5.5.3 Процена редукције емисије извора

Редукција емисије из извора загађења, неопходна да би се достигли стандарди квалитета ваздуха, може се проценити на основу ролбек (*rollback*) једначине (*Georgopoulos и Seinfeld 1982*):

$$R = \frac{E\{C\} - E\{C\}_s}{E\{C\} - C_b} \quad 5.43$$

У овој једначини $E\{C\}$ представља средњу вредност измерених концентрација, док је $E\{C\}_s$ средња (очекивана) вредност добијена на основу теоријског модела функције расподеле код које би вероватноћа прекорачивања концентрације од $50 \mu\text{g m}^{-3}$ била 0.09589 (35 пута годишње). Параметар C_b представља концентрацију позадинског нивоа концентрација (*background*). Једначина за потребну редукцију изведена је под претпоставком да нема просторне промене у расподели извора емисије, да су метеоролошки услови стабилни, као и да се разматрају неактивни полутанти.

5.5.4 Анализа екстремних вредности

Поређењем измерених концентрација са математичким моделима, често се у области високих концентрација уочавају значајна неслагања. Овакве девијације уносе велику несигурност у анализу, па се проблем превазилази увођењем функција које посебно описују области високих концентрација. Са тим циљем је у оквиру ове анализе употребљена двопараметарска експоненцијална расподела изведена из теорије екстремних вредности (Метод 1), и асимптотска расподела екстремних вредности (Метод 2) (Lu and Fang, 2003).

Двопараметарска функција расподеле има облик:

$$F_L = 1 - e^{-y_n} \quad y_n = b_m(x_n - \phi) \quad 5.44$$

У једначинама 5.5.5.1 y_n , b_m и ϕ представљају променљиве и параметре функције, а x_n - концентрације изнад унапред одређеног процентног квантила, у случају ове анализе изнад 90-тог процентног квантила.

У Методу 2 коришћене су максималне вредности средњих дневних концентрација током сваког месеца у периоду од 2003. до 2013. године, да би се добила Гумбелова асимптотска расподела тип 1:

$$G_{mn}(x_m) = e^{-e^{-y_m}} \quad y_m = a_m(x_m - u_m) \quad 5.45$$

u_m – представља асимптотску променљиву, а a_m и u_m одговарајуће параметре. За довољно велики број узорака N очекивана вредност функције $G_{mn}(x)$ једнака је вероватноћи да је x r -та вредност из обима N .

Очекивани периоди премашивања критичне вредности концентрације x_c се могу израчунати у складу са описаним методама на основу једначина:

$$R(x_c) = \frac{1}{(1-f)(1-F_L(x_c))} \quad 5.46$$

где је f изабрани процентни квантил (0,9 у овом случају), и

$$R(x_c) = \frac{1}{1-G_{mn}(x_c)} \quad 5.47$$

У оквиру оба метода у анализи екстремних вредности вршено је поређење броја прекорачења и периода понављања критичне концентрације, предвиђених функцијом (оčekиваних) и актуелих вредности.

5.6 Мултифрактална и инверзна мултифрактална анализа

Термин фрактал користи се да би се описала неправилна структура разних природних објеката и феномена. У основи фракталне анализе је чињеница да природа, наизглед врло сложен и комплексан систем, поседује особину само-сличности (*self-similarity*). Колико год сложен био неки облик или понашање система, могу се уочити облици на једној скали који личе на облике на другој скали. Различити природни феномени, структура биолошких система, геофизичке и метеоролошке појаве показују само-слична својства али на различитим скалама, па се у том случају говори о мултифракталима. Мултифрактални параметри којима се описују различите појаве могу се искористити у класификацији објеката и самим тим формирању новог аналитичког приступа. С друге стране, инверзна мултифрактал анализа представља посебан приступ, где се добро дефинисаним параметрима настоји издвојити карактеристика која најбоље описује физичку појаву или процес (*Véhel, 1998; Reljin et al., 2000*).

У циљу уочавања временске варијабилности концентрација загађујућих материја, мултифрактална и инверзна мултифрактална анализа су примењене на сет података масених концентрација PM_{10} (*Stojić et al., 2016*). У анализи је коришћен *Legendre* метод за рачунање спектра који се показао као најефикаснији са грешком од 0,1%, у поређењу са теоријским спектром израчунатим за случај бесконачне временске серије. Инверзна мултифрактална анализа (*Reljin et al., 2000*) коришћена је у одређивању карактеристика расподеле масених концентрација PM_{10} . За карактеристисање мултифрактала користи се груби Холдеров (*Hölder*) експонент α , на основу кога се дефинише функција $f(\alpha)$. У најједноставнијем случају облик ове функције је правилна парабола окренута на доле, при чему промене у њеном облику и дужини говоре о постојању флукуација на нивоу расподеле, у овом случају концентрација загађујућих материја. Холдеров (*Hölder*) експонент α указује и на локалну варијабилност временске серије у неком тренутку у времену, док сама функција представља теоријску расподелу вероватноће експонента. Ширина спектра (*beam width*), као важан параметар у одређивању инверзног

мултифракталног спектра методом хистограма, подешена је на вредности за ред величине мање од дужине временске серије, обезбеђујући на тај начин грешку мању од -60 dB MSE (*Mean Square Error*).

У оквиру дисертације мултифрактална и инверзна мултифрактална анализа примењене су на вишегодишњу базу података масених концентрација PM₁₀ на примеру мерног места *Градски Завод*. За израчунавање мултифракталног спектра коришћен је софтвер *FracLab (INRIA)*.

5.7 Процена штетног утицаја загађујућих материја на здравље

Један од основних разлога за анализу квалитета ваздуха на неком подручју су последице до којих долази услед изложености популације загађеном ваздуху. Поред главних загађујућих материја, у које се убрајају поједини неоргански гасовити оксиди и аеросоли, у ваздуху су присутни и метали у траговима, као и испарљива органска једињења са веома штетним ефектима по здравље. У циљу процене лоших ефеката користе се различите методе за израчунавање канцерогеног и неканцерогеног утицаја, у виду параметара који представљају вероватноћу за оболевање одређеног броја људи на нивоу целе популације.

У оквиру дисертације две методе, *US EPA* и *CalEPA* су примењене за израчунавање канцерогеног и неканцерогеног здравственог ризика услед присуства загађујућих материја у амбијенталном ваздуху. Израчунавања су вршена на основу концентрација пет метала и B[a]P, анализираних у узорцима PM₁₀, са 15 мерних места на територији града Београда у периоду од 2011. до 2015. године. Вредности одговарајућих параметара неопходних за израчунавања преузете су из база *IRIS (US EPA Integrated Risk Information system)*, *RAIS (Risk Assessment Information System)* (*US EPA 2011, 2013*) и *CalEPA (CalEPA chemical toxicity databases)* (*CalEPA 2003, 2008*).

5.7.1 Канцерогени здравствени ризик

Ризик за оболевање од канцерогених болести услед хроничне изложености загађеном ваздуху може се квантификовати у виду вредности *ILCR (incremental lifetime cancer risk)* уколико се користи *US EPA*, или *CR (cancer risk)* у складу са *CalEPA* методом. Оба параметра представљају вероватноћу појединачног оболевања током животног века, као резултат изложености једној канцерогеној

врсти, док се *CCR* (*cumulative cancer risk*) односи на више загађујућих материја или више начина изложености.

Мера изложености дата је у виду параметра *CDI* (*Chronic Daily Intake*):

$$CDI = \frac{C \times IR \times EF \times ED}{BW \times AT}, \quad 5.48$$

где је *C* - концентрација загађујуће материје у ваздуху у ng m^{-3} , *IR* - средња вредност удахнуте количине ваздуха ($20 \text{ m}^3 \text{ дан}^{-1}$), *EF* изложеност загађеном ваздуху (претпоставља се да је 350 дана у години), *ED* трајање изложености загађењу током живота (30 година), *BW* просечна маса човека (70 kg) и *AT* представља просечан животни век (70 година).

Уз познавање канцерогеног потенцијала *SF* (*slope factor*) одређене супстанце, вредности *ILCR* се израчунавају на основу следеће једначине:

$$ILCR = CDI \times SF \times 10^{-6} \quad 5.49$$

Вредност *ILCR* 10^{-6} представља вероватноћу да један од милион људи оболи од канцерогених болести, што је уједно и базни, доњи ниво. Ниво преко 10^{-4} сматра се високим и услед повећаних концентрација загађујуће материје у ваздуху могу се испољити штетни ефекти.

CalEPA метода је коришћена са циљем да се нагласи канцерогени ефекат који загађујуће материје могу имати на популацију различитог старосног доба, са посебним акцентом на осетљиве групе становништва. У оквиру ове методологије параметри као што су количина удахнутог ваздуха, фактор осетљивости с годинама, време проведено у кући или напољу, посебно се разматрају за шест узрасних група становништва (последње тромесечје трудноће, 0-2, 2-9, 2-16, 16-30, 16-70 година). На основу изложености:

$$DI = C \times DBR \times A \times EF \times 10^{-6} \quad 5.50$$

где је *C* концентрација загађујуће материје у ваздуху у $\mu\text{g m}^{-3}$, *DBR* дневна количина удахнутог ваздуха нормирана на телесну масу, *A* инхалациони фактор (вредност 1) и *EF* трајање изложености током године (350 дана),

добила се вредност канцерогеног ризика:

$$CR = DI \times CP \times ASF \times FAH \times \left(\frac{ED}{AT} \right) \quad 5.51$$

У последњој једначини фигуришу и параметри *ASF* фактор осетљивости, *FAH* време проведено у кући и *ED* трајање изложености, а њихове вредности за сваку групу дате су у табели 5.7.1.1.

Табела 5.7.1.1. Вредности параметара коришћених у израчунавању канцерогеног здравственог ризика (*CR*) за различите старосне групе

Параметар	Старосна група					
	последње тримесечје трудноће	0-2 године	2-9 године	2-16 године	16-30 године	16-70 године
<i>DBR [l/kg BW-day]</i>	361	1090	861	745	335	290
<i>ASF</i>	10	10	3	3	1	1
<i>ED [year]</i>	0.25	2	7	14	14	54
<i>FAH [year]</i>	0.85	0.85	0.72	0.72	0.73	0.73

Вредности *CR* посебно се рачунају за сваку групу, и сабирају да би се добила вредност *TCR* (*total cancer risk*) за популацију узраста 9, 30 и 70 година. У случају ове анализе *CCR* се израчунава за најстарију старосну групу, и у том слушају одговара вредности добијеној у складу са *US EPA* методом.

5.7.2 Неканцерогени здравствени ризик

Потенцијални неканцерогени ефекти се у случају обе примењене методе карактеришу вредношћу *HQ* (*hazard quotient*), што за појединачне загађујуће материје у ваздуху представља количник измерене концентрације и концентрације за коју је познато, на основу епидемиолошких студија, да неће изазвати штетне ефекте. Вредности овог коефицијента веће од један указују да је концентрација те врсте изнад прихватљивог нивоа, са могућим штетним утицајем на здравље. Ако се прате ефекти више загађујућих материја, или неколико различитих облика изложености (удисањем, орално или дермално), збир појединачних *HQ* представља се као *HI* (*hazard index*), за који је гранична вредност такође један.

Сва израчунавања рађена су на основу претпоставке да су анализирани метали у траговима и B[a]P 100% биодоступни (*Diaz, 2009*).

6. Резултати анализе квалитета ваздуха

Детаљна анализа квалитета ваздуха на неком подручју захтева низ корака, од препознавања извора емисије, како оних доминантних из непосредног окружења, тако и регионалних са мањим или већим доприносом, преко сагледавања штетних ефеката које загађујуће материје могу имати на здравље становништва, до евентуалне процене редукције и предвиђања нивоа загађења. Увидом у све наведене аспекте стиче се општа слика и стварају предуслови за формирање стратегија и мера заштите како ваздуха, тако и животне средине. У наредним поглављима приказани су резултати анализа спроведених у циљу процене стања квалитета ваздуха на широком подручју града Београда. За анализе су коришћене измерене концентрације великог броја загађујућих материја са различитом временском и просторном резолуцијом, као и вредности основних метеоролошких параметара.

6.1 Анализа утицаја на здравље

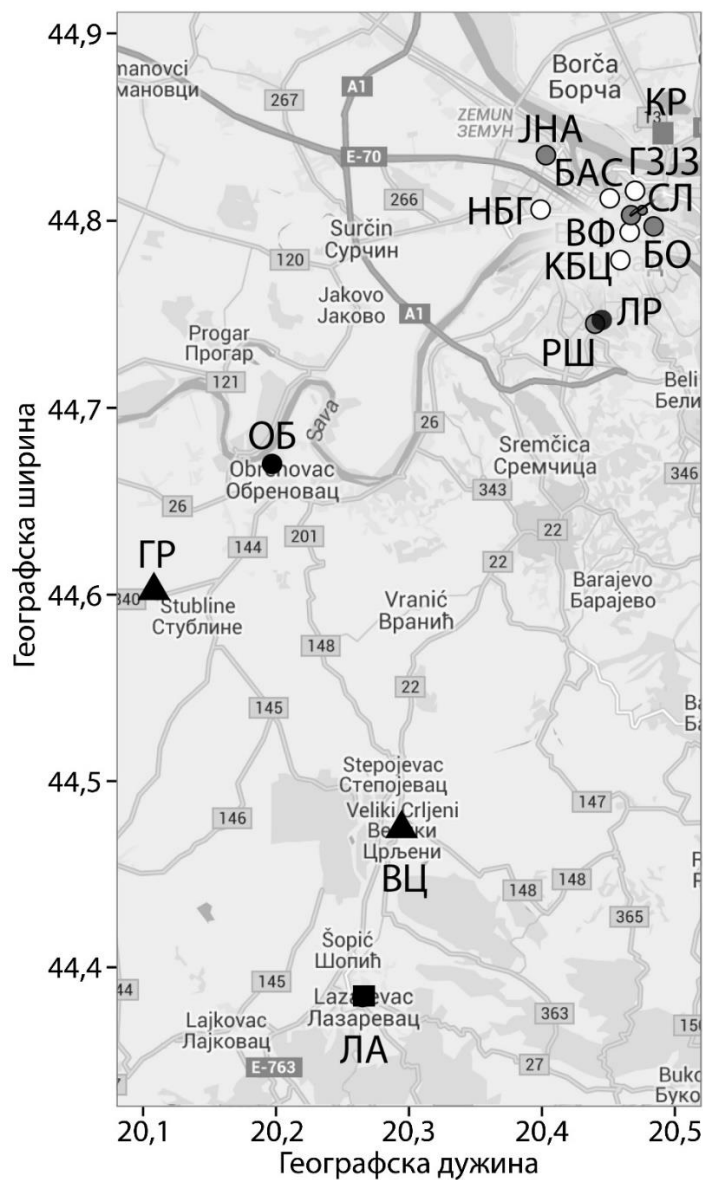
У анализи штетног утицаја загађујућих материја на здравље (*health risk assessment*) коришћена је база података са 15 мерних места на територији града Београда у периоду од 2011. до 2015. године (табела 6.1.1 и слика 6.1.1).

У табели А-1 (Прилог А) приказани су основни статистички параметри масених концентрација и састава PM_{10} за период од 2011. до 2015. године. Средње вредности масених концентрација PM_{10} на свим мерним местима кретале су се у интервалу од 36,31 до 62,34 $\mu g\ m^{-3}$. Најниже вредности бележе се у субурбаним и руралним областима, док су највише концентрације измерене у непосредном окружењу индустријских постројења и интензивног саобраћаја. На овим мерним местима, сваке године током анализираног периода, средње годишње концентрације су биле изнад прописане граничне вредност од 40 $\mu g\ m^{-3}$ (табела А-2).

Табела 6.1.1. Основне информације о 15 мерних места на територији града Београда: положај, тип станице и доминантни облик изложености становништва (ПКВ, 2016)

Мерно место	Скраћеница	Географска ширина	Географска дужина	Класификација	Изложеност
<i>Градски завод</i>	<i>ГЗЗ</i>	44,816	20,470	Урбана	Саобраћај
<i>Трг Славија</i>	<i>СЛ</i>	44,803	20,467	Урбана	Саобраћај и грејање
<i>Бојанска</i>	<i>БО</i>	44,797	20,484	Урбана	Саобраћај и грејање
<i>Београдска аутобуска станица</i>	<i>БАС</i>	44,812	20,451	Урбана	Саобраћај
<i>Ветеринарски факултет</i>	<i>ВФ</i>	44,794	20,466	Урбана	Саобраћај
<i>КБЦ Дедиње</i>	<i>КБЦ</i>	44,779	20,459	Урбана	Саобраћај
<i>Нови Београд</i>	<i>НБГ</i>	44,806	20,399	Урбана	Саобраћај
<i>Трг ЈНА Земун</i>	<i>ЈНА</i>	44,835	20,403	Урбана	Саобраћај и грејање
<i>Раковица школа</i>	<i>РШ</i>	44,745	20,440	Урбана	Саобраћај, грејање и индустрија
<i>Ливница у Раковици</i>	<i>ЛР</i>	44,747	20,445	Урбана	Индустрија
<i>Обреновац</i>	<i>ОБ</i>	44,670	20,197	Урбана	Индустрија
<i>Крњача</i>	<i>КР</i>	44,847	20,491	Субурбана	Саобраћај и грејање
<i>Лазаревац</i>	<i>ЛА</i>	44,384	20,265	Субурбана	Индустрија
<i>Грабовац</i>	<i>ГР</i>	44,603	20,103	Рурална	Индустрија
<i>Велики Црљени</i>	<i>ВЦ</i>	44,467	20,305	Рурална	Индустрија

На свим локацијама бележи се изразита сезонска зависност концентрација, са знатно вишим вредностима током хладнијег дела године. Ова појава се најбоље уочава на сликама које приказују функције густине расподеле измерених концентрација током сваке сезоне (слике од Б-1 до Б-15, Прилог Б). Зимску сезону углавном карактерише бимодални облик расподеле и знатно више средње вредности концентрација, што указује на постојање додатних јаких извора загађења у овом периоду.

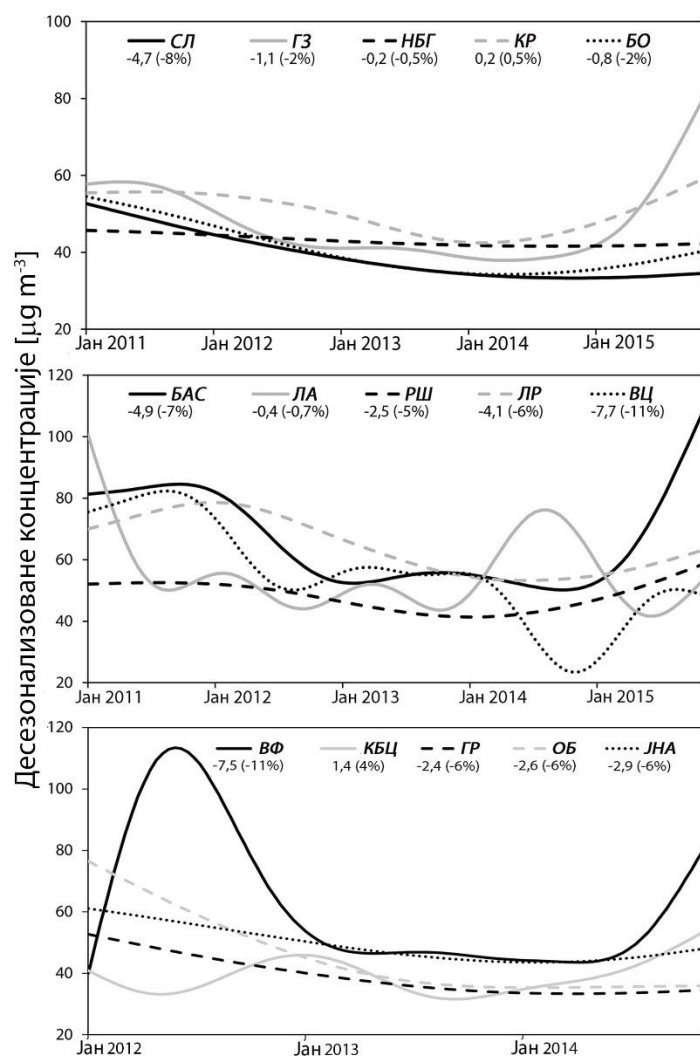


Слика 6.1.1. Положај 15 мерних места на територији града Београда на којима је вршена процена штетног утицаја загађења на здравље (круг - урбана, квадрат - субурбана, троугао - рурална средина; бела боја - утицај саобраћаја, сива - саобраћаја и ложење, црна - индустријски извори)

Уз интензивирање антропогених извора загађења као што су грејање и саобраћај, специфични временски услови такође утичу на повећање концентрација током јесени и зиме (Rost et al., 2009).

Резултати тренд анализе (слика 6.1.2) указују на значајно смањење концентрација у испитиваној области током протеклог периода, са највећом стопом опадања од

11% (око $7 \mu\text{g m}^{-3}$ током мерног периода) на мерним местима *Велики Црљени* и *Факултет ветеринарске медицине*.



Слика 6.1.2. Тренд анализа средњих дневних вредности масених концентрација PM_{10} са стопом промене за период од 2011. до 2015. године на 15 мерних места у Београду

Уколико би се тренд смањења концентрација на ове две локације наставио и у наредном периоду, значајна редукције допринела би достизању прописаних стандарда квалитета ваздуха, који су иначе на овим мерним местима нарушени. С друге стране, највећи пораст за протекле три године бележи се на мерном месту *КБЦ* ($1,4 \mu\text{g m}^{-3}$ током мерног периода), где би у случају да се овакав тренд настави, прекорачење граничних вредности у најскоријем периоду било неизбежно.

У табели 6.1.2 приказане су концентрације метала у PM_{10} узорцима забележене у периоду од 2002. до 2015. године у европским и светским градовима ради поређења са концентрацијама мереним у Београду (*Pongpiachan и Iijima, 2016.; Yadav et al., 2016.*).

Табела 6.1.2. Концентрације метала [$ng\ m^{-3}$] у узорцима PM_{10} забележене у периоду од 2002. до 2015. године у европским и светским градовима (*Pongpiachan и Iijima, 2016.*)

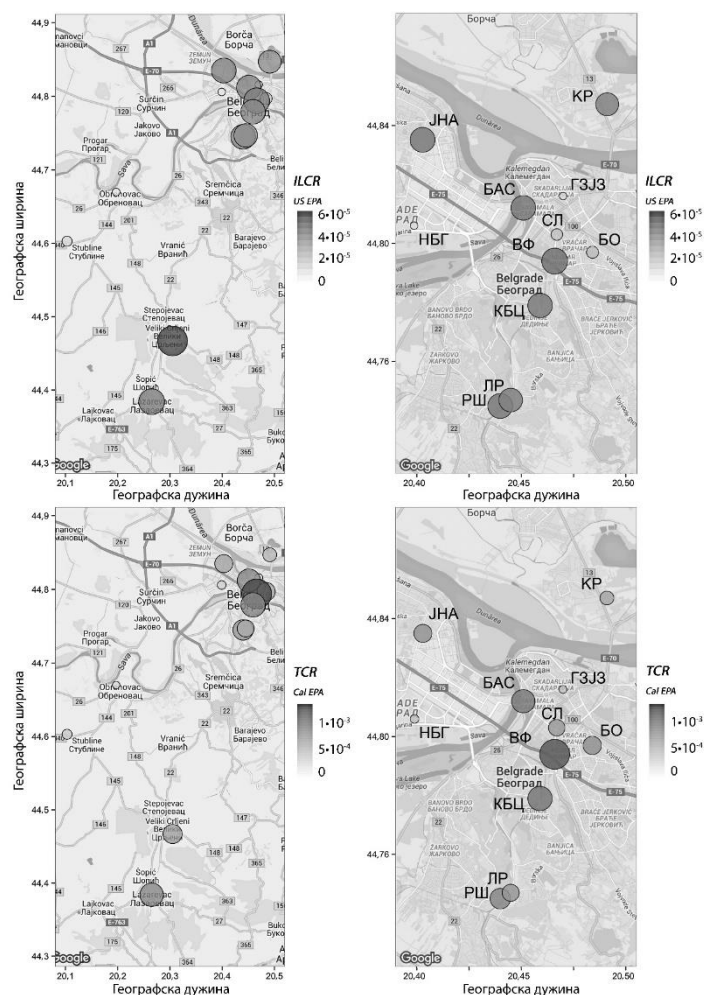
Мерно место	As	Cd	Cr	Mn	Ni	Pb
Банкок (Тајланд)	6,12	4,16	5,73	35,30	6,46	53,50
Сарагоса (Шпанија)			7,70	24,70	0,83	18,70
Сеул (Јужна Кореја)		4,60	14,10	86,00	16,60	110,00
Баошан (Кина)		3,00	56,00	189,00	32,00	137,00
Шангај (Кина)		2,00	22,00	92,00	11,00	71,00
Бонсусесо (Бразил)		0,54	24,10	37,70	3,56	18,80
Ботафого (Бразил)		0,10	0,48	12,40	0,35	2,05
Палермо (Италија)	1,80		3,10	6,60	4,60	9,80
Ди Бласи (Италија)	1,40		9,30	18,00	8,00	17,00
Оденсе (Данска)	1,20	0,60	4,40	19,80	2,70	15,70
Танге (Данска)	0,90	0,30	0,50	5,40	4,20	7,60
Стокхолм (Шведска)	0,88	0,11	2,30	5,50	2,30	3,40
Њу Делхи (Индија)		6,00	7,00	46,00	25,00	26,00

Концентрације Mn, Ni, Cd, Cr и Pb на локацијама у Београду су углавном ниже или приближне вредностима измереним у другим европским градовима, док се за As бележе знатно више концентрације. Средње концентрације As у испитиваној области су изнад прописане доње граничне вредности ($2,4\ ng\ m^{-3}$) (*Directive 2004/107/EC*), док је на два мерна места (*ЛА* - $19,18\ ng\ m^{-3}$ и *ВЦ* - $12,41\ ng\ m^{-3}$) прекорачена и циљна вредност од $6\ ng\ m^{-3}$ прописана Уредбом о условима за мониторинг и захтевима квалитета ваздуха (*Уредба, 2010.*). У доминантне антропогене изворе арсена углавном се убрајају саобраћај, употреба пестицида, процеси сагоревања угља и различите индустријске активности, као што су топионице метала и рудници угља (*NAEI, 2015*). Познато је да се арсен у угљу налази у облику органских и неорганских једињења, и високо је испарљив у процесима сагоревања (*WHO, 2001*). Максималне концентрације које се бележе у

Лазаревицу и Великим Црљенима последица су емисије из постројења термоелектране „Колубара“ и великог рудника угља у близини ових мерних места. На свим мерним местима, облик функције густине вероватноће концентрација As указује на постојање интензивнијих извора током сезоне грејања (слике Б-1 - Б-15, Прилог Б). Ово је посебно изражено на локацијама где је ложење чврстих горива доминантан начин грејања током зиме, што указује на главне изворе овог метала у урбаном подручју. Резултати тренд анализе концентрација метала на свим анализираним мерним местима приказани на сликама В-1 - В-15, Прилог В показују да је највећа стопа раста концентрација As у руралним областима, док је највеће смањење у урбаном окружењу, вероватно као последица увођења даљинског система грејања у поједине делове града.

На слици 6.1.3 приказани су процењени кумулативни канцерогени, а на слици 6.1.4 неканцерогени здравствени ризици на свих 15 мерних места у Београду. Израчунатим вредностима за кумулативни канцерогени ризик (*CCR*) арсен значајно доприноси, са највишим вредностима *ILCR* (више од 10^{-5}) у областима близу копова угља и термоелектране (табела Г-1, Прилог Г). Такође, у овим областима постоји и ризик од токсичних, неканцерогених штетних ефеката по здравље који је описан индексом *HQ* (1,23).

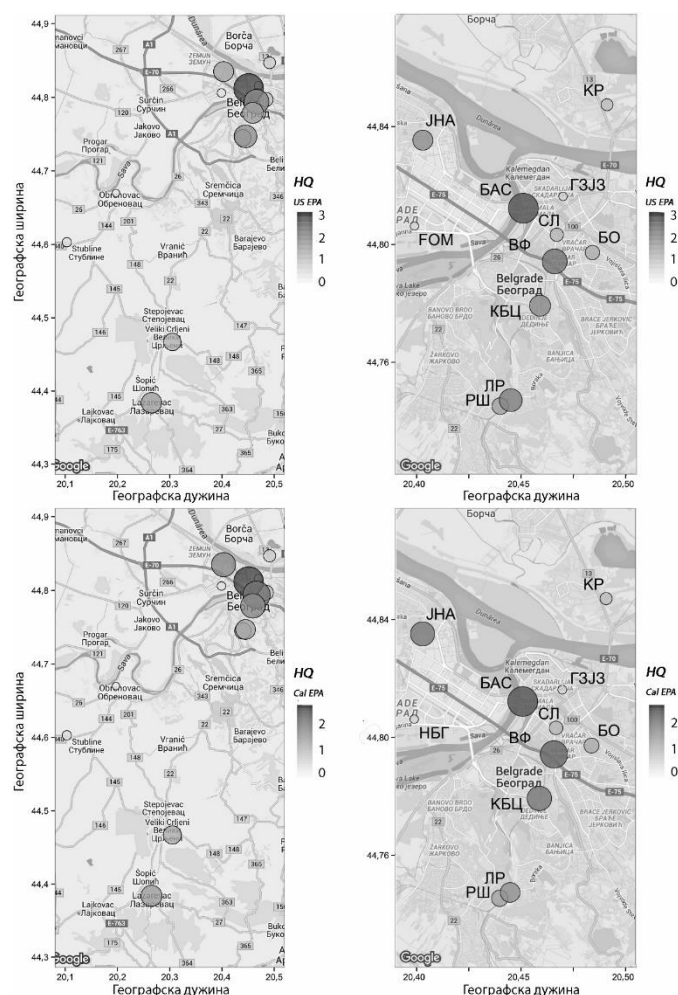
Концентрације хрома, усредњене током анализираног периода биле су у интервалу од 7,05 до 24,65 ng m^{-3} , са највишим вредностима у областима интензивног саобраћаја. Током године максималне концентрације у PM_{10} узорцима бележе се током пролећа и лета (слике Б-1 - Б-15, Прилог Б), што може бити последица одсуства падавина и повећане ресуспензије прашине. Међутим, мултимодална функција густине расподеле указује на утицај више извора различитог типа и интензитета. Резултати тренд анализе (слике В-1 - В-15, Прилог В) на сваком мерном месту указују на значајан пораст концентрација хрома у протеклом периоду, са највишом стопом раста у Лазаревицу (9,26 ng m^{-3} током мерног периода).



Слика 6.1.3. Канцерогени здравствени ризик израчунат коришћењем *USEPA* (горе) и *CalEPA* модела (доле) на 15 мерних места у Београду за период од 2011. до 2015. године

Канцерогени ризик по здравље израчунат је на основу два метода. За хром, на основу *US EPA* метода процењена вредност *ILCR* је у интервалу од $4,97 \cdot 10^{-6}$ до $1,74 \cdot 10^{-5}$, док су вредности *CR*, добијене применом *CalEPA* метода значајно више и процењени ризик највећи је за најосетљивији део становништва (децу узраста до две године). Оксидационо стање хрома у анализираним PM_{10} узорцима у највећој мери одређује његову токсичност. У амбијенталном ваздуху најзаступљенији су Cr (III) и Cr (VI), при чему антропогени извори као што су употреба растварача у хемијској индустрији и просеци сагоревања фосилних горива, представљају извор шестовалентног хрома, који је високо канцероген, док је у природи најзаступљенији тровалентни хром, као нетоксични, градивни елемент. У оквиру

ове анализе, информације о оксидационом стању хрома нису биле доступне, па се у таквим случајевима претпоставља да је Cr (VI) једна седмина укупно измерених концентрација (Mancuso, 1997). Студија овог аутора представља основу за одређивање канцерогеног потенцијала једињења хрома, а *CalEPA* интерпретација, у циљу боље заштите здравља, претпоставља значајно више вредности овог фактора, што је пресудно у израчунавању процењеног ризика (табела Г-1, Прилог Г). Имајући у виду тренд пораста концентрација хрома, процена је да ће у наредне две године, на сваком мерном месту у испитиваној области, доћи до прекорачења горњег нивоа здравственог ризика (10^{-4}) на основу оба метода коришћена у овој анализи.



Слика 6.1.4. Неканцерогени здравствени ризик израчунат коришћењем *USEPA* (горе) и *CalEPA* модела (доле) на 15 мерних места у Београду за период од 2011. до 2015. године

На четири мерна места (*БАС*, *ВФ*, *КБЦ* и *ЈНА*) која су под утицајем емисије из саобраћаја, концентрације Ni прекорачују прописану граничну вредност (20 ng m^{-3}). Сви облици нафте и бензина, као и адитиви који су у саставу бензина, садрже значајне количине Ni , а у издувним гасовима се појављује и услед трења унутар мотора (*Menzie, 2009*). На мерном месту *ВФ*, у непосредној близини аутопута, бележи се тренд пораста концентрација ($2,66 \text{ ng m}^{-3}$ током мерног периода), што указује и на повећање интензитета саобраћаја. Међутим, највећа стопа раста Ni је на мерним местима *КР* и *РШ*, која су у насељеним деловима града удаљеним од ужег градског језгра. Изглед функција расподеле густине вероватноће и позитиван тренд раста на овим местима може бити последица појаве нових извора, различитог интензитета у околини. На локацијама *БАС* и *ЈНА* изражени тренд смањења концентрација Ni , уколико се настави у наредном периоду, довео би до усклађивања мерених вредности са прописаном регулативом.

Највише концентрације Mn бележе се на локацијама у близини централне аутобуске станице (*БАС*) ($68,22 \text{ ng m}^{-3}$), и недалеко од ливнице у насељу Раковица (*ЛР*) ($65,19 \text{ ng m}^{-3}$), где је и тренд пораста концентрација највећи (293%). Средње вредности више су током топлијег дела године, док облик функције густине вероватноће наводи на закључак да је у Београду свако од мерних места под утицајем више различитих извора. На мерном месту *ЛР* забележене су највише су концентрације олова у целој испитиваној области ($89,41 \text{ ng m}^{-3}$) са трендом раста 9% током мерног периода. На осталим локацијама концентрације су знатно ниже и значајно испод прописане граничне вредности (500 ng m^{-3}). Канцерогени утицај Ni , Cd и Pb на здравље, чак и при највишим концентрацијама током зиме није значајан, али су токсични, неканцерогени ризици за Mn и Ni изражени на местима са интензивним саобраћајем (слика 6.1.4).

У целој анализираној области концентрације бензо(а)пирена су знатно изнад граничне вредности од 1 ng m^{-3} . Према *Air quality in Europe — 2015 report (AQE, 2015)* главни извори бензо(а)пирена су процеси непотпуног сагоревања различитих врста фосилних горива, од којих су најзначајнији саобраћај, сагоревање угља у великим индустријским постројењима и ложење чврстих горива. Највише концентрације ($13,88 \text{ ng m}^{-3}$) и годишња стопа раста (42%) бележе се у близини термоелектране „Колубара“ на мерном месту *ЛА*. На овом мерном месту

канцерогени ризик по здравље је највиши, и израчунат у складу са *USEPA* методом износи $1,19 \cdot 10^{-5}$, док се *CalEPA* методом добија вредност изнад горњег прихватљивог нивоа ($8,98 \cdot 10^{-4}$). На осталим мерним местима концентрације су у опсегу од 1,67 до 6,26 ng m⁻³, а значајнији тренд смањења уочава се у централним градским областима где се гасе индивидуална постројења уз прелазак на даљински систем грејања. Најизразитија сезонска зависност концентрација бензо(а)пирена на свим мерним местима најбоље се уочава на основу функције густине вероватноће, при чему су средње концентрације током јесени и зиме чак десет пута више од средњих годишњих. Имајући у виду велике сезонске разлике, може се закључити да би канцерогени ризик током пролећа и лета на свим мерним местима био значајно нижи и у прихватљивим границама. Све наведено говори у прилог чињеници да сагоревање чврстих горива у домаћинствима и индустрији представља један од доминантних извора овог једињења на подручју града Београда.

6.2 Анализа извора емисије загађујућих материја

Коришћењем рецепторског модела *Unmix* на појединим мерним местима (*ГЗЈЗ*, *НБГ*, *ЈНА*, *ОБ*, *ГР* и *ВЦ*) анализиран је допринос различитих извора емисије измереним концентрацијама PM_{10} на основу њиховог елементног састава. Сетови података коришћених у анализи обухватали су средње дневне концентрације As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb, B[a]P, Cl⁻, Ca²⁺, K⁺, Na, NH₄⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻, OC, EC, чађи и неорганских гасних оксида NO, NO₂, NO_x, SO₂, CO и O₃, које су приказане у табели 6.2.1. У табелама 6.2.2 - 6.2.7 дати су профили појединих извора са њиховим доприносима у измереним концентрацијама PM_{10} на анализираним мерним местима.

Табела 6.2.1. Средње вредности концентрација PM_{10} , SO_2 , NO_x , NO_2 , NO , CO , O_3 , OC , EC , NO_3^- , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Cl^- и чађи [$\mu g\ m^{-3}$], и As , Cd , Cr , Mn , Pb и $B[a]P$ [$ng\ m^{-3}$] на шест мерних места у Београду од 2011. до 2015. године

Анализиране врсте	Мерно место					
	Градски завод	Нови Београд	Земун	Обреновац	Грабовац	Велики Црљени
PM_{10}	49,84	46,75	48,06	37,26	49,33	57,39
As	2,06	2,05	4,48	2,93	4,01	13,33
Cd	0,18	0,19	0,49	0,12	0,15	0,23
Cr	7,44	8,85	15,26	7,08	6,48	16,03
Mn	5,92	6,50	13,14	3,63	3,17	10,17
Ni	4,33	3,82	25,19	2,09	2,04	6,21
Pb	8,23	9,10	18,89	4,87	5,73	10,67
$B[a]P$	2,68	3,12	2,42	2,49	2,51	3,39
NO_3^-	11,23				11,08	8,48
SO_4^{2-}	14,43				23,31	14,41
NH_4^+	5,58				7,94	4,31
Na^+					2,64	
Cl^-					2,64	
Ca^{2+}					10,49	
K^+	1,05					
Чађ			20,00		16,17	
OC	12,56	11,09		9,81	16,04	
EC	3,46	2,63		1,59	1,86	
NO	72,80	25,71				
NO_2	67,17	46,35	48,75	18,97		
NO_x	130,29	63,37				
CO	0,93					
SO_2	18,71	38,43	7,88	11,16		
O_3		48,14				

На мерном месту *Градски завод* (табела 6.2.2) први профил са релативним доприносом 46% у узорку PM_{10} се може окарактерисати као сагоревање чврстих фосилних горива и биомасе. У овом профилу доминантан је удео $B[a]P$ (84%) и As (72%), а значајно су заступљени Cd , SO_2 , NO , NO_3^- и K^+ . У урбаном окружењу главни извор $B[a]P$ је сагоревање чврстих горива (AQE, 2015; Khalil and Rasmussen, 2003), док се As углавном повезује са горењем угља и дрвета третираног средствима на бази једињења арсена (DEFRA, 2002). Други профил се може повезати са емисијом из саобраћаја и у укупном узорку се појављује са уделом од 32%. У овом

профилу највећи је удео Ni (69%) и гасова NO (60%), CO (55%) и SO₂ (55%). На основу удела NH₄⁺ (71%), SO₄²⁻ (65%) и NO₃⁻ (35%) јона, као и OC (43%), трећи профил се може повезати са секундарним аеросолима чији је допринос укупним концентрацијама PM₁₀ 22%. Раније студије указују на појаву формирања NH₄NO₃ и (NH₄)₂SO₄ у фотохемијским реакцијама у присуству гасовитих полутаната као прекурсора (*Almeida et al.*, 2005), а на овом мерном месту ове реакције су додатно стимулисане смањеном дисперзијом у улици кањонског типа.

Табела 6.2.2. Састав и средњи допринос профила реконструисаних помоћу модела UNMIX [%] на мерном месту *Градски завод*

Анализирана врста	Извор		
	Сагоревање фосилних горива и биомасе	Саобраћај	Секундарни аеросоли
PM ₁₀	41	37	23
As	72	18	10
Cd	84	16	0
Ni	26	69	5
Pb	58	33	9
B[a]P	84	0	16
NO ₃ ⁻	45	20	35
SO ₄ ²⁻	10	26	65
NH ₄ ⁺	29	0	71
K ⁺	55	26	18
OC	25	32	43
NO	40	60	0
CO	39	55	6
SO ₂	42	55	2
Средњи допринос	46	32	22

На локацији *Нови Београд* (табела 6.2.3) први профил са релативним доприносом 39% у узорку PM₁₀, и највећим уделом азотових оксида NO (82%) и NO_x (81%), може се повезати са утицајем саобраћаја као врло значајног извора загађења у околини овог мерног места. У овом профилу уз неорганске гасне оксиде заступљени су As (49%), EC (47%), Ni (35%) и Mn (31%) који се појављују у издувним гасовима дизел аутомобила (*Schauer*, 2006) и као продукти трошења кочионих система и гума возила (*Johansson et al.*, 2009).

Табела 6.2.3. Састав и средњи допринос профила реконструисаних помоћу модела UNMIX [%] на мерном месту *Нови Београд*

Анализирана врста	Извор		
	Саобраћај	Сагоревање фосилних горива	Локалне привредне активности
PM ₁₀	24	45	30
As	49	46	5
Cd	5	70	25
Mn	31	17	52
Ni	35	25	41
Pb	19	50	31
B[a]P	23	77	0
OC	41	49	10
EC	47	15	38
NO ₂	36	22	42
NO _x	81	19	0
NO	82	18	0
Средњи допринос	39	38	23

Други профил са највећим уделом B[a]P (77%), Cd (70%) и As (46%), и релативним учешћем у узорку PM₁₀ са 38% указује на други важан извор загађења у околини, сагоревање фосилних горива. У оквиру овог профила укључене су различите врсте горива која се користе у великим градским топланама (мазут и природни гас у различитом односу), али и угаљ и дрва која се користе у индивидуалним грејним јединицама. Трећи профил са најмањим уделом (23%) може се приписати локалним привредним активностима у области грађевинарства (оближња градилишта) и индустрије. У овом профилу доминирају Mn (52%), Ni (41%) и Pb (31%), који у ваздух доспевају ресуспензијом прашине, али могу бити и продукт индустрије метала и сагоревања чврстог отпада (*Расуна, 1984*).

На мерном месту *Земун* (табела 6.2.4), први профил карактерише значајан допринос Pb (86%), Cd (71%), Cr (69%) и Mn (68%), који у урбану средину доспевају као продукти индустрије метала, челика, складиштења електронске опреме, батерија на бази кадмијума и пластике, али и спаљивања чврстог отпада (*Расуна, 1984*). Из тог разлога, овај профил, са значајним релативним доприносом у узорку PM₁₀ (43%), може се приписати локалним изворима у виду малих привредних активности.

Табела 6.2.4. Састав и средњи допринос профила реконструисаних помоћу модела *UNMIX* [%] на мерном месту *Земун*

Анализирана врста	Извор			
	Локалне привредне активности	Сагоревање фосилних горива и биомасе	Саобраћај и ресуспензија честица са путева	
PM ₁₀		34	31	35
As		30	70	0
Cd		71	29	0
Cr		69	0	31
Mn		68	0	32
Ni		3	2	95
Pb		86	14	0
B[a]P		0	96	4
SO ₂		27	18	55
Средњи допринос		43	29	28

На основу удела B[a]P (96%) и As (70%), други профила са учешћем од 29% у укупном узорку, карактерише процесе сагоревања фосилних горива и биомасе као и на већини других локација. У трећем профилу препознаје се утицај извора из саобраћаја, било да су у питању продукти издувних гасова или ресуспензије честица са асфалта. Његов удео у укупном узорку је 28%, а профилем доминирају Ni (95%), SO₂ (55%), Mn (32%) и Cr (31%).

У *Обреновицу* (табела 6.2.5) у укупном узорку PM₁₀ највећи је удео првог профила (40%), који се на основу састава кога чине, B[a]P (92%), As (87%), OC (52%) и EC (41%), може повезати са процесима сагоревања чврстих фосилних горива (угља у термоелектрани). Други профил карактерише значајан удео неорганских оксида SO₂ и NO₂ (оба по 60%), Cd (71%) и Pb (59%), па се као такав везује за остале индустријске активности и саобраћај. Трећи профил измереним концентрацијама доприноси са 29% и услед значајног удела Ni (83%), Cr (75%) и EC (36%) може се описати као ресуспензија честица различитог порекла (прашина, пепео).

Табела 6.2.5. Састав и средњи допринос профила реконструисаних помоћу модела *UNMIX* [%] на мерном месту *Обреновац*

Анализирана врста	Извор		
	Сагоревање биомасе	Локалне индустријске активности уз ресуспензију пепела	Саобраћај и ресуспензија честица са путева
PM ₁₀	50	23	28
As	87	13	0
Cd	22	71	6
Cr	12	13	75
Ni	17	0	83
Pb	25	59	16
B[a]P	92	0	8
OC	52	21	27
EC	41	23	36
NO ₂	28	60	12
SO ₂	10	60	31
Средњи допринос	40	31	29

На станици *Грабовац* (табела 6.2.6) од три профила реконструисана помоћу модела *UNMIX* највећи средњи допринос укупном узорку PM₁₀ (42%) има профил идентификован као ресуспензија пепела са оближњег пепелишта термоелектране „Никола Тесла Б“. У оквиру профила доминирају јони NH₄⁺ (88%), SO₄²⁻ (65%), NO₃⁻ (50%), али и елементи који остају у пепелу као продукти сагоревања угља, Cd (66%), Pb (58%) и As (37%) (*Porovic и Djordjevic, 2015.*). Доминантан удео B[a]P (86%) и As (63%) у трећем профилу повезује га са процесима сагоревања дрва и угља, и његов допринос је 18%. Други профил са доприносом од 40% може се идентификовати као низ пољопривредних активности у околини мерног места. Допринос EC (81%), Ni (78%) и Pb (42%) потиче највероватније од коришћења пољопривредних машина са дизелом као погонским горивом, док се чађ и јони у овом профилу појављују као продукти ресуспензије честичне прашине.

Табела 6.2.6. Састав и средњи допринос профила реконструисаних помоћу модела UNMIX [%] на мерном месту Грабовац

Анализирана врста	Извор		
	Ресуспензија пепела	Пољопривредне активности у руралној средини	Сагоревање фосилних горива и биомасе
PM ₁₀	55	33	12
As	37	0	63
Cd	66	34	0
Ni	12	78	10
Pb	58	42	0
B[a]P	0	14	86
NO ₃ ⁻	50	19	31
SO ₄ ²⁻	65	35	0
NH ₄ ⁺	88	12	0
OC	25	64	10
EC	19	81	0
Чађ	25	70	5
Средњи допринос	42	40	18

На мерном месту Велики Црљени (табела 6.2.7) први профил са доприносом од 39% одговара сагоревању фосилних горива и биомасе, и у њему се са највећим доприносом појављују B[a]P (92%), As (89%) и Cd (40%). Другим профилем обухваћене су све остале индустријске активности у околини овог мерног места, било да се ради о утицају транспорта или самом ископавању угља у руднику „Колубара“. Употреба машина и возила са дизел моторима препознаје се кроз значајне доприносе Mn (81%), Ni (83%) и Cr (76%), а у укупном узорку овај профил учествује са 35%. Према највећем уделу јона NO₃⁻ (72%), NH₄⁺ (65%) и SO₄²⁻ (45%), може се рећи да на овој локацији у близини рудника угља и термоелектране „Колубара А“, трећи профил (26%) по саставу одговара ресуспензији прашине и пепела.

6.2.7. Састав и средњи допринос профила реконструисаних помоћу модела *UNMIX* [%] на мерном месту *Велики Црљени*

Анализирана врста	Извор		
	Сагоревање фосилних горива и биомасе	Локалне индустријске активности	Ресуспензија прашине и пепела
PM ₁₀	39	20	40
As	89	0	11
Cd	40	39	22
Cr	24	76	0
Mn	13	81	6
Ni	17	83	0
Pb	34	43	23
B[a]P	92	8	0
NO ₃ ⁻	24	4	72
SO ₄ ²⁻	22	34	45
NH ₄ ⁺	35	0	65
Средњи допринос	39	35	26

6.3 Резултати анализе динамике и просторне расподеле извора емисије атмосферских аеросола

У циљу разумевања динамике измерених концентрација загађујућих материја важно је утврдити сложене везе са метеоролошким параметрима и проценити утицај главних извора емисије како на микро, тако и на регионалној скали. Сезонске варијације и глобални тренд пружају општу слику о стању квалитета ваздуха у некој области, али да би се пратили утицаји променљивих антропогених извора емисије, детаљнија анализа подразумева познавање дневних варијација. С друге стране, обједињена анализа метеоролошких параметара и измерених концентрација даје информације о просторној расподели утицајних извора, како из непосредног окружења тако и из удаљених области.

6.3.1 Динамика измерених концентрација атмосферских аеросола

За анализу динамике и просторне расподеле могућих извора атмосферских аеросола у близини мерних места, коришћене су сатне вредности масених концентрација PM₁₀, PM_{2,5} и метеоролошких параметара са седам станица за аутоматски мониторинг Градског завода за јавно здравље на подручју града Београда (слика 6.2.1.1).



Слика 6.3.1.1. Положај мерних места на подручју града Београда коришћених за анализу динамике и просторне расподеле могућих извора атмосферских аеросола

Основни статистички параметри сатних вредности концентрација атмосферских аеросола различите фракције приказани су у табели 6.3.1.1.

Највише вредности концентрација током целог периода забележене су на мерним местима *Обреновац* ($63,31 \mu\text{g m}^{-3}$), *Градски завод* ($58,13 \mu\text{g m}^{-3}$) и *Велики Црљени* ($57,17 \mu\text{g m}^{-3}$), а најнижа $41,96 \mu\text{g m}^{-3}$ у руралној области репрезентованој мерним местом *Грабовац*. Средња годишња гранична вредност је прекорачена на већини мерних места, док је број прекорачења дневних граничних вредности значајно изнад дозвољених 35 пута годишње (табела 6.3.1.2). У циљу истицања различитих карактеристика сваког мерног места, тј. области у којој се налази, посебно је анализирана ситуација на свакој од одабраних локација.

Табела 6.3.1.1. Основни статистички параметри концентрација PM_{10} и $PM_{2.5}$ [$\mu g m^{-3}$] на седам мерних места у Београду у различитим периодима од 2011. до 2015. године

Мерно место	Врста честица	Број података	Средња вредност	Станд. Дев.	Медијана	Мин.	Макс.	95-ти проц. квантил	10-ти проц. квантил
<i>Градски завод</i>	PM_{10}	28940	58.13	53.87	42.20	4.00	452.90	161.10	14.90
<i>Нови Београд</i>	PM_{10}	28201	52.00	44.27	39.21	4.00	443.02	138.06	15.20
<i>Земун</i>	PM_{10}	7679	47.11	52.55	30.10	4.01	445.60	151.13	10.21
<i>Обреновац</i>	PM_{10}	23383	63.31	66.89	38.40	4.00	448.20	207.53	11.21
<i>Овча</i>	PM_{10}	14996	48.20	40.63	36.25	4.19	442.36	124.33	15.68
	$PM_{2.5}$	14996	38.66	36.25	27.20	4.01	411.40	108.73	9.65
<i>Грабоваци</i>	PM_{10}	20299	41.96	34.40	32.20	4.00	450.46	108.00	12.60
	$PM_{2.5}$	2917	32.15	26.13	25.85	4.01	341.40	78.95	9.55
<i>Велики Црљени</i>	PM_{10}	6299	57.17	39.11	46.00	5.00	400.00	133.00	20.00
<i>Црљени</i>	$PM_{2.5}$	6299	46.87	35.77	36.18	4.12	367.81	117.99	13.69

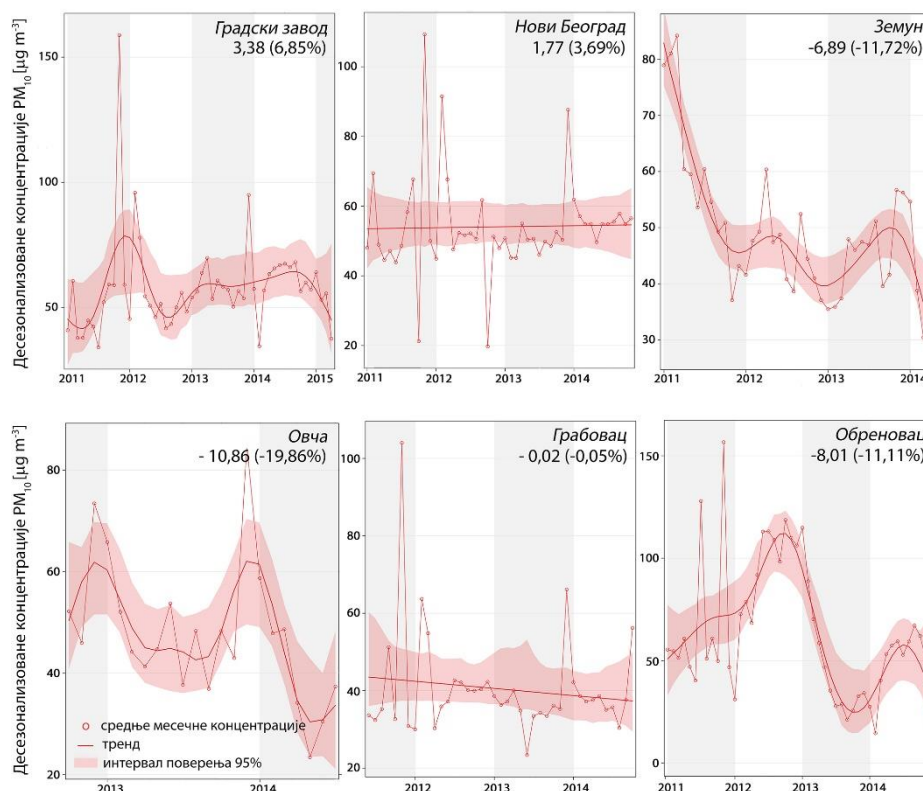
На мерном месту *Градски завод*, током периода 2011 - 2015. година средње годишње концентрације кретале су се у интервалу од 55,56 до 68,77 $\mu g m^{-3}$. Број дана са премашеном дневном граничном вредношћу био је од 50 до чак 155 годишње. Тренд анализа указује на пораст PM_{10} концентрација од 6,85 % током анализираних периода (слика 6.3.1.2).

Из ранијих анализа (*Perišić et al., 2015*) познато је да период пре 2011. године на овом мерном месту карактерише краткорочно смањење концентрација, као последица интензивне реконструкције саобраћајница у граду, измештање камионског саобраћаја и укидања преко 1000 индивидуалних постројења за грејање. Међутим, од 2011. године бележи се значајан пораст концентрација који је с једне стране узрокован реактивирањем старих, а с друге стране појавом нових извора емисије у виду пораста броја возила у урбаном језгру и употребе застарелих технологија.

Табела 6.3.1.2. Средње годишње вредности концентрација PM_{10} и $PM_{2.5}$ [$\mu g m^{-3}$], и број прекорачења прописане дневне граничне вредности на седам мерних места у Београду од 2011. до 2015. године

Мерно место	Фракција	2011		2012		2013		2014		2015	
		Средња вредност	Бр. прек.	Средња вредност	Бр. прек.	Средња вредност	Бр. прек.	Средња вредност	Бр. прек.	Средња вредност	Бр. прек.
Градски											
завод	PM ₁₀	57,74	136	55,56	142	56,50	155	63,51	76	68,77	50
Нови											
Београд	PM ₁₀	53,27	120	53,71	122	50,49	114	49,94	100		
Земун	PM ₁₀	58,98	36	45,73	31			38,29	26		
Обреновац	PM ₁₀	62,30	147	95,34	214	49,47	88	37,70	31		
Овча	PM ₁₀			57,47	42	50,35	138	40,34	47		
	PM _{2,5}			51,22		39,50		31,54			
Грабовац	PM ₁₀	47,92	55	46,75	68	38,44	74	36,91	27		
	PM _{2,5}							32,15			
Велики	PM ₁₀					59,95	70	53,94	63		
Црљени	PM _{2,5}					47,64		45,98			

На другој урбаној локацији *Нови Београд*, такође се бележе високе вредности средњих годишњих концентрација. У периоду од 2011. до 2014. године оне су се кретале у интервалу од 49,94 до 53,71 $\mu g m^{-3}$, док је број дана током којих је прекорачена средња дневна гранична вредност био од 100 до 122 дана. Четворогодишњи тренд PM_{10} концентрација са врло благим порастом (1,77%), показатељ је постојања константних и интензивних извора емисије на овом мерном месту. На мерном месту *Земун* средње годишње вредности више су од прописаних, али је број дана са средњом концентрацијом изнад 50 $\mu g m^{-3}$ најмањи у односу на сва мерна места, и од 2012. године у оквиру прописаних граница. И на основу тренд анализе уочава се значајно смањење концентрација од 11,72% током анализираног периода, што се евентуално може повезати са редукцијом локалних привредних активности. На станици *Обреновац* средње годишње концентрације налазе се у широком интервалу од 37,70 $\mu g m^{-3}$ до 95,34 $\mu g m^{-3}$, што је уједно и највиша вредност забележена на свим мерним местима. Високе концентрације у Обреновцу забележене су 2011. и 2012. године, да би у наредном периоду дошло до значајног смањења, што потврђује и тренд анализа са негативном стопом од 11,11% током мерног периода.

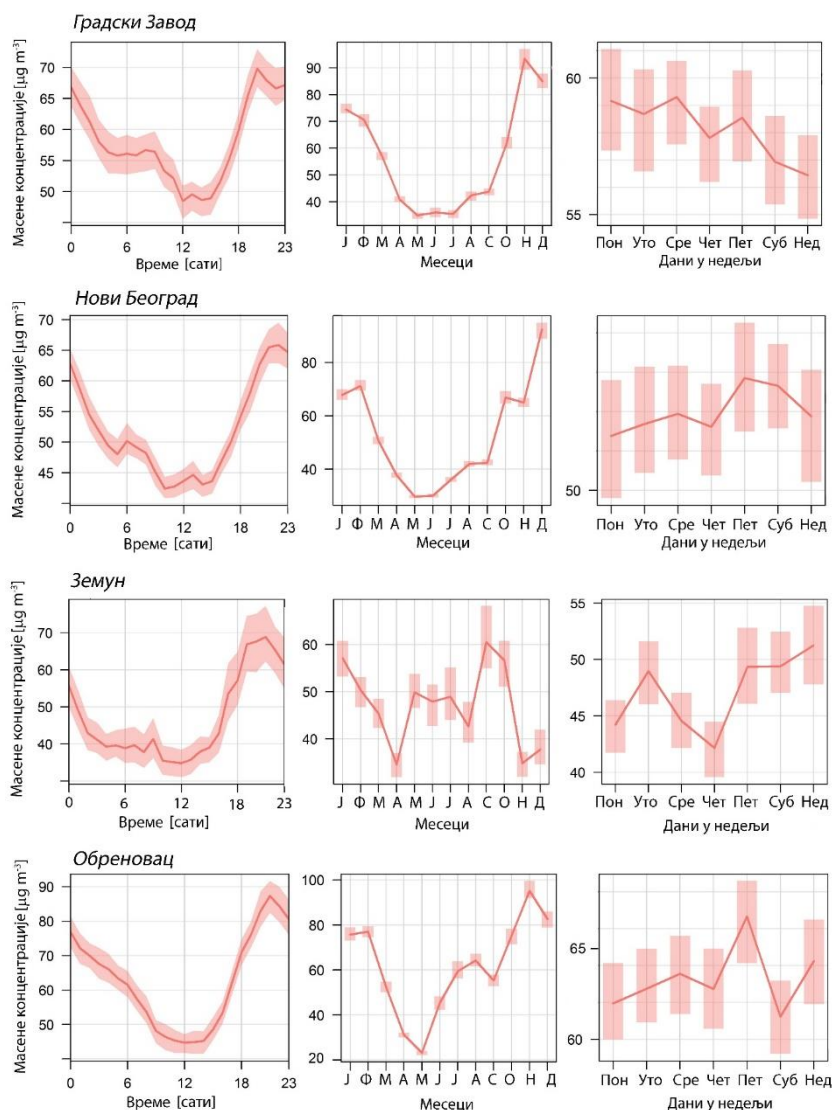


Слика 6.3.1.2. Тренд анализа масених концентрација PM_{10} са процењеном стопом промене током анализираниог периода на шест мерних места у Београду

У периоду од 2010. до 2013. године, на индустријским постројењима термоелектрана „Никола Тесла А“ и „Никола Тесла Б“ у Обреновцу и околини, примењена су савремена технолошка решења за контролу емисије честица, транспорт и депоновање пепела, што се на основу анализираних концентрација у великој мери одразило на редукацију PM_{10} вредности. Током пролећа 2014. године, у Обреновцу су услед елементарних непогода које су изазване великим поплавама, све привредне активности биле у великој мери редуковане, што је додатно допринело смањењу загађења ваздуха. У руралној средини, на локацији *Овча*, у периоду од 2012. до 2014. године масене концентрације PM_{10} бележе изразити опадајући тренд са стопом 19,86%. На такав тренд указују и средње годишње концентрације које се крећу у интервалу $57,47 - 40,34 \mu g m^{-3}$, и 2014. године долазе на ниво прописане граничне вредности. Међутим, за ситнију фракцију $PM_{2,5}$ на овом мерном месту бележе се значајна прекорачења, приликом којих се уредбом прописана средња годишња гранична вредност од $25 \mu g m^{-3}$ премашује од 26 до 105%. Просечни удео масених концентрација честица дијаметра мањег од $2,5 \mu m$ у

PM₁₀, на овом мерном месту је 78%, са значајним повећањем током хладнијег дела године (на 94%), што указује на велики утицај антропогених извора сагоревања фосилних горива током хладнијег дела године (*Jungang et al., 2015.*). На станици *Грабовац* у периоду од 2011. до 2014. године, концентрације PM₁₀ премашују прописану средњу годишњу вредност прве две године, а друге две године су испод 40 µg m⁻³, док с друге стране PM_{2,5} мерене само током 2014. године, значајно прелазе граничну вредност. Мање средње годишње вредности и стагнација у тренду (0,05%), претпоставља се да су последица технолошких иновација на оближњем пепелишту термоелектране „Никола Тесла Б“ и реконструкције филтера термоелектрана „Никола Тесла А“ и „Никола Тесла Б“. Разлог за изостанак значајније редукције (која се уочава на мерном месту *Обреновац*), може бити положај станице у руралној средини, са присутним сталним изворима у виду ресуспензије честица услед пољопривредних активности и ложења чврстих горива током целе године. На мерном месту *Велики Црљени* током 2013. и 2014. године средње годишње вредности PM₁₀ су изнад прописаних граничних (59,95 µg m⁻³ и 53,94 µg m⁻³), а број дана концентрацијама изнад 50 µg m⁻³ је 70, односно 63. Средње годишње вредности PM_{2,5} су значајно више од граничних, док је њихов удео у PM₁₀ фракцији преко 80% на овом мерном месту.

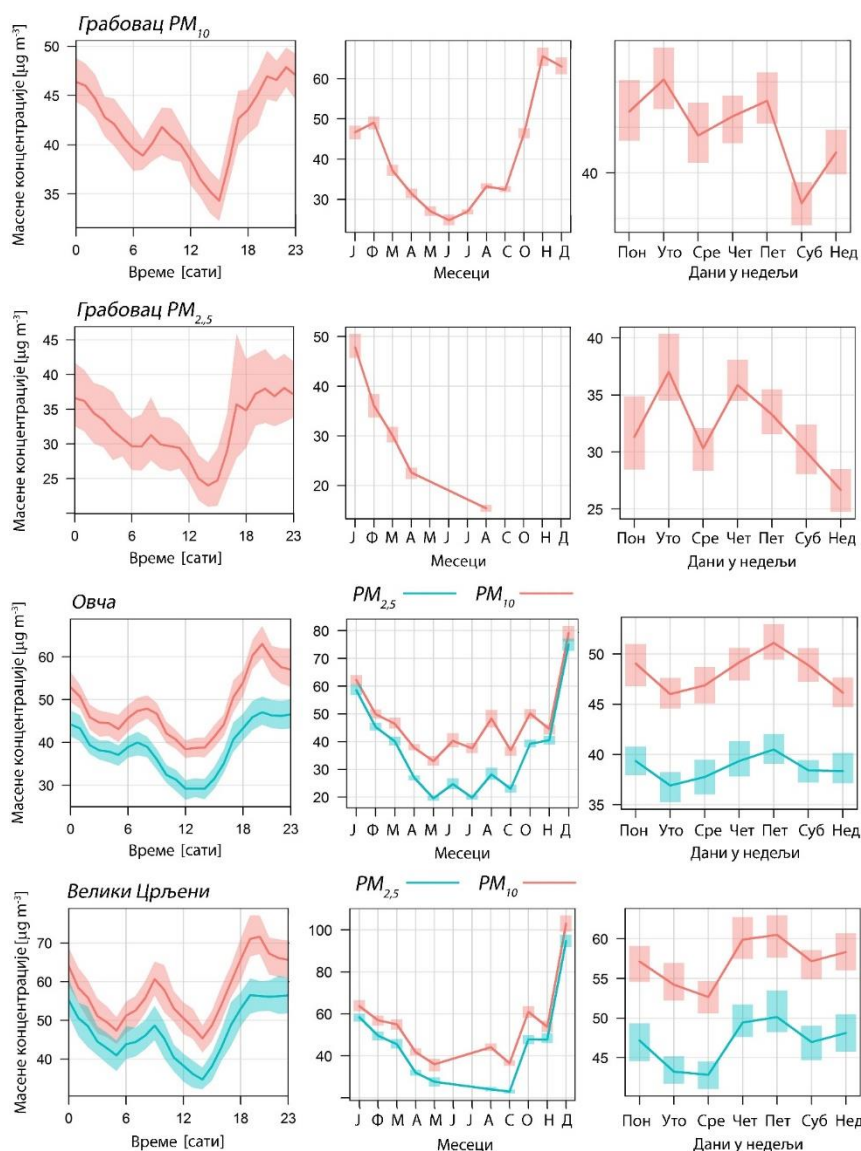
Максималне концентрације на свим мерним местима бележе се током зиме и јесени са средњим вредностима 65,97 µg m⁻³, односно 55,87 µg m⁻³. На урбаним локацијама *Градски завод* и *Нови Београд* повећане концентрације последица су емисије из топлана, мањих постројења за грејање и из различитих видова транспорта и саобраћаја, док је на локацијама *Обреновац* и *Велики Црљени* највећи допринос загађењу из индустријских постројења.



Слика 6.3.1.3. Дневне, месечне и недељне варијације масених концентрација PM_{10} на мерним местима у урбаном окружењу током анализираниог периода

С друге стране, мала висина граничног слоја мешања ($ПГС$) и мала брзина ветра у хладнијем периоду године на свим локацијама доприносе смањењу вертикалног транспорта и дисперзије загађења, а самим тим и повећања концентрација честица. У складу са тим, највише средње месечне вредности на скоро свим мерним местима су током јануара и новембра, док се најниже бележе у мају и јуну (слике 6.3.1.3 и 6.3.1.4). Ниже концентracије у пролеће и лето ($42,46 \mu g m^{-3}$ и $42,10 \mu g m^{-3}$) последица су смањења интензитета локалних извора емисије, веће висине $ПГС$ и карактеристичних северозападних ветрова ($C/C3$), који дувају у целој регији и доводе до значајне дисперзије загађења. Већа количина падавина у топлијем делу

године такође утиче на редукцији честичног загађења путем мокре депозиције и смањења ресуспензије (Bartpradimos et al., 2011).



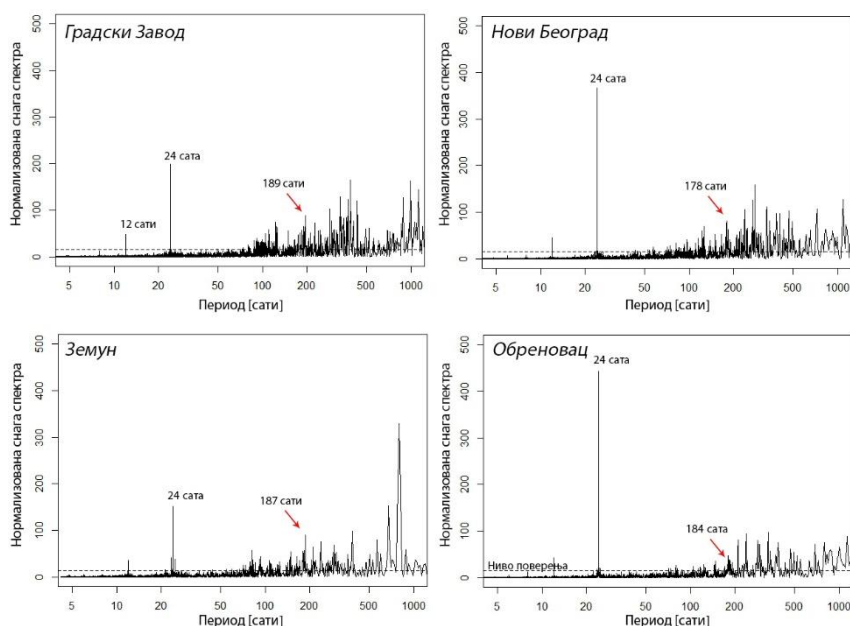
Слика 6.3.1.4. Дневне, месечне и недељне варијације масених концентрација PM_{10} и $PM_{2.5}$ на мерним местима у руралном окружењу током анализираниог периода

На мерном месту *Земун*, масене концентрације одступају од описаног обрасца, и највише средње месечне вредности током периода од 2011. до 2014. године бележе се у септембру и октобру, док су најниже у априлу и новембру. У околини овог мерног места постоји низ мањих индустријских производних постројења са металопрерађивачким делатностима, а и низ дивљих депонија металног отпада и смећа, које се повремено спаљује. Наведени локални извори загађења имају

променљиву динамику, при чему се током појединих месеци на овом мерном месту бележе изразито високе концентрације PM_{10} у трајању од више дана. У септембру 2011. године и октобру 2012. године забележени су вишедневни периоди током којих су вредности концентрација сваког сата биле изнад $100 \mu g m^{-3}$. Показује се да овакве акцидентне ситуације могу у великој мери утицати на општу слику квалитета ваздуха на некој локацији.

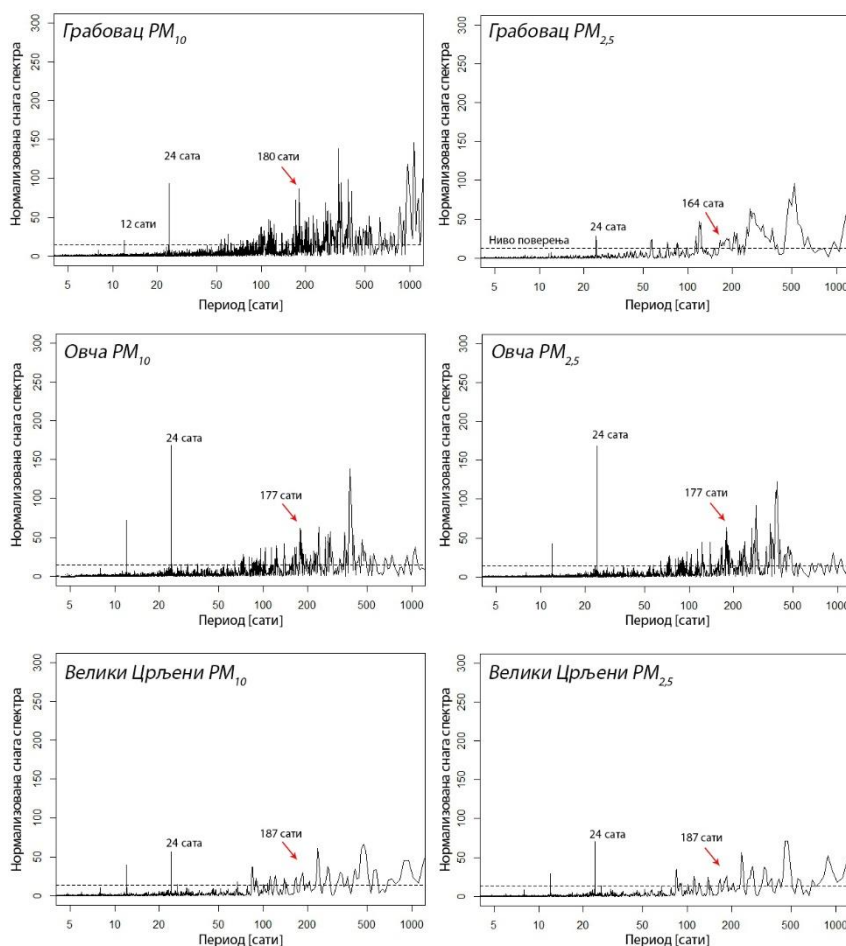
На већини локација масене концентрације током викенда ниже су у односу на радне дане (слике 6.3.1.3 и 6.3.1.4), што је показатељ варијација и значајног доприноса антропогених извора емисије. Викенд ефекат је мање изражен на мерним местима која су под утицајем индустријских извора загађења (*Обреновац, Велики Црљени и Земун*) чији се интензитет не мења током недеље. Изузетак се уочава и на локацији *Нови Београд*, где су повећане концентрације током викенда највероватније последица интензивирања саобраћаја у околини мерног места, услед близине великог тржног центра. Такође, недељне варијације су мање и током зимског периода, јер је током грејне сезоне у антропогеним изворима емисије најзначајнији удео ложења. Слика 6.3.1.4 приказује и дневне варијације измерених концентрација на свим локацијама. Врло сличан облик расподеле током дана на свим мерним местима последица је промена висине *ПГС*. Ниже преподневне вредности прати пораст концентрација у послеподневним сатима који траје до поноћи, а затим, услед смањења извора емисије долази до смањења концентрација током ноћи и то путем различитих процеса дисперзије и депозиције. На местима *Градски завод* и *Нови Београд* као последица јутарњег саобраћајног шпица уочавају се пикови у периоду од 6:00 до 9:00 сати, при чему је шири пик на станици *Градски завод* последица смањене дисперзије у улици кањонског типа. На локацијама *Овча* и *Грабовац* јутарњи пораст концентрација почиње касније у односу на урбане локације и траје дуже, што се може повезати са активностима становништва у руралним областима. У *Великим Црљенима* интензивирање производње у оближњим коповим угља, која се у највећој мери обавља током дана, огледа се у порасту концентрација PM_{10} и $PM_{2,5}$ преко 50% у периоду од 6:00 до 9:00 сати.

Периодичност сатних концентрација PM_{10} на свим мерним местима додатно је испитивана помоћу спектралне анализе *Lomb-Scargle* методом (слика 6.3.1.5 и 6.3.1.6).



Слика 6.3.1.5. *Lomb-Scargle* периодограм средњих сатних масених концентрација PM_{10} на четири мерна места у Београду за период од 2011. до 2015. године

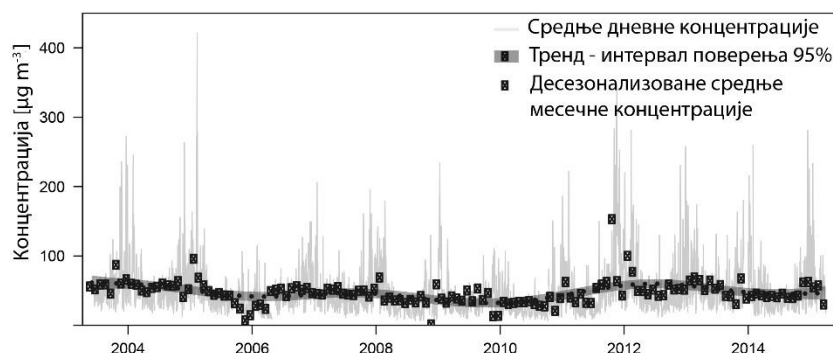
На свим сликама се уочавају јасни и оштри пикови различите нормализоване снаге спектра који одговарају периодима од 12, односно 24 сата. Дневне периодичности мерених концентрација последица је динамике *ПГС*, и промене у интензитету извора емисије током дана и ноћи. Недељна периодичност на овим дијаграмима манифестује се пиковима у интервалу од 144 до 192 сата, тј. од шест до осам дана. На мерним местима *Градски завод* и *Земун* уочава се периодичност PM_{10} концентрација на 7,8, на *Новом Београду* 7,4 дана, док је у *Обреновцу* врло слабо изражен пик на 7,6 дана. У руралним областима, на мерним местима *Грабовац* и *Овча*, PM_{10} концентрације имају недељну периодичност на 7,8 и 7,4 дана, док је у *Великим Црљенима* она врло слабо изражена. Седмодневни циклуси измерених концентрација добијени су на већини локација, при чему су најмање изражени на мерним местима под утицајем загађења из индустријских постројења. Од антропогених извора загађења чији се интензитет мења током недеље, саобраћај је један од најутуцајнијих, па се отуда и викенд ефекат боље уочава у урбаном градском подручју.



Слика 6.3.1.6. *Lomb-Scargle* периодограм средњих сатних масених концентрација PM_{10} и $PM_{2.5}$ на три мерна места у Београду за период од 2011. до 2014. године

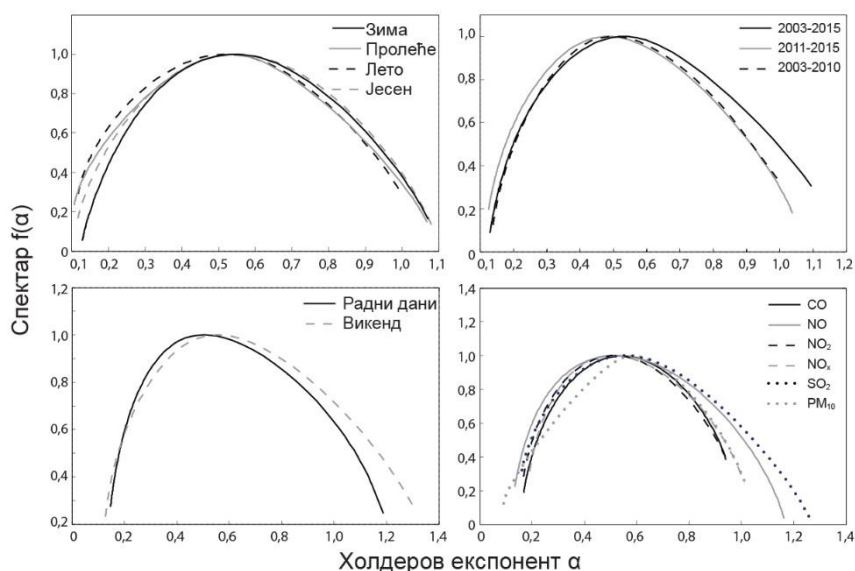
6.3.2 Мултифрактална и инверзна мултифрактална анализа

У оквиру дисертације динамика масених концентрација атмосферских аеросола PM_{10} испитивана је коришћењем техника мултифракталне и инверзне мултифракталне анализе. Варијабилност концентрација анализирана је на подацима измереним на мерном месту *Градски завод* у периоду од 2003. до 2015. године. Временска серија коришћених података приказана је на слици 6.2.2.1, где се могу уочити у претходном поглављу размотрене разлике у тренду током дугог низа година. Очигледан је тренд опадања концентрација до 2011. године, након чега долази до наглог пораста.



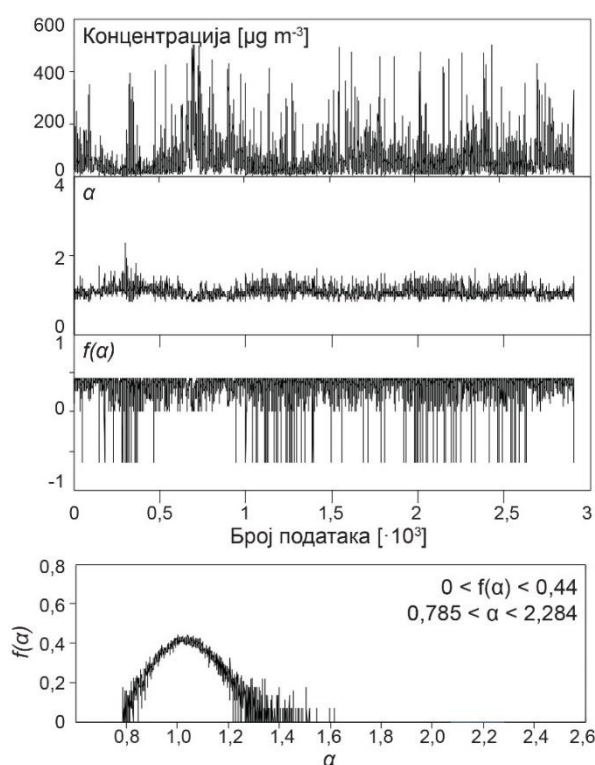
Слика 6.3.2.1. Временска серија масених концентрација PM_{10} [$\mu g m^{-3}$] у периоду од 2003. до 2015. године на мерном месту *Градски завод*

Мултифрактални спектар периода пре и после 1. јануара 2011. године приказан је на слици 6.3.2.2 (горе, десно). Шири параболоа у каснијем периоду указује на већу варијабилност концентрација, и потврђује на овом мерном месту утицај већег броја различитих извора у виду пораста саобраћаја у урбаном језгру, употребе застарелих технологија и недовољних инвестиција у постројења за грејање и индустријски сектор након 2010. године.



Слика 6.3.2.2. Мултифрактални спектар масених концентрација PM_{10} ; варијације током различитих периода (горе, десно), током различитих сезона (горе, лево), радних дана и викендом (доле, лево) у периоду 2003-2015. година и за све мерене загађујуће материје у периоду 2011-2015. година (доле, десно)

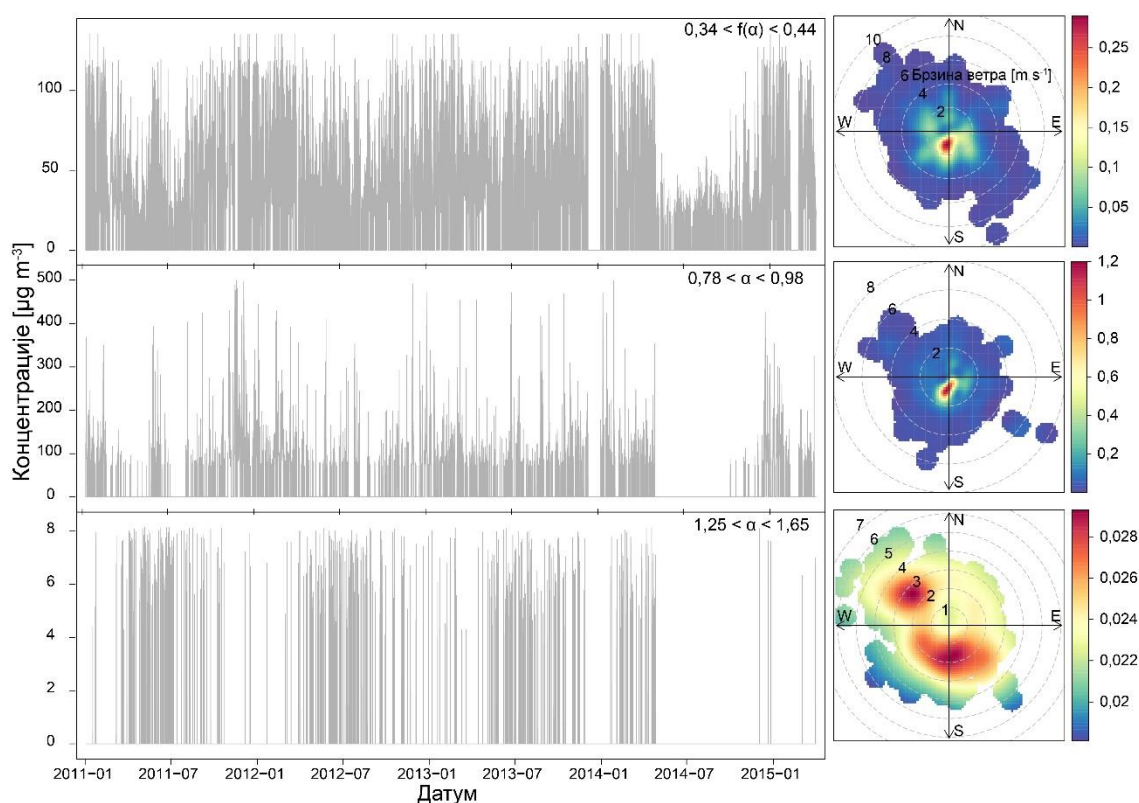
Мултифракталном анализом примењеном на поједине сезоне добијају се слични спектри за јесен и зиму, односно пролеће и лето, што говори да је интензитет и расподела извора угрубо карактеристика топлијег и хладнијег дела године (слика 6.3.2.2 горе, лево). Током целог периода средње концентрације PM_{10} током викенда ниже су у просеку 5,2% у односу на радне дане, што је показатељ варијација и значајног доприноса антропогених извора емисије. На слици 6.3.2.2. доле, лево може се уочити разлика у облику и позицији параболе, где насупрот радним данима, викенд карактеришу ниже концентрације у ширем опсегу вредности (последица одсуства интензивних извора).



Слика 6.3.2.3. Инверзни мултифрактални спектар масених концентрација PM_{10} у периоду 2011-2015. година

Према инверзној мултифракталној анализи (слика 6.3.2.3), значајан део (75,7%) сатних вредности концентрација PM_{10} одговара $f(\alpha)$ вредностима у интервалу од 0,34 до 0,44, који одговарају области око максимума добијеног спектра (слика 6.3.2.4). Одговарајући догађаји су у вези са емисијом из извора у близини мерног места, па је ово још један од начина да се истакне доминантан утицај локалних загађивача ваздуха у урбаном окружењу. Најниже и највише вредности $f(\alpha)$

(0,78-0,98 и 1,25-1,65) одговарају сингуларитетима, тј. догађајима који су у супротности са онима који су се десили непосредно пре и после њих. Као што се и очекује у овом случају, сингуларитети одговарају високим вредностима концентрација које се бележе током зиме (48%) и јесени (26,1%) при веома малим брзинама ветра. Такође, сингуларитети се могу повезати и са веома ниским вредностима концентрација током топлијег дела године или током ветровитих дана када јаки удари Кошаве (изнад 2 m s^{-1}) доприносе дисперзији загађења у овој области.

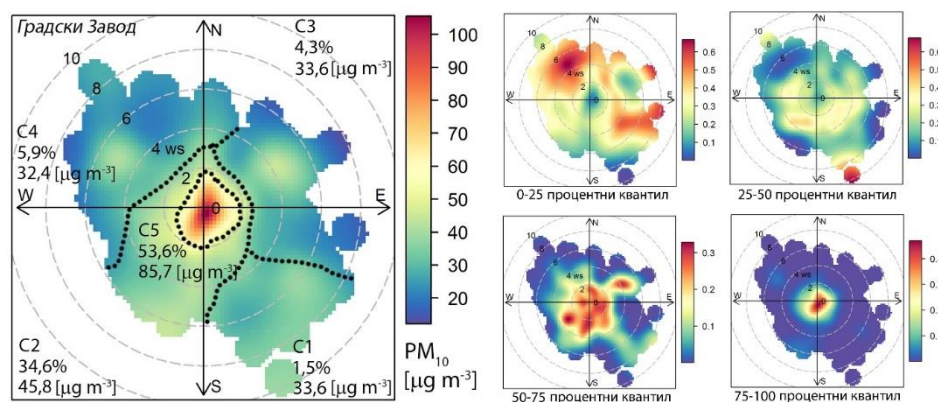


Слика 6.3.2.4. Сингуларитети добијени инверзном мултифракталном анализом (лево) и учестаност одговарајућих догађаја (десно); најфреквентнијих (горе), највиших (у средини), и најнижих концентрација [$\mu\text{g m}^{-3}$] (доле)

6.3.3 Зависности концентрација од правца и брзине ветра и расподела извора у близини мерних места

На одабраним мерним местима анализа зависности концентрација од правца и брзине ветра показала је доминантан утицај локалних извора емисије из непосредног окружења. На сликама 6.3.3.1 - 6.3.3.7 приказани су резултати поларне кластер, као и *CBPF* анализе за четири интервала концентрација (0-25, 25-50, 50-75

и 75-100 процентног квантила) на свих седам мерних места. Кластер анализа указује да је допринос локалних извора на свим локацијама већи од 50%, док се функцијом *CBPF* у различитим интервалима концентрација може сагледати и утицај извора слабијег интензитета.

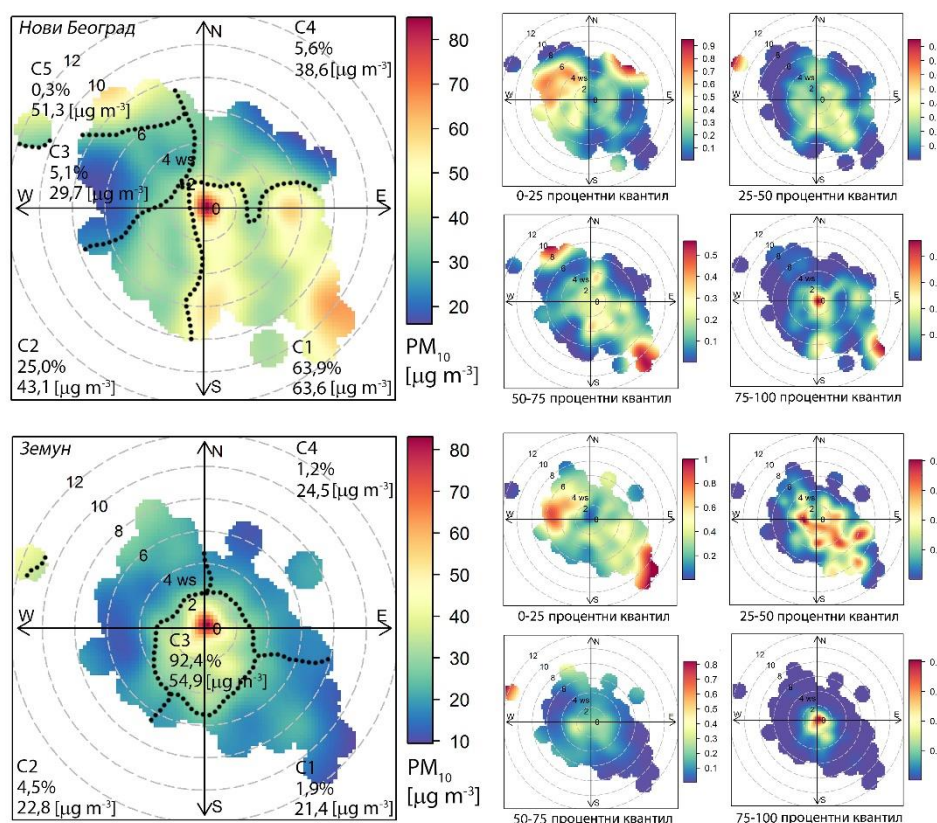


Слика 6.3.3.1. Зависност масених концентрација PM_{10} од правца и брзине ветра ($ws [m s^{-1}]$) и поларна кластер анализа (лево), и анализа у четири опсега процентних квантила функцијом условне вероватноће (*CBPF*) (десно); мерно место *Градски завод* од 2011. до 2015. године

На локацији *Градски завод*, са слике 6.3.3.1 уочава се да је највећи допринос извора у непосредној близини мерног места (53,6%). С друге стране, када се погледају резултати анализе у различитим интервалима концентрације, између 50 и 75 процентног квантила, примећује се допринос и нешто удаљенијих извора. Утицај из североисточних области, може се повезати са положајем „Луке Београд“ и индустријске зоне града, док се допринос извора из јужних делова града може идентификовати карактеристичном саобраћајном гужвом.

Анализа података са станице *Нови Београд* даје мало другачију расподелу извора (слика 6.3.3.2 - горе), јер уз строго локалне кластеру са највећим доприносом придружени су и извори југоисточно од мерног места, где се налази највећа градска топлана и два велика моста преко Саве, „Газела“ и „Мост на Ади“. Резултати *CBPF* такође указују на постојање ових извора и то у интервалу концентрација преко 50 процентног квантила при већим вредностима брзине ветра. Топлана има димњаке

који су високи, тачкасти извори емисије честица, а познато је да је допринос из извора овог типа већи при већим брзинама ветра (*Dahmani, 2011*).

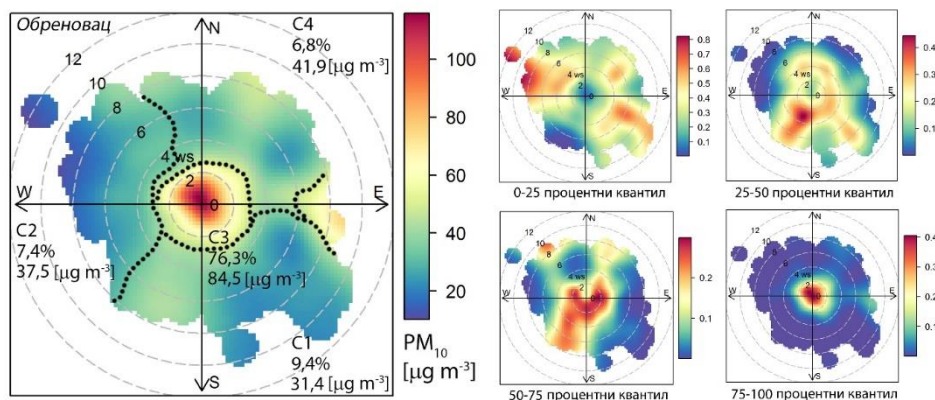


Слика 6.3.3.2. Зависност масених концентрација PM_{10} од правца и брзине ветра ($ws [m s^{-1}]$) и поларна кластер анализа (лево), и анализа у четири опсега процентних квантила функцијом условне вероватноће (*CBPF*) (десно); период од 2011. до 2014. године, мерно место *Нови Београд* (слика горе) и мерно место *Земун* (слика доле)

На локацији *Земун*, резултати поларне кластер анализе указују на допринос строго локалних извора од чак 92,4% (слика 6.3.3.2 - доле), што је с једне стране последица постојања интензивних локалних извора загађења, али и акумулације аеросола услед заклоњености мерног места. *CBPF* анализа открива и изворе умереног интензитета у областима североисточно и југоисточно у односу на мерно место, што се може повезати са интензивнијим саобраћајем у деловима Земуна и Новог Београда.

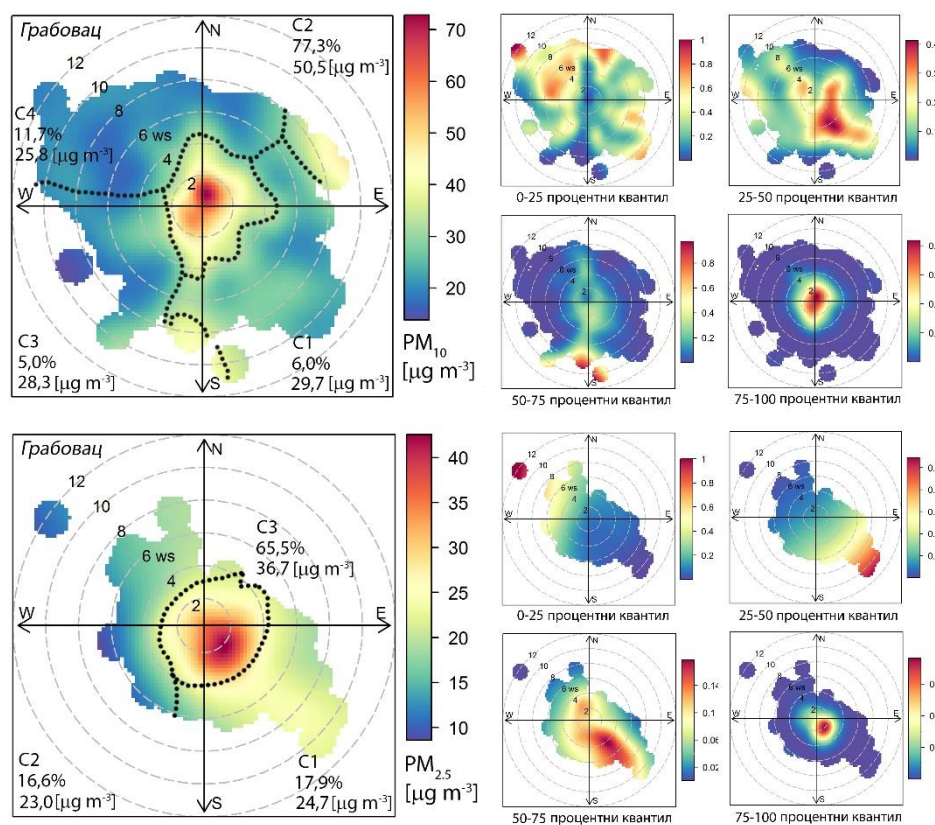
Висок допринос локалних извора и извора из области источно од мерног места карактеристика је локације *Обреновац* (слика 6.3.3.3). Термоелектрана

„Никола Тесла А“ доприноси измереним концентрацијама као интензиван локални извор честица, док се у интервалима нижих концентрација уочава утицај умеренијих, удаљених извора у виду пепелишта термоелектране на северозападу и рудника угља „Колубара“ јужно од Обреновца.



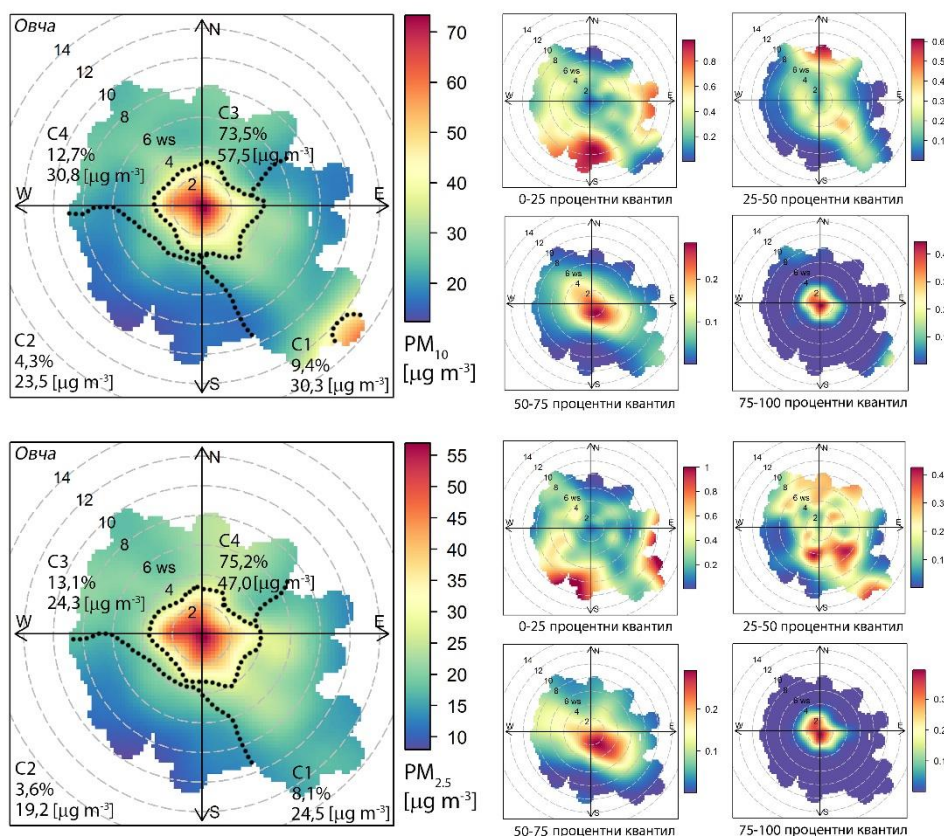
Слика 6.3.3.3. Зависност масених концентрација PM_{10} од правца и брзине ветра ($ws [m s^{-1}]$) и поларна кластер анализа (лево), и анализа у четири опсега процентних квантила функцијом условне вероватноће ($CBPF$) (десно); мерно место *Обреновац* у периоду од 2011. до 2014. године

На потенцијални допринос копова угља, као извора умеренијег интензитета, указује $CBPF$ анализа мерених концентрација на локацији *Грабовац* (25-50 процентни квантил). У нижем интервалу концентрација (мање од 25 процентног квантила) постоји утицај извора са северозапада, који се могу повезати са емисијом из термоелектране „Никола Тесла Б“, док се оближње пепелиште може сматрати доминантним локалним извором. Извори у непосредном окружењу мерног места у овој руралној области су свакако и ресуспензију честица са њива и пољопривредне активности, а заједно доприносе преко 70% измереним концентрацијама PM_{10} . Мањи број података значајно мења изглед расподеле масених концентрација $PM_{2,5}$ у зависности од правца и брзине ветра (слика 6.3.3.4 – доле), али положај извора са највећим доприносом углавном је исти као у случају PM_{10} . Уочава се јачи утицај извора из југоисточних области (рудник угља „Колубара“), највероватније због веће мобилности честица мање фракције.



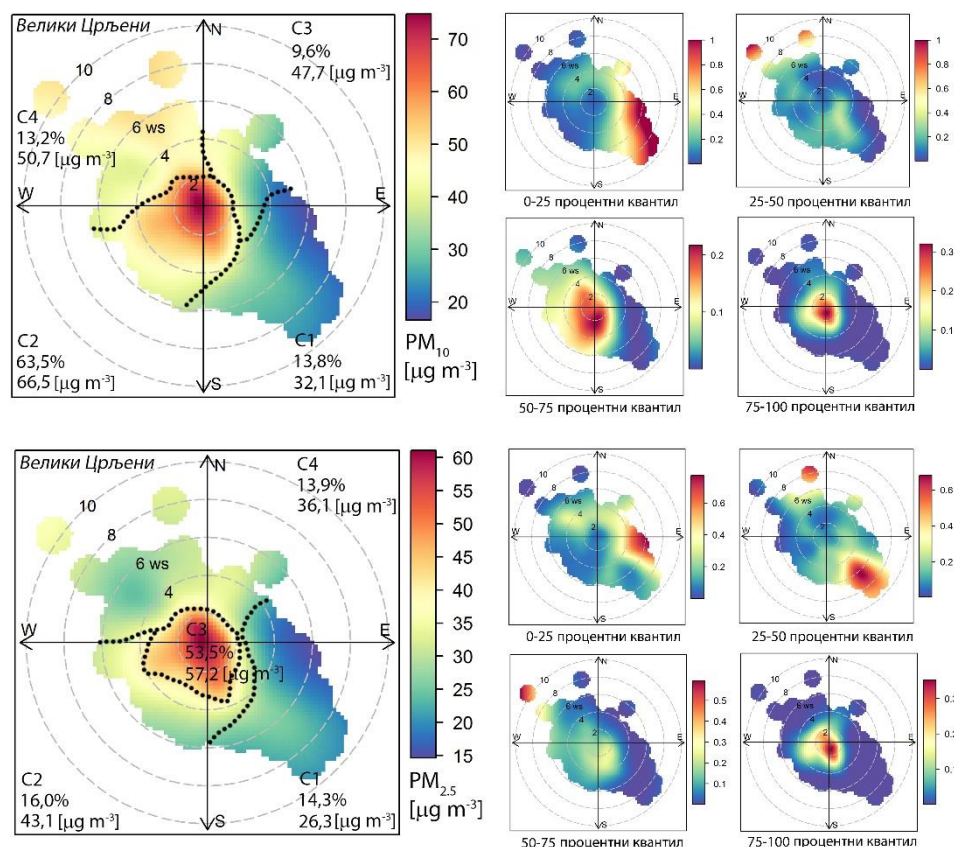
Слика 6.3.3.4. Зависност масених концентрација PM_{10} (слика горе) и $PM_{2.5}$ (слика доле) од правца и брзине ветра (ws [m s⁻¹]) и поларна кластер анализа (лево), и анализа у четири опсега процентних квантила функцијом условне вероватноће (CBPF) (десно); мерно место *Грабовац* у периоду од 2011. до 2014. године

На мерном месту *Овча*, у интервалу најнижих концентрација PM_{10} и $PM_{2.5}$, примећује се утицај извора из источних и јужних области (слика 6.3.3.5). Први се могу повезати са интензивним изворима хемијске и петрохемијске индустрија у околини Панчева, док се јужно од мерног места преко Дунава налази урбано језгро Београда. У случају обе фракције честица, у интервалима концентрација од 25-50 процентног квантила уочава се утицај извора из југоисточне области, чији се положај поклапа са положајем великог индустријског постројења „Рафинерија нафте Београд“, као и великог депоа за претакање гаса нешто ближе мерном месту. И на овом мерном месту најутицајнији су локални извори са доприносом 73,5% у случају $PM_{2.5}$ и 75,2% у случају PM_{10} честица.



Слика 6.3.3.5. Зависност масених концентрација PM_{10} (слика горе) и $PM_{2.5}$ (слика доле) од правца и брзине ветра (ws [m s⁻¹]) и поларна кластер анализа (лево), и анализа у четири опсега процентних квантила функцијом условне вероватноће (CBPF) (десно); мерно место *Овча* у периоду од 2012. до 2014. године

На мерном месту *Велики Црљени* (слика 6.3.3.6) доминантан је утицај локалних извора честица обе фракције са преко 50%. Емисија из једног од најјачих извора, термоелектране „Колубара А“ може се идентификовати у областима концентрација преко 75 процентног квантила, док се у интервалима нижих концентрација извори умеренијег интензитета појављују у југоисточним и северозападним областима. Те области одговарају великим површинским коповима угља „Поље Д“ и „Велики Црљени“, као и положају термоелектране „Колубара Б“.



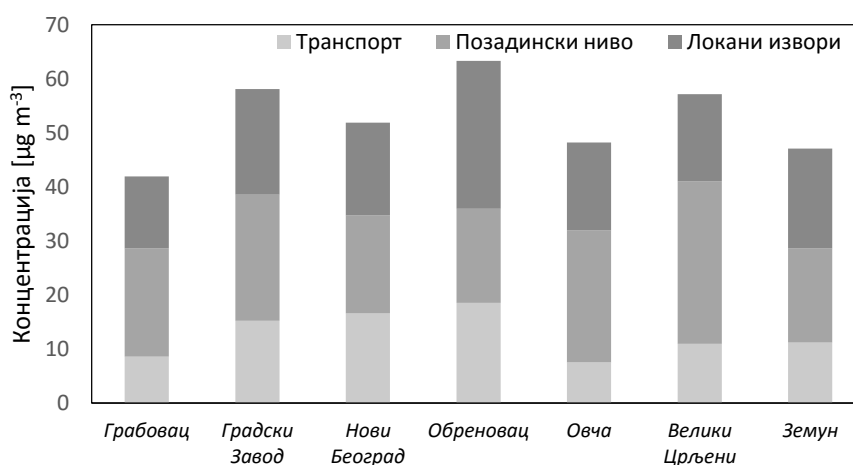
Слика 6.3.3.6. Зависност масених концентрација PM_{10} (слика горе) и $PM_{2.5}$ (слика доле) од правца и брзине ветра ($ws [m s^{-1}]$) и поларна кластер анализа (лево), и анализа у четири опсега процентних квантила функцијом условне вероватноће (CBPF) (десно); мерно место Велики Црљени у периоду од 2013. до 2014. године

6.3.4 Анализа прекограничног транспорта атмосферских аеросола

За утврђивање доприноса транспорта атмосферских аеросола и утицаја удаљених извора емисије на квалитет ваздуха у Београду коришћено је неколико модела који се заснивају на анализи трајекторија кретања ваздушних маса до места рецептора. Трајекторије су рачунате на седам мерних места (Градски завод, Нови Београд, Овча, Земун, Обреновац, Грабовац и Велики Црљени) лоцираних у ширем подручју града Београда, на начин како је описано у поглављу 5.3.2. У анализи су коришћене сатне вредности доприноса транспорта масеним концентрацијама PM_{10} и $PM_{2.5}$, израчунате на начин како је објашњено у поглављу 5.3.4.

6.3.4.1 Резултати секторске анализе трајекторија (Trajectory sector analysis - TSA)

Допринос транспорта измереним концентрацијама на сваком мерном месту, израчунат је коришћењем унапређене верзије TSA (Stojić et al, 2015b; Stojić et al, 2016) чији резултат су и појединачни доприноси из 16 сектора који одговарају различитим географским подручјима. Удео локалних извора, позадинског нивоа концентрација и транспорта приказан је за свих седам мерних места на слици 6.3.4.1.1.

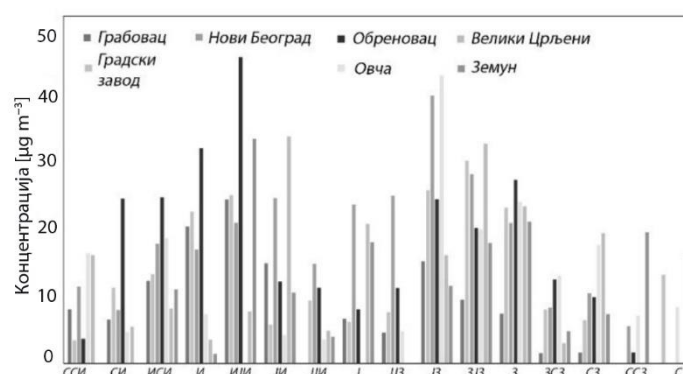


Слика 6.3.4.1.1. Удео транспорта, позадинског нивоа и локалних извора измереним концентрацијама PM_{10} на седам мерних места у Београду у периоду од 2011. до 2015. године добијен применом TSA

Највиши допринос локалних извора према резултатима TSA забележен је на мерним местима *Обреновац*, *Земун* и *Градски завод*, изложеним утицајима доминантних локалних извора загађења, док је позадински ниво концентрација највиши је на мерним местима *Велики Црљени*, *Грабовац* и *Градски завод*. Разлози за високе вредности позадинског нивоа највероватније су ресуспензија велике количине честица из оближњег рудника и са пепелишта у случају прве две локације, односно утицај акумулација загађења у кањонској улици на трећој. Допринос транспорта варира на појединим мерним местима од 16 до 32%, и у великој мери зависи од доминације локалних извора загађења и отворености мерног места. Без обзира на то што је примењена унапређена метода претходне припреме података, коришћењем *rolling.ball* функције и методе описане у поглављу 5.3.4 није могуће у

потпуности раздвојити утицаје локаних извора на свим мерним местима. Највећи удео транспортованог загађења бележи се на локацијама *Нови Београд* и *Обреновац*, што може бити последица отворености мерних места за пристизање ваздушних струјања, док је с друге стране најмањи допринос транспорта на концентрације измерене у *Овчи*.

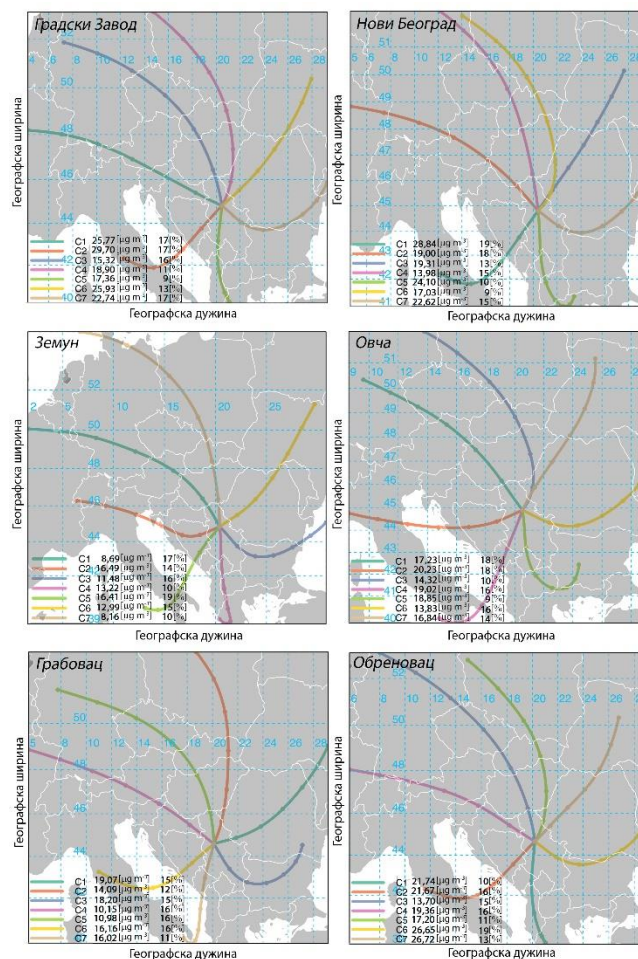
Ако се посматра допринос из појединих сектора (слика 6.2.4.1.2.), на већини мерних места *TSA* указује на највеће загађење из западних и југозападних области, док је најмања количина загађујућих материја долазила из северних и северозападних области. Изузетак се бележи на мерном месту *Обреновац* где су сектори из којих долази највећа количина загађења источни и југоисточни.



Слика 6.3.4.1.2. Допринос транспорта измереним концентрацијама PM_{10} по секторима на седам мерних места у Београду у периоду од 2011. до 2015. године добијен применом *TSA*

6.3.4.2 Резултати кластер анализе трајекторија (*Trajectory Cluster Analysis - TCA*)

Кластер анализом примењеном на сетове трајекторија на сваком мерном месту добијени су доминанти правци ваздушних струјања (кластери) током целог анализираног периода. Допринос измереним концентрацијама PM_{10} из сваког правца и учестаност трајекторија за шест одабраних мерних места приказани су на слици 6.3.4.2.1. Мерно место *Велики Црљени* искључено је из ове анализе као нерепрезентативно јер су подаци о масеним концентрацијама били доступни само за једну годину.



6.3.4.2.1 Доминанти правци пристизања ваздушних маса са придруженом фреквенцијом и средњим вредностима удела у измереним концентрацијама PM_{10} [$\mu\text{g m}^{-3}$] за шест мерних места у Београду

На сваком мерном месту одабрано је седам кластера, који имају врло сличан облик и распоред, па се може сматрати да репрезентују утицај ваздушних струјања на регионалној скали и општу слику стања на подручју Београда. Учестаност трајекторија из појединих праваца доста добро је усаглашена између појединих станица, а мале разлике последица су варијација у броју података, тј. трајекторија које су коришћене у анализи. Највећа фреквенција бележи се из југоисточног и северозападног правца, док је најмањи број трајекторија пристизао у анализирану област из правца југа. С обзиром на то да је најмања учестаност пристизања ваздушних маса на свим мерним местима забележена из најзагађенијих сектора, њихов допринос измереним концентрацијама и утицај на квалитет ваздуха у Београду је тако значајно ублажен. Гледано збирно, допринос измереним

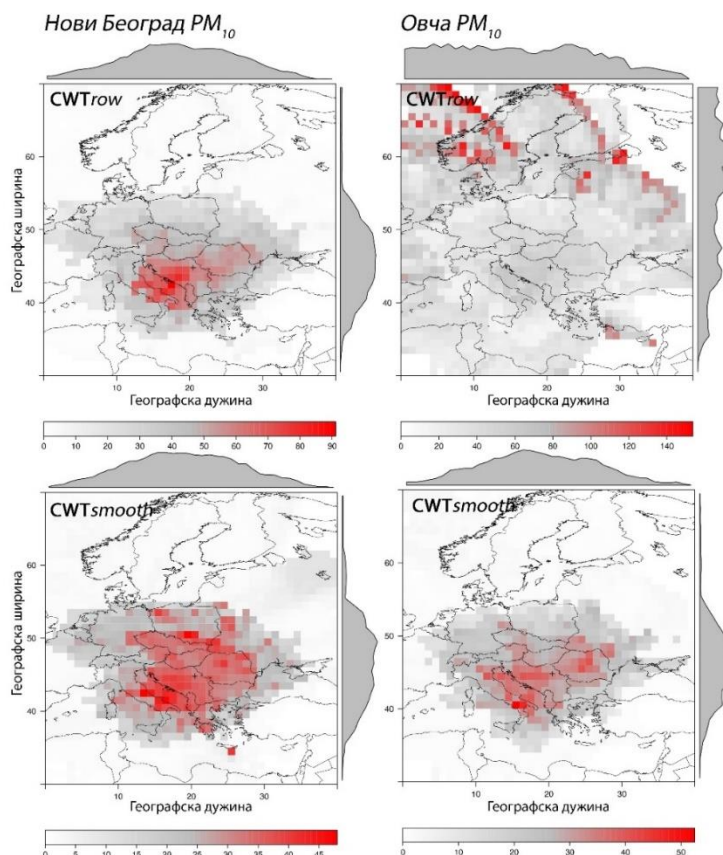
концентрацијама највећи је из правца исток – југоисток (од 16,49 до 29,7 $\mu\text{g m}^{-3}$), са изузетком мерних места *Обреновац* и *Грабовац* где највећим уделом доприносе ваздушне масе са североистока. На овакав резултат највероватније су утицали недостаци методе одвајања утицаја локалних извора загађења и позадинског нивоа концентрација.

6.3.4.3 Резултати примене хибридних рецепторских модела

Транспорт атмосферских аеросола анализиран је применом хибридних рецепторских модела који дају информацију о регионима из којих је потенцијално долази највећа количина загађујућих материја. Четири модела (*PSCF*, *CWT*, *RTWC* и *sQTBA*) примењена су на одговарајуће сетове трајекторија и сатних вредности концентрација PM_{10} и $\text{PM}_{2,5}$ измерених на седам мерних места у Београду, зависно од расположивости података у различитим периодима од 2011. до 2015. године. У претходним анализама које се могу наћи у литератури (*Cheng et al.*, 2013; *Zhang et al.*, 2015) хибридни рецепторски модели примењивани су без посебног поступка претходне обраде, на временску серију измерених – *row* вредности концентрација. Транспорт загађујућих материја представља само један од фактора који утиче на концентрације измерене на некој локацији, па је сходно томе била неопходна детаљнија анализа која би показала на који удео измерених концентрација треба применити хибридне рецепторске моделе да би се добиле релевантне информације о удаљеним изворима и њиховим доприносима.

Први корак у обради података односио се на „одсецање“ екстремно високих вредности, пореклом од јаким локалних извора загађења, помоћу функције *rolling.ball* на начин како је описано у поглављу 5.3.4. Од тако добијене базне линије у следећем кораку уследило је одузимање позадинског нивоа концентрација добијеног секторском анализом (*Stojić*, 2015c). За сваки од наведених поступака, над добијеним концентрацијама примењена су сва четири модела и то на сваком од мерних места. Резултати секторске анализе (поглавље 6.3.4.1) указали су на различит допринос транспорта измереним концентрацијама на нивоу целог периода, са највећим уделом на мерном месту *Нови Београд*, а најмањим на локацији *Овча*, што је био разлог да резултати са ове две екстремно различите станице буду приказани у наставку. Уједно, да би се избегла пренатрпаност приказани су само резултати модела *CWT*.

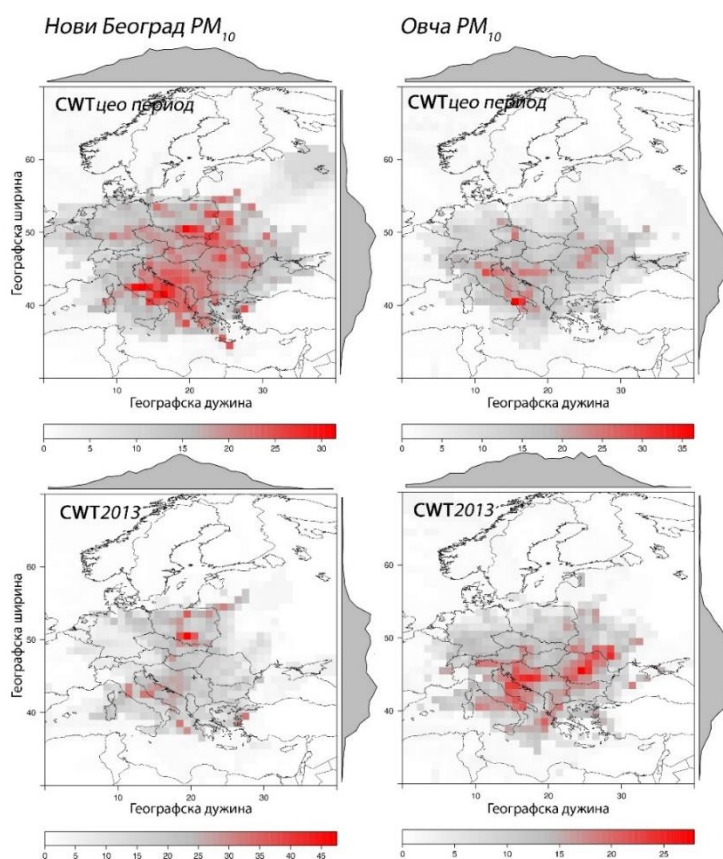
На слици 6.3.4.3.1 приказани су резултати примене модела на сет измерених концентрација (CWT_{row}) и вредности добијених након „одсецања“ утицаја локалних извора функцијом *rolling.ball* (CWT_{smooth}).



Слика 6.3.4.3.1. Резултати примене хибридног рецепторског модела CWT на различите сетове концентрација на два мерна места у Београду

Добијене мапе за две станице показују драстичне разлике у случају коришћења *row* вредности, што је и очекивано пошто се трајекторијама придружују не само доприноси транспорта, већ и локални доприноси који се огледају у локалним изворима емисије и позадинском нивоу. С друге стране, примењен на базну линију концентрација на обе станице, модел даје боље усаглашену расподелу могућих извора, а на нивоу моделираних доприноса може се рећи и да је постигнута много боља сагласност. Расподеле, приказане на свакој слици горе и десно, представљају моделиране доприносе из географских области (по географској дужини, односно географској ширини) нормиране на јединицу ради поређења. Слика 6.3.4.3.2 прати даљи ток анализе, где су у горњем делу приказани резултати примене модела на

концентрације из целог анализираног периода, које су резултат одузимања позадинског нивоа од базне линије.

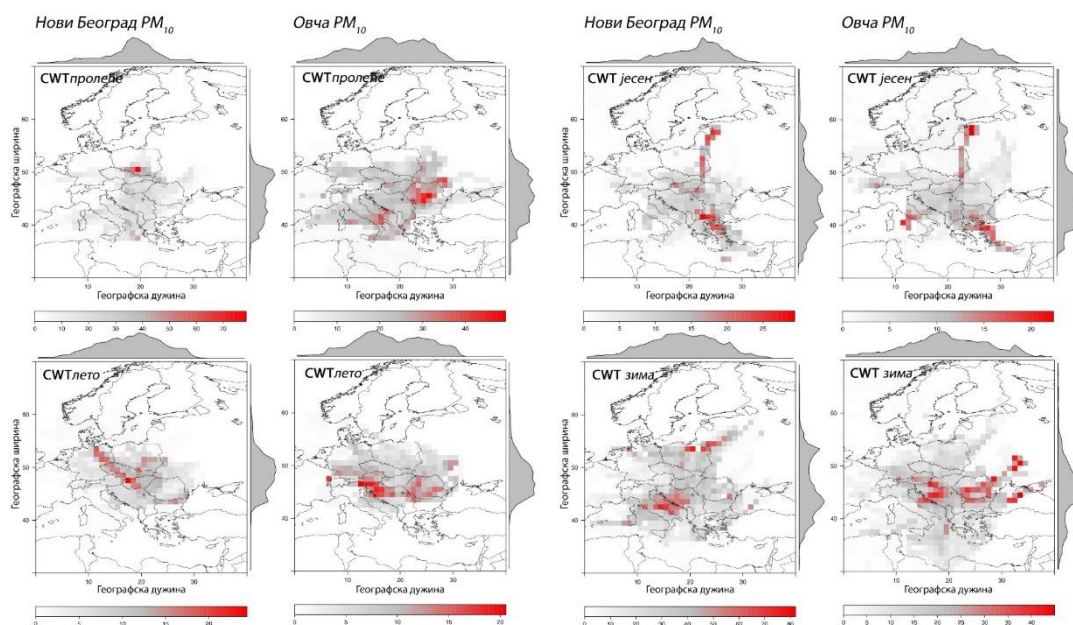


Слика 6.3.4.3.2. Резултати примене хибридног рецепторског модела *CWT* на различите сетове концентрација на два мерна места у Београду

С обзиром на то да је у анализи коришћен различит сет доступних података, на мерном месту *Нови Београд* од 2011. до 2014, а у *Овчи* од 2012. до 2014. године, може се претпоставити да отуда потичу и разлике у положају и доприносу удаљених извора PM_{10} . Међутим, када је модел примењен само на концентрације из 2013. године, добијене су нешто мање разлике (слика 6.2.4.3.2 - доле). Основна разлика потиче од опсега доприноса измереним концентрацијама који је у случају мерног места *Нови Београд* већи, због чега је и број идентификованих доминантних прекограничних области знатно мањи.

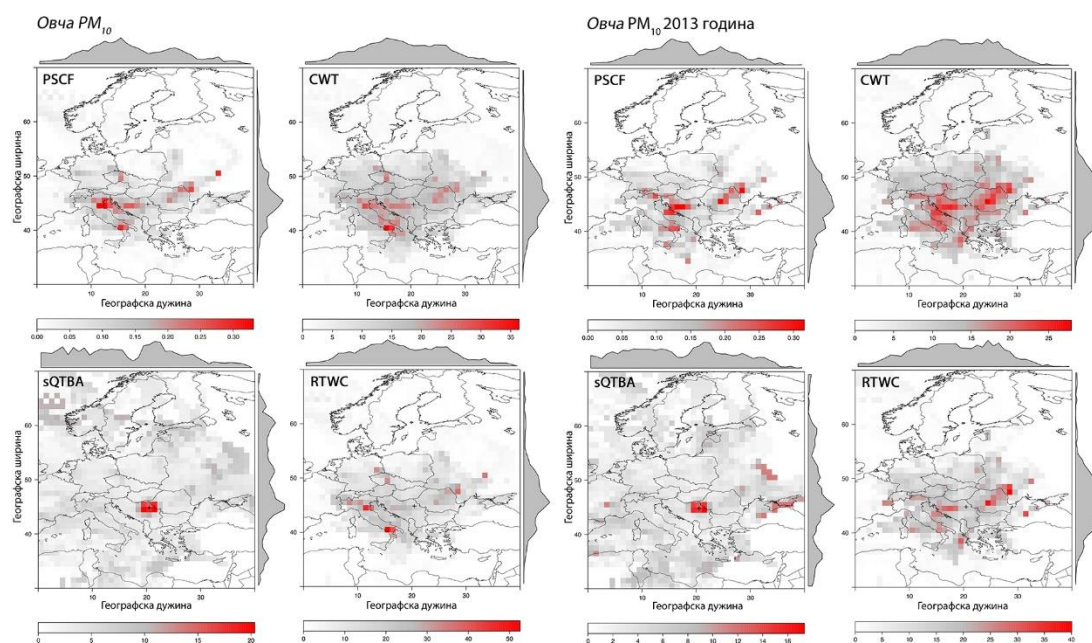
Различите сезоне и варијације до којих долази током године, као и недовољно података да се формира општа слика утицаја транспорта, само су неки од могућих разлога за изостанак очекиване сличности. Анализа је настављена на нивоу сезона,

где се на примеру ове две станице могу уочити неке од основних карактеристика транспорта аеросола из удаљених области. У зависности од промене метеоролошких услова и висине *ПГС* током сезона, приметна је и значајна разлика у утицају транспорта на подручје Београда. Зимску сезону карактеришу доминантни доприноси локалних извора, нарочито грејања, као и мала висина *ПГС*, што смањује удео транспорта. С друге стране, велика разлика у интензитету локалних извора на два мерна места, доводи и до великих разлика у израчунатим доприносима, што за последицу има очигледне разлике и у просторној расподели извора (слика 6.3.4.3.3 – доле, десно). Слика 6.3.4.3.3 – горе, лево, добијена анализом пролећне сезоне указује на значајне разлике између два мерна места са већим доприносом на мерном месту *Нови Београд*, што је вероватно последица активности локалних извора и њиховог доприноса. Летњу сезону карактеришу велика висина *ПГС*, ниске концентрације и мањи доприноси на обе станице, углавном из области северно, источно и западно од мерног места, слика 6.3.4.3.3 – доле, лево. Најбоље сагласност резултата коришћена метода дала је на примеру анализе јесење сезоне (слика 6.3.4.3.3 – горе, десно), где се уочава веома добро слагање на оба мерна места како на нивоу доприноса, тако и у погледу региона из којих је утицај транспорта на подручје Београда доминантан.



Слика 6.3.4.3.3. Резултати примене хибридног рецепторског модела *CWT* на различите сетове концентрација на два мерна места у Београду

За разлику од највећег броја досадашњих анализа транспорта загађујућих материја базираних на анализи трајекторија приказаних у литератури, које су подразумевале примену само два хибридна рецепторска модела *PSCF* и *CWT*, у оквиру ове дисертације примењена су и два напреднија модела – *RTWC* и *sQTBA*. Коришћењем четири модела на свим мерним местима урађене су анализе на различитим сетовима података: за цео период, само за 2013. годину и током сваке сезоне 2013. године. Велики број слика који прати овај део анализе дат је у Прилогу Д, а у наставку ће бити приказане само оне од важности за ток излагања. Методолошки, ради се о моделима код којих је искоришћен другачији приступ у анализи транспорта загађења из удаљених области (поглавље 5.3.5), па је и очекивано да се добијају различити резултати. На већини мерних места добијена је највећа сагласност између резултата *PSCF* и *CWT* модела, док се од свих највише разликује *sQTBA*. На примеру станице *Овча* (слика 6.3.4.3.5) могу се уочити најважније карактеристике како модела, тако и транспорта загађујућих материја.

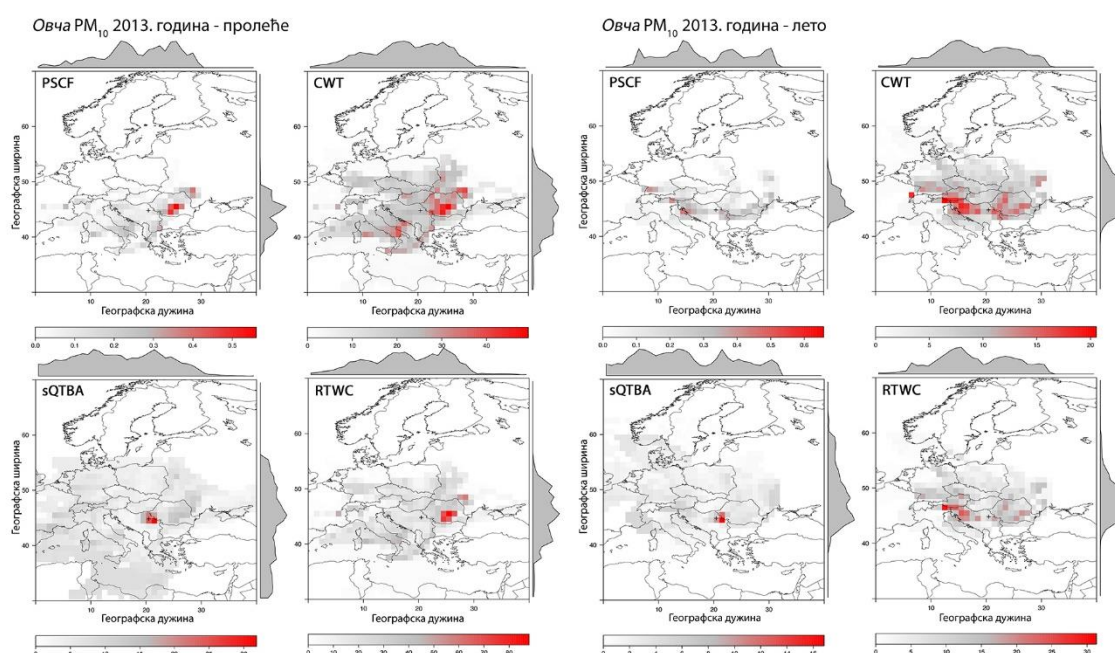


Слика 6.3.4.3.5 Резултати примене хибридних рецепторских модела *PSCF* (вероватноћа), *CWT*, *sQTBA* и *RTWC* [$\mu\text{g m}^{-3}$] у анализи транспорта PM_{10} на мерном месту *Овча* у периоду од 2012. до 2014. године (лево) и 2013. године (десно)

Током трогодишњег периода модели *PSCF* и *CWT* сагласни су по питању утицаја транспорта из области западно и источно од мерног места. За разлику од *PSCF*

модела чији резултат је вероватноћа за утицај из појединих региона, *CWT* даје информацију и о доприносу измереним концентрацијама. Модел *RTWC*, као напреднија варијанта *CWT*, „изоштрава“ просторну расподелу могућих извора свдећи је на мањи број утицајнијих, што се види и по доприносу концентрацијама. Као последица отежињавања трајекторија функцијом природног потенцијала транспорта на принципу удаљености од места рецептора, *sQTBA* је у анализи углавном указује на могуће изворе PM_{10} у близини мерног места. Уз мале разлике у доприносу измереним концентрацијама резултати су углавном врло слични и када су у питању подаци из 2013. године.

Значајне разлике се уочавају на примеру појединачних сезона (слике 6.3.4.3.6 и 6.3.4.3.7). Током пролећа сви модели показују утицај транспорта из источних области (Румунија), док су током летње сезоне 2013. године доминантна била струјања и доприноси из северних области.

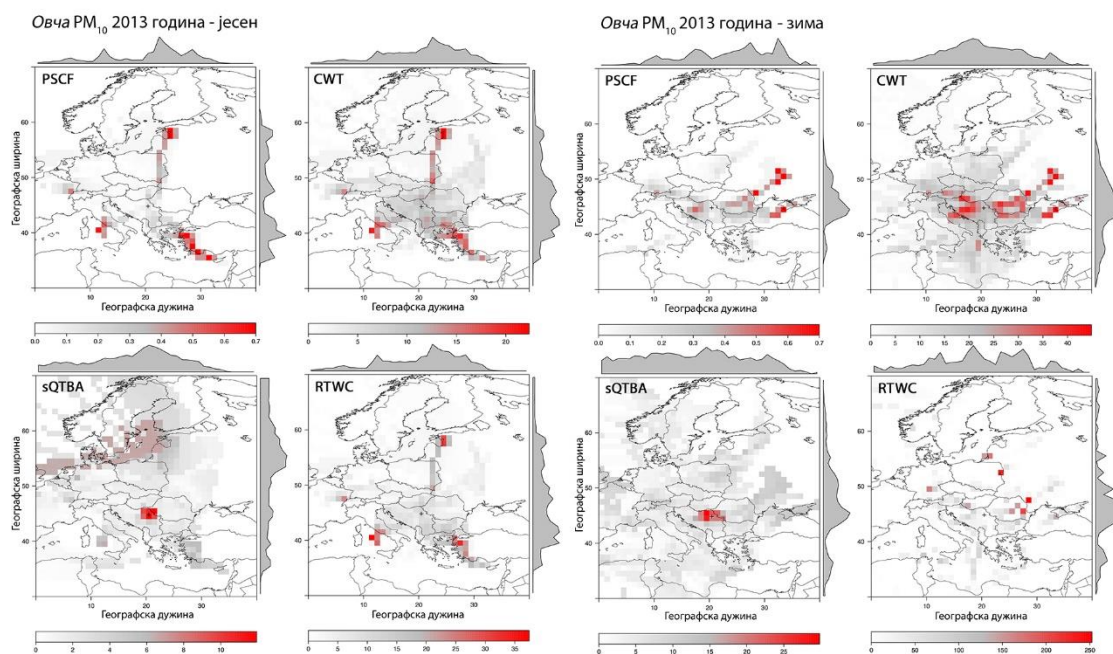


Слика 6.3.4.3.6 Резултати примене хибридних рецепторских модела *PSCF* (вероватноћа), *CWT*, *sQTBA* и *RTWC* [$\mu g m^{-3}$] у анализи транспорта PM_{10} на мерном месту *Овча* током пролећа (лево) и лета 2013. године (десно)

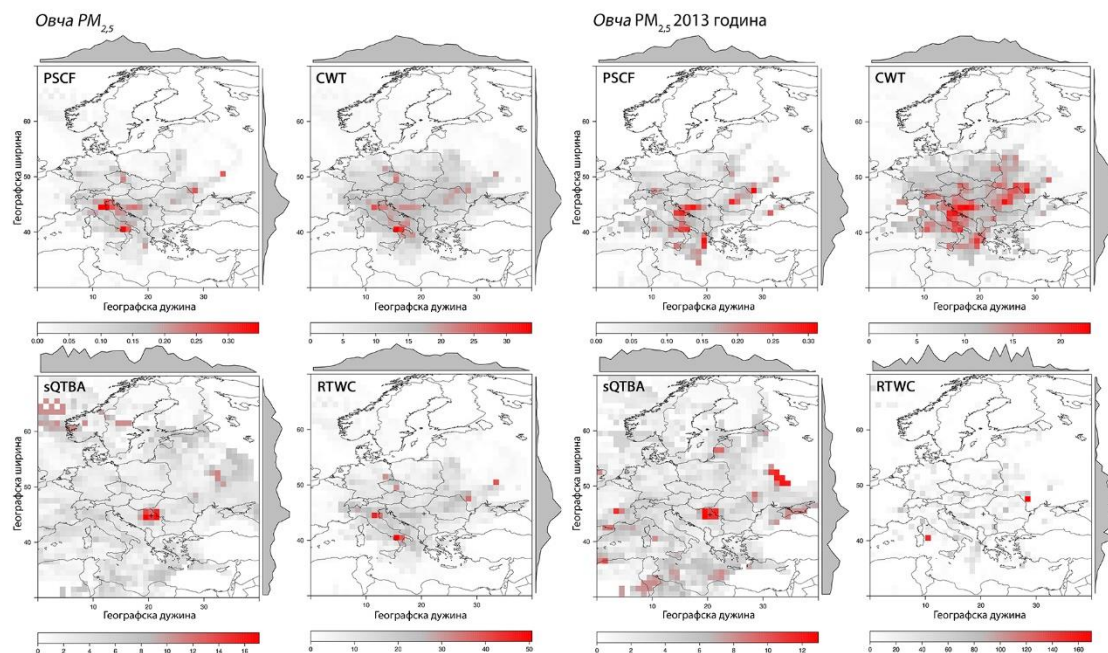
Јесењу и зимску сезону карактеришу значајно више средње вредности концентрација PM_{10} у свим областима Европе, па су већи и доприноси транспорта.

Током ових периода бележи се утицај из северних и североисточних области, док је за јесен 2013. године био значајан и допринос из југоисточне Европе (Грчка и Турска).

На примеру анализе транспорта $PM_{2,5}$ за цео период и 2013. годину (слика 6.3.4.3.8), уочава се доста добра конзистентност за две истовремено мерене фракције атмосферских аеросола. Разлике које се уочавају могу бити последица веће мобилности честица ситније фракције, док су мањи доприноси ситнијих честица измереним концентрацијама очекивани.

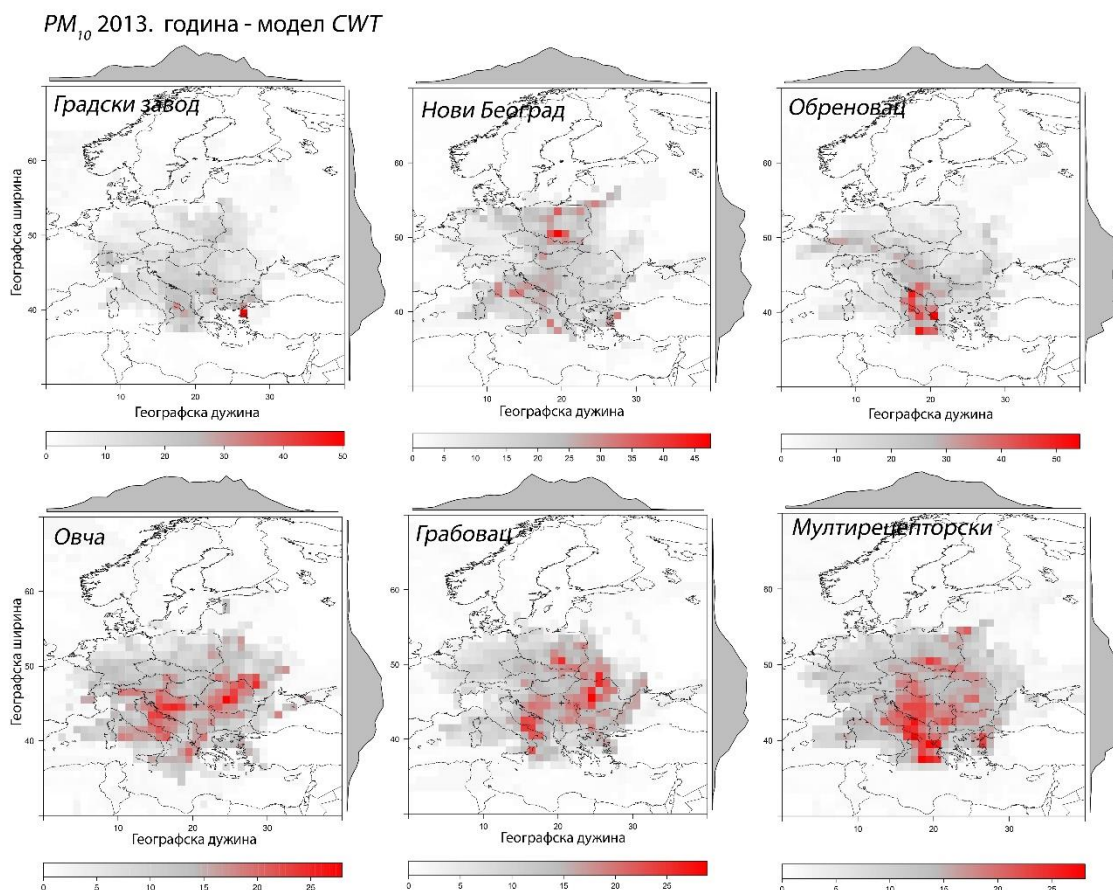


Слика 6.3.4.3.7. Резултати примене хибридних рецепторских модела *PSCF* (вероватноћа), *CWT*, *sQTBA* и *RTWC* [$\mu g m^{-3}$] у анализи транспорта PM_{10} на мерном месту *Овча* током јесени (лево) и зиме 2013. године (десно)



Слика 6.3.4.3.8. Резултати примене хибридних рецепторских модела *PSCF* (вероватноћа), *CWT*, *sQTBA* и *RTWC* [$\mu\text{g m}^{-3}$] у анализи транспорта $\text{PM}_{2.5}$ на мерном месту *Овча* у периоду од 2012. до 2014. године (лево) и 2013. године (десно)

У оквиру дисертације по први пут у анализи података са ових простора коришћене су мултирецепторске верзије поменутих модела. Истовременом анализом података са већег броја мерних места, ствара се потпунија слика о утицају транспорта загађујућих материја у неку област. На слици 6.3.4.3.9 приказан је само један од примера ове анализе, примена модела *CWT* појединачно на пет рецепторских места, и његове мултирецепторске верзије на свих пет станица. Истовремена анализа указује на збирне положаје извора и умеренији допринос измереним концентрацијама у односу на све појединачне анализе. На нивоу нормираних доприноса слагање је доста добро и међу станицама, а најбоље са резултатима мултирецепторске анализе. Може се закључити, да се мултирецепторском анализом добија најкомплетнија слика утицаја и доприноса удаљених извора измереним концентрацијама.



Слика 6.3.4.3.9. Резултати примене хибридног рецепторског модела CWT и његове мултирецепторске варијанте [$\mu\text{g m}^{-3}$] у анализи транспорта PM_{10} на пет мерних места у Београду током 2013. године

6.4 Резултати мултивариационе анализе

У циљу предвиђања вредности концентрација PM_{10} , за анализу података у оквиру дисертације коришћене су класификационе и регресионе мултивариационе метода (MVA). Сет података за ову врсту анализе обухватао је петогодишње базе сатних вредности масених концентрација PM_{10} мерених у периоду од 2011. до 2015. године, а као улазне, независне променљиве коришћене су концентрације SO_2 и метеоролошки параметри (температура, влажност ваздуха, притисак и брзина ветра). Могућност примене MVA у областима под утицајем различитих типова загађења демонстрирана је одабиром података са четири мерна места. Урбано градско подручје репрезентовано је коришћењем података са мерног места *Градски завод*, у улици са конфигурацијом кањонског типа, и *Нови Београд* у стамбено пословном делу града, недалеко од широких прометних саобраћајница. Мерна

места *Обреновац* и *Грабовац* карактеристична су јер су изложена утицају емисије из индустријских постројења, прво у урбаном, а друго у руралном окружењу. Петогодишњи сет податка са сваког мерног места подељен је на два дела, од којих је један искоришћен за тренирање, а други за тестирање перформанси модела. Тренинг је спровођен на два начина, са циљем да се направи разлика између мање или више значајних параметара за предвиђање (класификација) или да се одреди функционална зависност понашања PM_{10} концентрација (регресија).

6.4.1 Класификационе MVA методе

За потребе класификације два нивоа (вредности) PM_{10} концентрација су искоришћена као критеријуми за селекцију догађаја. За први ниво одабрана је концентрација $50 \mu g m^{-3}$, која представља и прописану дневну граничну вредност и концентрације изнад ове захтевају повећан нивоа опреза. Други ниво од $100 \mu g m^{-3}$ одабран је као алармна вредност, јер се више концентрације сматрају изузетно опасним.

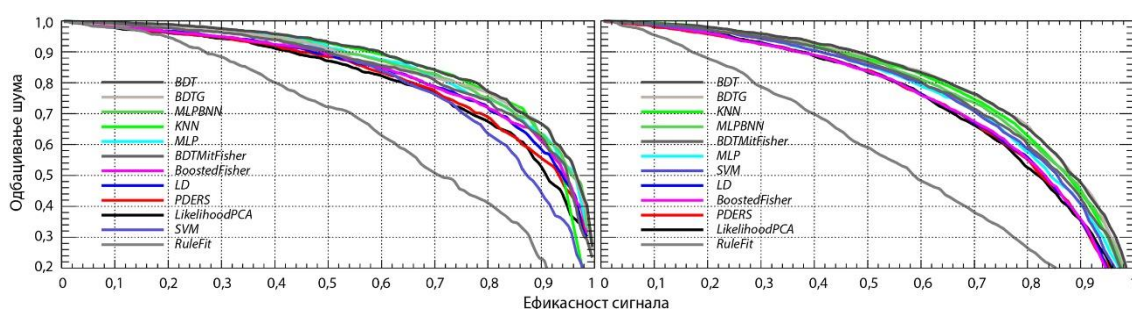
Табела 6.4.1.1. Корелације (C) и узајамне информације (MI) улазних величина (P – притисак, T – температура, Rh – релативна влажност, ws – брзина ветра, концентрације SO_2 , $Yearreal$ – дан у години и $Weekreal$ – дан у недељи) и мерених PM_{10} концентрација на свим мерним местима

Променљиве	Градски завод		Нови Београд		Обреновац		Грабовац	
	C	MI	C	MI	C	MI	C	MI
P	0,18	1,31	0,26	0,97	0,20	1,49	0,29	1,26
T	0,21	1,40	0,30	1,21	0,28	1,69	0,22	1,39
Rh	0,24	1,47	0,24	1,29	0,22	1,86	0,19	1,60
ws	0,29	1,39	0,25	0,82	0,26	1,57	0,32	1,18
SO_2	0,25	1,63	0,09	1,39	0,20	1,87	0,32	1,59
$Yearreal$	0,04	1,49	0,05	1,31	0,09	1,86	0,12	1,53
$Weekreal$	0,02	0,12	0,03	0,11	0,02	0,18	0,02	0,14

Да би у анализу биле укључене сезонске и недељне варијације, за потребе класификације уведене су и две нове променљиве: $Yearreal$ представља количник редног броја дана и укупног броја дана у години, а $Weekreal$ је количник редног

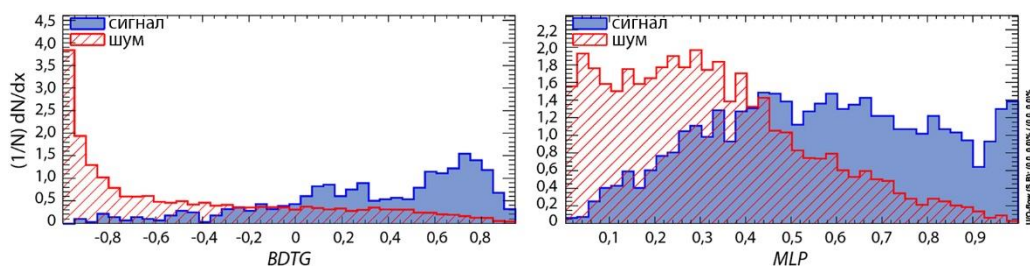
броја дана и укупног броја дана у недељи. У табели 6.4.1.1 приказане су корелације (C) и узајамне информације (*mutual information*, MI) између независних променљивих и концентрација PM_{10} .

Одређивање перформанси појединих класификационих метода урађено је на основу *Receiver Operating Characteristic (ROC)* криве (слика 6.4.1.1). Моделом са најбољим перформансама сматра се онај са највећом површином испод криве, јер је у том случају постигнута највећа ефикасност сигнала (вредност интеграла блиска јединици), а самим тим и најбоље раздвајање сигнала од шума.



Слика 6.4.1.1. ROC крива за MVA класификационе методе са PM_{10} нивоом за класификацију од $100 \mu g m^{-3}$ (лево) и $50 \mu g m^{-3}$ (десно) на свим мерним местима

Боље раздвајање сигнала и шума PM_{10} концентрација постигнуто је за вредност класификације $100 \mu g m^{-3}$ (слика 6.4.1.2), док су нешто лошији резултати постигнути са $50 \mu g m^{-3}$. Вероватно би укључивањем додатних улазних варијабли, у виду метеоролошких параметара или концентрација загађујућих материја, перформансе класификационих метода биле још боље.



Слика 6.4.1.2. Резултати MVA класификационих метода за PM_{10} класификациону вредност $100 \mu g m^{-3}$ (лево) и $50 \mu g m^{-3}$ (десно) за мерно место *Градски завод*

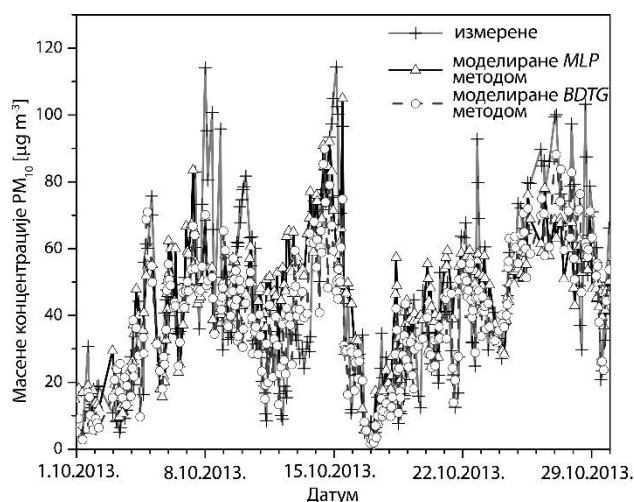
Поређењем класификационих метода (табела 6.4.1.2 - лево), показано је да се неке од њих могу успешно примењивати у циљу предвиђања повећаних PM_{10} концентрација које захтевају посебну пажњу. На свим мерним местима *BDTG* и *MLP* дају најбоље резултате, док је најбољу ефикасност у одвајању сигнала од шума *BDTG* метода показала на мерном месту *Грабовац*.

Табела 6.4.1.2. Две најбоље класификационе методе *MVA* добијене на основу поређења *ROC* криве, одвајања сигнала и шума и параметра значајности (лево), и апсолутна и релативна грешка регресионих метода са најбољим перформансама (десно)

Мерно место	<i>MVA</i> метода	Класификација			Регресија	
		<i>ROC</i>	Одвајање	Значајност	Апсолутна грешка [$\mu g\ m^{-3}$]	Релативна грешка [%]
<i>Градски завод</i>	<i>BDTG</i>	0,806	0,282	0,883	17,2	29,6
	<i>MLP</i>	0,772	0,226	0,755	21,8	37,5
<i>Нови Београд</i>	<i>BDTG</i>	0,868	0,408	1,120	13,9	26,8
	<i>MLP</i>	0,841	0,352	1,015	17,4	33,5
<i>Обреновац</i>	<i>BDTG</i>	0,855	0,379	1,059	15,6	24,6
	<i>MLP</i>	0,826	0,323	0,956	24,0	37,9
<i>Грабовац</i>	<i>BDTG</i>	0,867	0,412	1,172	10,6	25,2
	<i>MLP</i>	0,837	0,345	0,962	15,1	36,0

6.4.2 Регресионе *MVA* методе

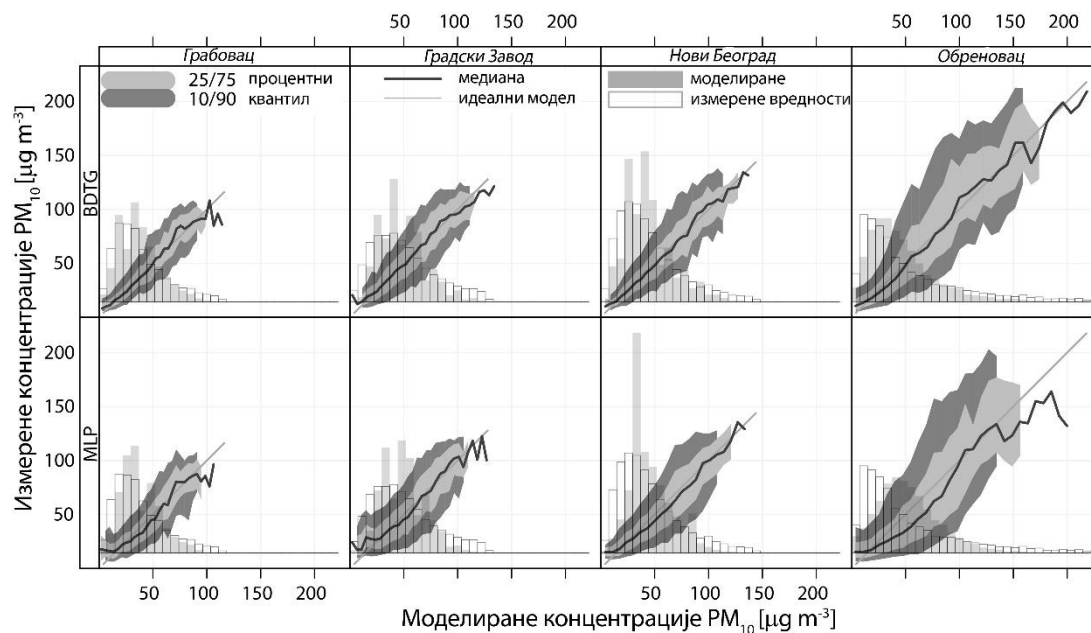
Регресионе методе примењене су у циљу откривања функционалне зависности концентрација PM_{10} и улазних параметара. Као и у случају класификационих метода, *BDTG* и *MLP* показали су задовољавајуће перформансе, а њихове апсолутне и релативне грешке на свим мерним местима приказане су у табели 6.4.1.2, десно. Најбоље резултате методе су дале за предвиђање концентрација у окружењу индустријских извора загађења, на мерним местима *Обреновац* и *Грабовац*, са апсолутном грешком *BDTG* методе око 25%. Може се претпоставити да се поузданије предвиђање загађења добија на локацијама са мањим бројем извора, као што је случај на мерном месту *Грабовац* (слика 6.4.2.1), а с друге стране, једноставност и регуларност доминантног извора емисије као што је случај на мерном месту у *Обреновцу*, такође може бити један од кључних фактора за прецизност прогнозе.



Слика 6.4.2.1. Поређење временске серије измерених и моделираних PM_{10} концентрација [$\mu g m^{-3}$] на мерном месту *Грабовац*

Најслабије предвиђање PM_{10} концентрација *MVA* методе су дале на локацији *Градски завод*, што се може тумачити морфологијом мерног места у улици кањонског типа, и додатних фактора који модификују нивое загађења на мање предвидив начин. Поред разноврсних извора емисије и саобраћајне гужве у централној градској зони, ово мерно место карактеришу и интензивне атмосферске реакције до којих долази у стационарним условима одсуства дисперзије загађења. Такође, у овом делу града локални извори емисије у виду индивидуалних ложишта, својом сезонском варијабилношћу уносе додатну непрецизност у моделе коришћене за предвиђање концентрација.

На слици 6.4.2.2. се види да временске серије добијене коришћењем регресионих *MVA* метода доста добро корелирају са измереним концентрацијама на свим мерним местима. Узајамне информације између моделираних *BDTG* и измерених вредности указују да су улазне променљиве од значаја за предвиђање PM_{10} концентрација. Такође на слици се уочава да су и расподеле измерених и моделираних вредности у доброј сагласности.



Слика 6.4.2.2. Поређење измерених и моделираних PM_{10} концентрација са две методе најбољих перформанси на свим мерним местима

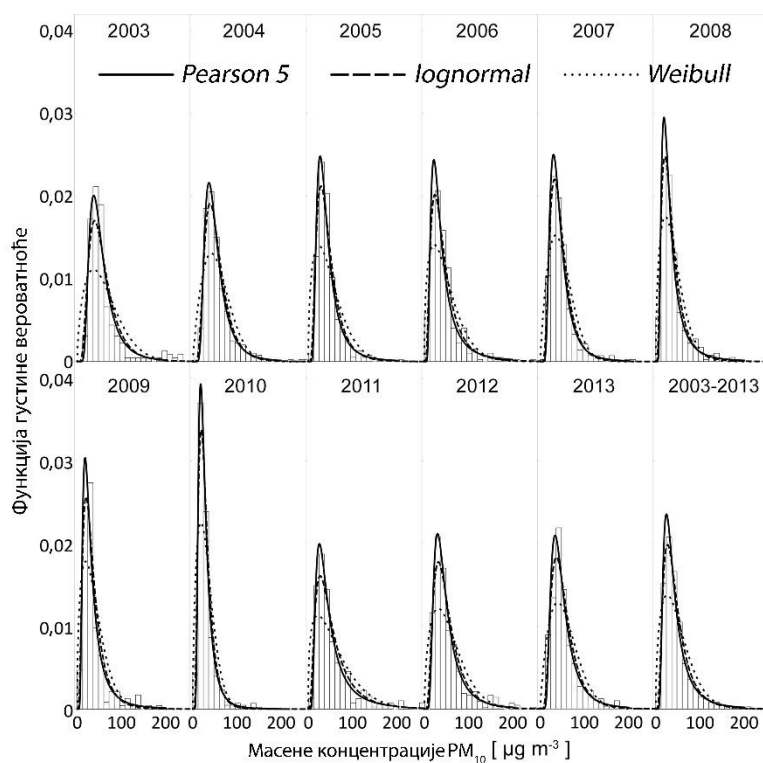
Остале MVA методе коришћене за анализу података нису приказане у оквиру дисертације, јер иако дају упоредиве резултате приликом класификације, значајне грешке показују када се користе за регресију концентрација PM_{10} у зависности од доступних улазних варијабли.

6.5 Функције расподеле и процена неопходне редукције емисије за достизање стандарда квалитета ваздуха

На примеру десетогодишње базе средњих дневних концентрација PM_{10} са мерног места *Градски завод*, у оквиру дисертације приказана је могућност коришћења модела двопараметарских функција расподеле за описивање измерених концентрација и процену неопходне редукције емисије из извора ради достизања прописаних стандарда квалитета ваздуха.

6.5.1 Функције расподеле

У циљу одређивања двопараметарске функције која најбоље описује концентрације PM_{10} , подаци су фитовани *Pearson 5*, *lognormal* и *Weibull* функцијама расподеле (слика 6.4.1).



Слика 6.5.1.1. Поређење измерених концентрација PM_{10} (хистограм) са обликом *Pearson 5*, *lognormal* и *Weibull* функције расподеле за сваку годину и цео анализирани период од 2003. до 2013. године

Процена квалитета фита вршена је на основу статистичких тестова (*K-S* и *A-D*), као и информационих критеријума (*SIC*, *AIC* и *HQIC*). Параметри одговарајућих функција и подаци о квалитету фита су приказани у табели 6.4.1. Визуелним поређењем (слика 6.4.1) може се закључити да *Pearson 5* и *lognormal* функција добро описују измерене концентрације, али разлике у вредности статистичких тестова предност дају *lognormal* функцији. С друге стране, *Weibull* функција (*K-S* 0.0967; *A-D* 85.91) најлошије описује измерене концентрације указујући да је утицај метеоролошких параметара слабо изражен, вероватно као последица промене главних праваца струјања ваздуха услед конфигурације терена у улици кањонског типа.

Табела 6.5.1.1. Параметри *Pearson 5 (P5)*, *lognormal (L)* и *Weibull (W)* функција расподеле, и резултати испитивања квалитета фита *Kolmogorov–Smirnov (KS)* и *Anderson–Darling (AD)* тестовима, и *Schwartz (SIC)*, *Akaike (AIC)* и *Hannan–Quinn (HQIC)* информационам критеријумима

Период	Функција	Параметар		Предвиђена		Тестови				Информациони критеријуми		
		<i>Shape</i>	<i>Scale</i>	Ср.вр.	Ст.дев.	<i>KS</i>	<i>p-value</i>	<i>AD</i>	<i>p-value</i>	<i>SIC</i>	<i>AIC</i>	<i>HQIC</i>
2003-13	<i>P5</i>	2.87	93.90	50.19	53.78	0.0335	8.77E-04	6.85	3.88E-04	31814	31806	31806
	<i>L</i>	0.62	3.67	47.68	32.69	0.0337	8.01E-04	6.53	5.48E-04	31767	31755	31759
	<i>W</i>	1.49	54.09	48.87	33.36	0.0967	2.20E-16	85.91	1.74E-07	32687	32674	32679
2003	<i>P5</i>	4.45	203.77	58.99	37.66	0.0783	0.197	1.23	0.256	1768	1761	1764
	<i>L</i>	0.52	3.94	58.93	33.05	0.1112	0.019	3.31	0.019	1791	1785	1787
	<i>W</i>	1.59	68.30	61.26	39.37	0.1757	1.72E-05	11.15	3.62E-06	1873	1867	1869
2004	<i>P5</i>	4.91	217.03	55.56	32.59	0.0264	0.975	0.15	0.999	3044	3036	3039
	<i>L</i>	0.48	3.89	55.05	27.76	0.0491	0.398	1.15	0.288	3050	3049	3052
	<i>W</i>	1.88	62.99	55.92	30.97	0.1131	3.99E-04	9.57	1.60E-05	3163	3155	3158
2005	<i>P5</i>	3.64	123.76	46.90	36.63	0.0571	0.232	1.07	0.324	2974	2967	2970
	<i>L</i>	0.56	3.67	45.96	27.95	0.0692	0.085	1.85	0.111	2989	2982	2985
	<i>W</i>	1.45	52.83	47.90	33.53	0.1386	6.25E-06	14.95	1.82E-06	3133	3125	3128
2006	<i>P5</i>	2.50	74.55	49.86	70.85	0.0833	0.020	2.63	0.042	3092	3084	3087
	<i>L</i>	0.67	3.61	46.26	34.74	0.0586	0.205	1.04	0.339	3084	3077	3080
	<i>W</i>	1.41	52.02	47.34	33.95	0.1214	1.13E-04	7.24	2.58E-04	3163	3156	3159
2007	<i>P5</i>	4.51	166.05	47.37	29.92	0.0296	0.916	0.29	0.947	3145	3137	3140
	<i>L</i>	0.50	3.72	46.74	24.65	0.0331	0.834	0.79	0.489	3154	3146	3150
	<i>W</i>	1.85	53.45	47.48	26.69	0.0979	2.27E-03	9.20	2.67E-05	3257	3249	3252
2008	<i>P5</i>	2.69	68.44	40.40	48.49	0.0491	0.392	1.08	0.317	2980	2972	2975
	<i>L</i>	0.64	3.43	37.93	26.92	0.0387	0.695	0.55	0.692	2970	2963	2966
	<i>W</i>	1.54	42.79	38.52	25.59	0.1000	2.40E-03	6.43	6.09E-04	3036	3029	3032
2009	<i>P5</i>	2.64	64.48	39.42	49.45	0.1127	0.014	3.27	0.020	1725	1718	1721
	<i>L</i>	0.64	3.40	36.63	25.84	0.0915	0.077	2.99	0.028	1713	1706	1709
	<i>W</i>	1.46	41.50	37.59	26.14	0.1438	6.30E-04	8.57	6.03E-05	1764	1758	1761
2010	<i>P5</i>	4.03	90.18	29.79	20.92	0.0465	0.426	0.81	0.477	2861	2853	2856
	<i>L</i>	0.53	3.24	29.40	16.92	0.0735	0.043	2.80	0.035	2882	2874	2877
	<i>W</i>	1.61	33.83	30.31	19.26	0.1411	1.41E-06	14.80	1.69E-06	3014	3007	3010
2011	<i>P5</i>	2.35	83.86	62.05	104.65	0.0272	0.967	0.24	0.973	3231	3223	3226
	<i>L</i>	0.72	3.80	57.82	47.25	0.0720	0.065	1.67	0.141	3246	3238	3241
	<i>W</i>	1.31	64.97	59.93	46.22	0.1100	6.61E-04	8.90	3.95E-05	3335	3327	3330
2012	<i>P5</i>	3.37	130.26	54.88	46.83	0.0341	0.807	0.74	0.528	3299	3291	3294
	<i>L</i>	0.59	3.81	53.78	34.90	0.0672	0.083	3.14	0.023	3324	3317	3320
	<i>W</i>	1.54	61.65	55.49	36.83	0.1238	4.11E-05	12.05	1.72E-06	3433	3425	3428
2013	<i>P5</i>	4.26	185.80	56.92	37.83	0.0517	0.332	0.58	0.669	3112	3105	3108
	<i>L</i>	0.51	3.90	56.08	30.64	0.0530	0.303	1.24	0.255	3116	3109	3112
	<i>W</i>	1.77	64.12	57.07	33.25	0.1089	7.08E-04	9.11	3.00E-05	3203	3195	3198

Ср.вр. – средња вредност

Ст.дев. – стандардна девијација

Како се основни статистички параметри PM_{10} доста разликују током десетогодишњег периода, наметнула се потреба за детаљнијом анализом података. Функције су примењиване на периоде од по неколико узастопних година са циљем да се уоче прекиди, тј. помене у изворима емисије у непосредном окружењу места узорковања. Период од 2006. до 2009. године најбоље описује *lognormal* функција расподеле, што може бити узроковано слабљењем локалних антропогених извора (услед реконструкције постројења термоелектрана и централних градских саобраћајница), ниским доприносом транспорта, као и појачаном дисперзијом услед локалних струјања током зимске сезоне. Током периода значајнијег доприноса антропогених извора загађења (2003-2005. и 2011-2013. година)

измерене концентрације најбоље описује *Pearson 5* функција расподеле. Параметри математичких модела функција расподеле се разликују за сваку годину, што је у вези са различитим ситуацијама у околини мерног места. Веће вредности *scale* параметра могу се повезати са променама у интензитету емисије загађења, тј. већом емисијом загађујућих материја (Lu 2004). У прилог овој констатацији су и средње вредности концентрација за 2004, 2005, 2007, 2012 и 2013 (55,6, 47,3, 47,2, 54,9 и 55,2 $\mu\text{g m}^{-3}$) којима одговарају следећи *scale* параметри: 217,03, 123,76, 166,05, 130,26 и 185,80.

У оквиру ове анализе, функција која за одређену годину најбоље описује измерене концентрације, даје и најбоље предвиђање средње вредности концентрације (са сигурношћу већом од 2%). Поређење реалних и теоријском функцијом предвиђених прекорачења прописаних граничних вредности приказано је у табели 6.4.2. Уочава се да *Pearson 5* даје најбољу вероватноћу прекорачења (осим у случају 2010. године), иако за поједине периоде *lognormal* функција расподеле најбоље описује измерене концентрације.

Табела 6.5.1.2. Стварна и функцијом предвиђена вероватноћа прекорачења граничне вредности од 50 $\mu\text{g m}^{-3}$ током појединих година и за цео период од 2003. до 2013. године

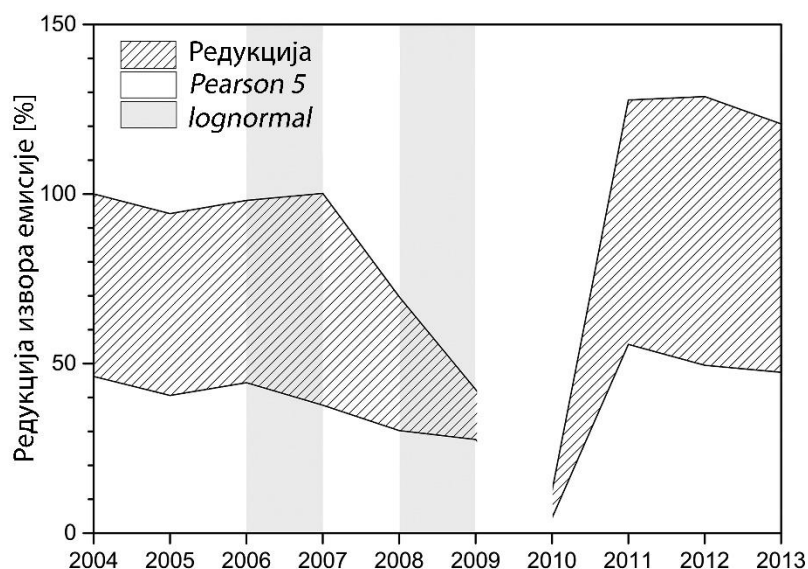
Период	Стварна вероватноћа прекорачења	Теоријско предвиђање прекорачења			Разлика [%]		
		<i>P5</i>	<i>L</i>	<i>W</i>	<i>P5</i>	<i>L</i>	<i>W</i>
2003	0,444	0,490	0,521	0,544	10	17	23
2004	0,444	0,455	0,486	0,523	2	9	18
2005	0,267	0,305	0,333	0,397	14	25	49
2006	0,302	0,298	0,326	0,388	-1	8	28
2007	0,325	0,325	0,351	0,413	0	8	27
2008	0,208	0,216	0,226	0,281	4	9	35
2009	0,160	0,206	0,210	0,269	29	31	68
2010	0,104	0,106	0,104	0,153	2	0	47
2011	0,403	0,395	0,439	0,492	-2	9	22
2012	0,390	0,394	0,431	0,484	1	11	24
2013	0,430	0,432	0,466	0,512	0	8	19
2003-13	0,316	0,319	0,348	0,409	1	10	29

Разлика између актуелних и предвиђених прекорачења је углавном мала, осим у ситуацијама када је број података услед неисправности уређаја мањи (2003. и 2009. године).

6.5.2 Процена неопходне редукције емисије

Неопходна редукција емисије одређена је на основу једначине 5.43, функције која најбоље описује податке за дату годину и вредности локалног позадинског нивоа концентрација. У оквиру ове анализе процењен је интервал потребне редукције у односу на две вредности позадинског нивоа, једне одређене помоћу секторске анализе трајекторија, а друге добијене на основу мерења концентрација на најмање загађеним локацијама у Београду.

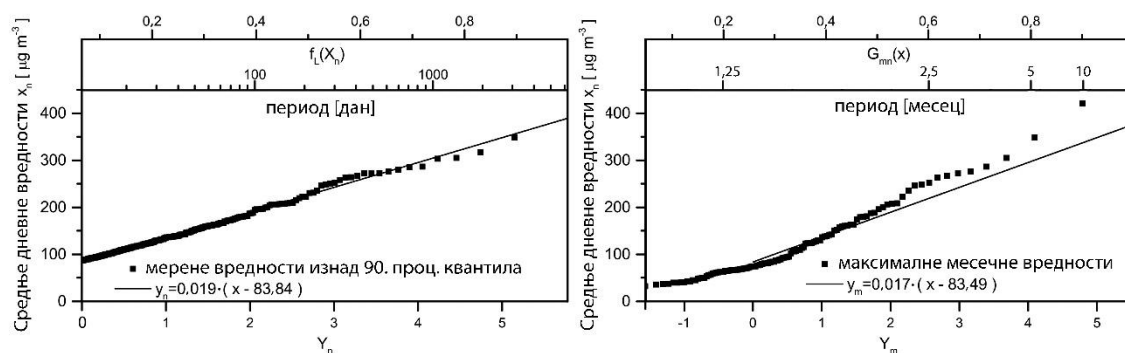
Најмања редукција процењена за 2010. годину износи 12%, док су највише вредности 2011. и 2012. године 128 и 129% (слика 6.4.2.1). Услед високих вредности позадинског нивоа концентрација, процењена редукција је виша од 100% током пет година (2004, 2007, 2011, 2012. и 2013. године), што значи да ни потпуно укидање локалних извора емисије не би било довољно за достизање прописаних стандарда квалитета ваздуха.



Слика 6.5.2.1. Процењени интервали неопходне редукције емисије из извора у периоду од 2003. до 2013. године на мерном месту *Градски завод* у Београду

6.5.3 Анализа екстремних вредности концентрација

Концентрације које прекорачују *US EPA* стандард квалитета ваздуха (екстремне вредности) бележе се у просеку једном до два пута месечно током грејне сезоне од октобра до марта. Током анализираног десетогодишњег периода њихове вредности су биле у интервалу од 87,1 до 420,9 $\mu\text{g m}^{-3}$, рекордни број прекорачења (42% укупног броја) догодио се у новембру 2011. године, када је 15 узастопних дана измерена концентрација изнад 150 $\mu\text{g m}^{-3}$.



Слика 6.5.3.1 Описивање екстремних вредности концентрација PM_{10} , изнад 90 процентног квантила променљивом y_n , Метод 1 (лево) и максималних месечних вредности асимптотском променљивом y_m , Метод 2 (десно)

У анализи екстремних вредности двопараметарска експоненцијална функција (Метод 1) примењена је на 344 податка изнад 90 процентног квантила, са циљем да се одреди кумулативна вероватноћа и период након кога долази до прекорачења екстремне вредности. Са слике 6.4.3.1 се уочава да теоријска функција доста добро описује регион високих вредности концентрација ($r^2 = 0,99$), па се на основу једначина 5.44 и 5.46 за период након кога долази до прекорачења екстремне вредности добија вредност од 35,3 дана (табела 6.5.3.1). Предвиђени број од 97,5 је у доброј је сагласности са стварним бројем прекорачења (92).

Табела 6.5.3.1. Период понављања, број прекорачења критичне вредности и процењена редукција извора емисије

	Период	Број прекорачења		
		Стварни	Предвиђени	Редукција [%]
Метод 1	35,3 дана	92	97,5	44,9
Метод 2	3,6 месеци	32	33,3	34,5

Асимптотска функција расподеле екстремних вредности (Метод 2) искоришћена је за описивање 120 максималних месечних концентрација. На основу једначина 5.45 и 5.47 израчунати су функција расподеле и очекивани период премашивања граничне вредности од 3,6 месеци. Предвиђени и стварни број дана са прекораченим екстремним вредностима су у доброј сагласности (табела 6.5.3.1), и оба описана метода се могу користити за процену редукције извора загађења са циљем да се не прекораче екстремне вредности концентрација током године. Ако се као гранична вредност постави $150 \mu\text{g m}^{-3}$, и очекивани период 365 дана, тј. 12 месеци у Методу 2, најниже концентрације које не би требало да се прекораче су 272,5 и 229,1 $\mu\text{g m}^{-3}$. У том случају, да би критеријум био испуњен, неопходно је смањење емисије за 44,9 или 34,5 %. Високе вредности коефицијента r^2 , као и добра усаглашеност броја предвиђених и стварних прекорачења промовишу ову методу као врло успешну у предвиђању екстремног загађења и процени неопходне редукције у урбаном окружењу.

7. Закључак

У дисертацији је представљено истраживање спроведено на подручју града Београда са циљем формирања опште слике стања квалитета ваздуха и процене могућности и услова коришћења бројних аналитичких метода у анализи концентрација загађујућих материја. Уз утврђивање порекла загађујућих материја у ваздуху, просторне расподеле најважнијих извора емисије и потенцијалних штетних ефеката на здравље становништва у овој области, описане су и основне карактеристике атмосфере, загађујућих материја, као и методе које се користе за мониторинг квалитета ваздуха у оквиру локалне мреже.

Подаци коришћени за анализу обухватали су средње дневне вредности масених концентрација PM_{10} , њиховог хемијског састава (As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb, Cl^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ и бензо(а)пирена) и концентрација чађи, узоркованих и анализираних у периоду од 2011. до 2015. године на 15 мерних места. Други сет података обухватао је сатне вредности масених концентрација PM_{10} и $PM_{2,5}$, концентрације неорганских гасовитих оксида (NO_x , NO_2 , NO , SO_2 , CO и O_3), метеоролошких параметара (температура, влажност, атмосферски притисак, правац и брзина ветра), као и висину планетарног граничног слоја (*ПГС*) за исти период на седам мерних места у Београду.

Детаљна анализа концентрација аеросола и њиховог хемијског састава укључила је основну статистичку анализу података, идентификацију најважнијих извора емисије и процену штетног утицаја на здравље. Извршено је поређење са одговарајућим концентрацијама измереним у другим градовима у свету, као и са концентрацијама које су препоручене домаћом законском регулативом у „Уредби о условима за мониторинг и захтевима квалитета ваздуха“. Сатне вредности масених концентрација омогућиле су анализу динамике загађујућих материја на дневном, недељном, сезонском, годишњем и вишегодишњем нивоу, а у комбинацији са метеоролошким параметрима и просторну расподелу локалних и удаљених извора емисије, процену удела локалних извора, позадинског нивоа и транспорта у измереним концентрацијама PM_{10} и $PM_{2,5}$.

На дугогодишњој бази података показана је *могућност предвиђања* концентрација PM_{10} на основу познатих метеоролошких параметара и концентрација SO_2 , као и могућност *процене неопходне редукције* из извора загађења ради усклађивања нивоа концентрација са прописаним вредностима.

У дисертацији је примењен велики број аналитичких метода захваљујући којима су добијени резултати боље сагледани и интерпретирани. Приказане су теоријске основе: рецепторског модела *Unmix* помоћу кога је извршена идентификација најважнијих извора у околини великог броја мерних места; *CBPF* и поларне кластер анализе, коришћене за одређивање положаја и доприноса извора различитог интензитета у близини мерног места; метода за испитивање периодичности и трендова; *TSA* и *TCA* модела који су коришћени за утврђивање удела транспорта и главних праваца кретања ваздушних маса; хибридних рецепторских модела *PSCF*, *CWT*, као и *RTWC* и *sQTBA*, *први пут коришћених у анализи података из Београда*, у циљу одређивања географских положаја потенцијалних извора загађујућих материја; мултиваријативних метода помоћу којих је добијена прогноза емисије атмосферских аеросола PM_{10} ; две аналитичке технике, мултифракталне и инверзне мултифракталне анализе коришћене у циљу одређивања варијабилности измерених концентрација; статистичких метода за описивање концентрација функцијама расподеле; метода за процену неопходне редукције из извора емисије и метода за процену канцерогених и неканцерогених здравствених ефеката (*US EPA* и *CalEPA*).

У оквиру дисертације приказан је *нов приступ у анализи транспорта* који се првенствено односи на начин рачунања трајекторија кретања ваздушних маса, и динамичко одређивање висине пристизања трајекторије до места рецептора.

Резултати анализе атмосферских аеросола PM_{10} на 15 мерних места указују на повећане вредности масених концентрација у областима под утицајем индустријских извора загађења, интензивних саобраћајних активности и локалних привредних активности. Грејање у деловима града са индивидуалним грејним јединицама представља веома значајан додатни извор загађења током хладнијег дела године. Сезонска варијабилност концентрација, са значајно вишим вредностима током јесени и зиме осим код PM_{10} , изражена је и код арсена и бензо(а)пирена, индикатора сагоревања чврстих фосилних горива. Концентрације

Mn, Ni, Cd, Cr и Pb у Београду, углавном су у доброј сагласности са вредностима забележеним у другим европским и светским градовима, док се за As бележе више вредности. Индустијски процеси ископавања и сагоревања угља у суб-урбаној области Београда представљају значајне изворе арсена, што је потврђено и у оквиру овог истраживања. Максималне концентрације са позитивним трендом забележене су у близини рудника угља, док се у урбаном окружењу смањење концентрација овог елемента дешава као последица преласка на даљински систем грејања. Највише концентрације Cr, Mn и Ni забележене су у урбаним областима под утицајем загађења из саобраћаја, уз прекорачење циљних вредности за Ni на појединим локацијама, док су вредности за Pb високе једино у индустријском басену у Раковици.

Највећи канцерогени здравствени ризик процењен је у околини рудника угља и у близини најпрометнијих градских саобраћајница, док је неканцерогени ризик највише повезан са емисијом из саобраћаја. Од свих анализираних елемената, повећане концентрације хрома највише доприносе здравственом ризику, а бимодални облик расподеле концентрација овог метала указују на доприносе из више различитих типова извора. Прекорачења прописане граничне вредности забележена су у целој испитиваној области за бензо(а)пирен, са максималним средњим вредностима ($13,88 \text{ ng m}^{-3}$) и стопом раста (42%) на локацији у близини термоелектране (*Лазаревац*), што значајно доприноси и повећаном здравственом ризику у овој области.

Коришћењем модела *Unmix* извршена је идентификације доминантних извора емисије на шест мерних места. На локацијама у урбаном окружењу највећи је удео емисије из саобраћаја, великих градских топлана и индивидуалних јединица за грејање. На појединим локацијама идентификоване су локалне привредне активности, али и секундарни аеросоли као последица конфигурације мерног места. Индустијске области карактеришу специфични извори као што су ископавање и сагоревање угља, и ресуспензија честица са пепелишта термоелектране.

Резултати *CBPF* и поларне кластер анализе показали су да је на свим локацијама доминантан утицај локалних извора, са уделом преко 50% у измереним

концентрацијама. На појединим мерним местима *CBPF* је врло успешно примењена на различите интервале концентрација, при чему су у окружењу идентификовани извори и нешто слабијег интензитета. Анализа дневне, недељне и сезонске периодичности масених концентрација PM_{10} и $PM_{2,5}$ показала је да су главни извори емисије у Београду и околини антропогеног порекла, саобраћај и грејање у урбаном окружењу, и индустријски извори, ресуспензија и пољопривредне активности у субурбаном и руралном окружењу. Секторском анализом трајекторија (*TSA*) потврђен је утицај јаким локалних извора на измерене концентрације, док је на појединим мерним местима забележен и значајан удео позадинског нивоа концентрација, било као последица конфигурације мерног места (у улици кањонског типа) или значајне ресуспензије (у близини рудника угља).

Допринос транспорта атмосферских аеросола измереним концентрацијама на подручју Београда процењен је у интервалу од 16 до 32%. Према *TSA*, највеће загађење пристизало је из западних и југозападних области, док је најмања количина загађујућих материја долазила из северних и северозападних области. Највећа фреквенција пристизања ваздушних маса у испитивану област је из правца југоистока и северозапада, док је најмања учестаност управо из најзагађенијих сектора, што у великој мери умањује њихов штетан утицај на квалитет ваздуха у Београду.

У оквиру дисертације анализа транспорта загађујућих материја спроведена је у циљу одређивања удаљених области потенцијалних извора загађења, али и одређивања адекватног начина примене хибридних рецепторских модела *PSCF*, *CWT*, *RTWC* и *sQTBA*. Детаљна анализа је урађена на великом броју мерних места и за различите фракције атмосферских аеросола, при чему резултати истраживања указују на неопходност претходне припреме концентрација у циљу одређивања удела транспорта у измереним вредностима, и упаривања са одговарајућим трајекторијама кретања ваздушних маса. Значајна разлика како у доприносу транспорта, тако и у географском положају потенцијалних извора емисије уочава се током различитих сезона као последица различитих метеоролошких услова, а нарочито висине *ПГС*. Анализа указује и на разлике које се појављују као последица дужине анализираног периода, при чему се краћи периоди одликују лошијом статистиком и већом варијабилношћу података. Може се закључити, да се

применом мултирецепторских варијанти хибридних рецепторских модела добија најкомплетнија слика утицаја и доприноса удаљених извора измереним концентрацијама.

У дисертацији је приказана успешна примена мултиваријационих метода у анализи података из области животне средине, при чему је помоћу класификационих и регресионих метода извршена прогноза вредности масених концентрација PM_{10} на основу познатих метеоролошких параметара и концентрација SO_2 . Мултифрактална и инверзна мултифрактална анализа указале су на различиту варијабилност података у различитим периодима, као и на постојање значајних сингуларитета.

Статистичком анализом података функцијама расподеле, слика је употпуњена проценом неопходне редукције загађења за достизање стандарда квалитета ваздуха. На основу анализе десетогодишње базе података масених концентрација PM_{10} , закључак је да би, на одабраном мерном месту у урбаном градском језгру услед високих позадинских вредности концентрација, и потпуно укидање локалних извора емисије било недовољно за достизање стандарда квалитета.

Методе за процену здравственог ризика су дале упозоравајућу процену могућих штетних здравствених ефеката по становнике Београда, при чему би се уз већи број анализираних једињења и елемената могли добити прецизнији резултати. Модел *Unmix* примењен на разнородним локацијама у урбаном, индустријском и руралном окружењу врло успешно је извршио раздвајање главних извора емисије, што га промовише у добру аналитичку методу, која уз податке о неопходној редукцији пружа могућност процене редукције специфичних извора у циљу постизања бољег квалитета ваздуха. Савремене методе мултифракталне и инверзне мултифракталне анализе омогућавају уочавање промене у варијабилности података, било као последица промене у изворима загађења или метеоролошким параметрима. С друге стране веза између метеоролошких параметара и концентрација загађујућих материја омогућава да се коришћењем *MVA* метода успешно врши прогноза повећаних вредности концентрација и осетљиве групе становништва упозоравају у случајевима повећане загађености ваздуха. Хибридни рецепторски модели уз примењена унапређења дају довољно добру процену утицаја прекограничног

транспорта чије познавање је још један од предуслова за формирање опште слике стања квалитета ваздуха у некој области. На основу свега изнетог у оквиру дисертације формирана је добра основа за разумевање порекла загађујућих материја, њихове динамике, могућности процене неопходне редукције и предвиђања повећаних концентрација честичног загађења у широкој области коју обухвата град Београд.

Литература

Akaike, H. (1976). Canonical correlation analysis of time series and the use of an information criterion. In: Mehra, RK, Lainiotis DG (eds) System identification: Advances and Case Studies, Academic Press, New York, pp 27-96

Almeida, S. M., Pio, C. A., Freitas, M. C., Reis, M. A., & Trancoso, M. A. (2005). Source apportionment of fine and coarse particulate matter in a sub-urban area at the Western European Coast. Atmospheric Environment, 39(17), 3127-3138.

AQE (2015). Air quality in Europe — 2015 report.

<http://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2015>

Brun, R., & Rademakers, F. (1997). ROOT—an object oriented data analysis framework. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 389(1), 81-86.

CalEPA (2003) Air Toxic Hot Spots Program Guidance Manual for Preparation of Health Risk Assessment, California Environmental Protection Agency Office of Environmental Health Hazard Assessment (OEHHA) <http://oehha.ca.gov/> (приступљено марта 2015. године)

CalEPA (2008) Air Toxics Hot Spots Risk Assessment Guidelines, Technical Support Document For the Derivation of Noncancer Reference Exposure Levels, California Environmental Protection Agency Office of Environmental Health Hazard Assessment (OEHHA) <http://oehha.ca.gov/> (приступљено марта 2015. године)

CEN (2015). www.kvalitet.org.rs/organizacije/institut-za-standardizaciju-srbije (приступљено марта 2016. године)

Cheng, I., Zhang, L., Blanchard, P., Dalziel, J., and Tordon R. (2013) Concentration-weighted trajectory approach to identifying potential sources of speciated atmospheric mercury at an urban coastal site in Nova Scotia, Canada. Atmos. Chem. Phys. 13, 6031-6048.

Dahmani, B. (2011), The Assessment of SO in Urban Airborne Particulate Matter, Ed by : Zereini, Fathi, Wiseman, Clare L. S.

DEFRA(2002). <https://www.gov.uk/government/organisations/department-for-environment-food-rural-affairs>

Diaz, R.V., Dominguez, E.R. (2009) Health risk by inhalation of PM_{2.5} in the metropolitan zone of the City of Mexico. *Ecotox Environ Safe* 72: 866-871.

Directive 2008/50/EC (2008).

eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:152:0001:0044:EN:PDF
(приступљено марта 2016. године)

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.

EEA (2015). www.eea.europa.eu/policy-documents/directive-94-63-ec
(приступљено марта 2016. године)

EEA (2015). www.eea.europa.eu/policy-documents/directive-94-63-ec
(приступљено марта 2016. године)

EPAб (2014). www.epa.gov/groundlevelozone/ (приступљено марта 2016. године)

EPAа (2014). www.epa.gov/oaqps001/sulfurdioxide/ (приступљено марта 2016. године)

Georgopoulos, P.G., Seinfeld, J.H. (1982) Statistical distributions of air pollutant concentrations. *Environ Sci Technol* 16: 401-416.

Halmann, M. M., and Steinberg, M. (1998). Greenhouse gas carbon dioxide mitigation: science and technology. CRC press.

Hannan, E.J., Quinn, B.G. (1979). The determination of the order of an autoregression. *J R Stat Soc* 41: 190-195.

Henry R.C., (1997). History and Fundamentals of Multivariate Air Quality Receptor Models, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 37, 525–530.

- Henry, R. C., Park, E. S., and Spiegelman, C. H. (1999). Comparing a new algorithm with the classic methods for estimating the number of factors. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 48(1), 91-97.
- Hoecker, A., et al., TMVA Users Guide – Toolkit for Multivariate Data Analysis, PoSACAT 040 (2007), arxiv.org/abs/hep-ex/0703033
- Hsu, Y.-K., Holsen, T.M. and Hopke, P.K. (2003). Comparison of hybrid receptor models to locate PCB sources in Chicago. *Atmospheric Environment*, 37, 545-562.
- INRIA, software Fraclab, A fractal analysis toolbox for signal and image processing. <http://fraclab.saclay.inria.fr/works/biomedica> (посетовано март 2015. године)
- Johansson, C., Norman, M., & Burman, L. (2009). Road traffic emission factors for heavy metals. *Atmospheric Environment*, 43(31), 4681-4688.
- Jordan, C., Fitz, E., Hagan, T., Sive, B., Frinak, E., Haase, K., ... & Talbot, R. (2009). Long-term study of VOC measured with PTR-MS at a rural site in New Hampshire with urban influences. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(14), 4677-4697.
- Keeler, G.J. and Samson P.J. (1989). Spatial representativeness of trace–element ratios *Environmental Science & Technology*, 23, 1358–1364.
- Khalil, M. A. K. and Rasmussen, R. A. (2003). Tracers of wood smoke. *Atmospheric Environment*, 37(9), 1211-1222.
- Ki-Hyun K., Shamin A. J., Ehsanul K., Richard J.C.B. (2013). A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environment international*, 60: 71-80.
- Kneen, M. A., & Annegarn, H. J. (1996). Algorithm for fitting XRF, SEM and PIXE X-ray spectra backgrounds. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 109, 209-213.
- Lu HC, Fang GC (2003) Predicting the exceedances of a critical PM10 concentration – a case study in Taiwan. *Atmos Environ* 37: 3491-3499.
- Maletić, D. M., Udovičić, V. I., Banjanac, R. M., Joković, D. R., Dragić, A. L., Veselinović, N. B., and Filipović, J. Z. (2014). Comparison of multivariate

classification and regression methods for the indoor radon measurements. Nuclear Technology and Radiation Protection, 29(1), 17-23.

Mancuso TF (1997) Chromium as an industrial carcinogen: Part 1. Am J Ind Med 31: 129-139

Mijić, Z., Tasić, M., Rajšić, S., Novaković, V. (2009). The statistical characters of PM10 in Belgrade area. Atmos Res 92: 420-426.

NAAQS (1990). EPA National Ambient Air Quality Standards, <https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants/naaqs-table> (приступљено марта 2016. године)

NAEI (2014) naei.defra.gov.uk/ (приступљено марта 2015. године)

Ngakan M., Made S. and Ketut A.P. (2014). Correction position of coordinates from data gps logger in google maps by using Lagrange interpolation method, Journal of Theoretical and Applied Information Technology 59, 253-268.

Norris, G., Vedantham, R., Duvall, R., & Henry, R. C. (2007). EPA Unmix 6.0 fundamentals and user guide. US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC.

Openair (2016) <https://cran.r-project.org/web/packages/openair/openair.pdf> (приступљено марта 2016. године)

Pacyna, J. M. (1984). Estimation of the atmospheric emissions of trace elements from anthropogenic sources in Europe. Atmospheric Environment (1967), 18(1), 41-50.

PDERS (2014). arxiv.org/abs/hep-ex/0211019 (приступљено марта 2015. године)

Perceptron (2014). root.cern.ch/root/html/TMultiLayerPerceptron.html (приступљено марта 2015. године)

Perišić, M., Stojić, A., Stojić, S. S., Šoštarić, A., Mijić, Z., & Rajšić, S. (2015). Estimation of required PM10 emission source reduction on the basis of a 10-year period data. Air Quality, Atmosphere & Health, 8, 379 – 389.

Pongpiachan, S. and Iijima, A. (2016) Assessment of selected metals in the ambient air PM10 in urban sites of Bangkok (Thailand). Environ Sci Pollut Res 23:2948–2961.

Pope III, C. A. and Dockery, D. W. (2006). Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. Journal of the air & waste management association, 56(6), 709-742.

Popovic A. and Djordjevic D. (2015). Trace and Major Elements in Ash of “Nikola Tesla A” Power Plant Dump (I)-Leached Concentrations and Environmental Implications. Energy Sources- Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects, 37, 1224-1232.

RasterVis, (2015). <https://cran.r-project.org/web/packages/rasterVis/rasterVis.pdf>

Rastogi, A.K. (2013) <http://code.google.com/p/metcor/> (приступљено марта 2015. године)

Reljin I, Reljin B, Pavlović I, Rakočević I (2000) Multifractal analysis of gray-scale images. In Electrotechnical Conference, 2000. MELECON 2000. 10th Mediterranean, Vol. 2, IEEE, 490-493.

RHMZ. (2014). Republički hidrometeorološki zavod. www.hidmet.gov.rs/latin/meteorologija/klimatologija_srbije.php (приступљено марта 2016. године)

Rojas, R. (1996). Neural Networks, Springer-Verlag, Berlin.

Rost, J., Holst, T., Sahn, E., Klingner, M., Anke, K., Ahrens, D., Mayer, H. (2009) Variability of PM₁₀ concentrations dependent on meteorological conditions. Int Jour Environ Poll 36(1): 3-18.

Ruf, T. (1999). The Lomb-Scargle periodogram in biological rhythm research: analysis of incomplete and unequally spaced time-series. Biological Rhythm Research, 30(2), 178-201.

Schauer, J.J., Lough, G.C., Shafer, M.M., Christensen, W.F., Arndt, M.F., DeMinter, J.T, Park JS. (2006). Characterization of metals emitted from motor vehicles. Res Rep Health Eff Inst. discussion 77-88.

Schwartz, J. (1997). Air pollution and hospital admissions for cardiovascular disease in Tucson. Epidemiology 371-377.

Seibert, P., Kromp-Kolb, H., Baltensperger, U., Jost, D.T., Schwikowski, M., Kasper, A. and Puxbaum, H. (1994). Trajectory analysis of aerosol measurements at high alpine sites. In: B.P. M., B. P., C. T. and S. W. (Editors), Transport and Transformation of Pollutants in the Troposphere. Academic Publishing, Den Haag, pp. 689-693.

Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N. (2012). Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. John Wiley & Sons.

Seitz, J., Tong, C. (2013). SNAA207 - LMP91051 NDIR CO₂ Gas Detection System (PDF). Texas Instruments.

Shah P., Strezov V., Stevanov C. and Nelson P.F. (2007). Speciation of Arsenic and Selenium in Coal Combustion Products. Energy & Fuels, 21, 506-512.

Sofowote U, Su Y, Dabek-Zlotorzynska E, Rastogi A, Brook J, Hopke F (2015) Sources and temporal variations of constrained PMF factors obtained from multiple-year receptor modeling of ambient PM_{2.5} data from five speciation sites in Ontario, Canada. Atmospheric Environment 108: 140-150

Stohl A. (1998). Computation accuracy and applications of trajectories - A review and bibliography. Atmospheric Environment 32, 947-966.

Stojić, A (2015c). Analiza raspodela i dinamike isparljivih organskih molekula I aerosola u troposferi: Lidar I masena spektrometrija, doktorska disertacija.

Stojić, A., Maletić, D., Stojić, S. S., Mijić, Z., & Šoštarić, A. (2015a). Forecasting of VOC emissions from traffic and industry using classification and regression multivariate methods, Science of the Total Environment, 521, 19-26.

Stojić, A., Stanišić, Stojić, S., Reljin I., Čabarkapa M., Šoštarić A., Perišić M. and Mijić, Z. (2016). Comprehensive analysis of PM₁₀ in Belgrade urban area on the basis of long-term measurements. Environ Sci Pollut Res (*online February 2016*)

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

Stull, R. B. (1988). An introduction to boundary layer meteorology (Vol. 13). Springer Science & Business Media.

US EPA (2011) Exposure Factors Handbook. Office of Research and Development, Washington, DC

US EPA (2013) Integrated Risk Information System (IRIS). United States Environmental Protection Agency (USEPA) <http://www.epa.gov/iris> (приступљено марта 2015. године)

Véhel JL (1998) Introduction to the multifractal analysis of images. Fractal Image Encoding and Analysis 159:299–341

Wang, Y. Q. (2014). MeteoInfo: GIS software for meteorological data visualization and analysis. Meteorological Applications, 21(2), 360-368.

Wang, Y. Q., Zhang, X. Y., & Draxler, R. R. (2009). TrajStat: GIS-based software that uses various trajectory statistical analysis methods to identify potential sources from long-term air pollution measurement data. Environmental Modelling & Software, 24(8), 938-939.

Warneck P. (1988): Chemistry of the Natural Atmosphere, New York: Academic Press.

Watson, J. G., Chen, L. W. A., Chow, J. C., Doraiswamy, P., and Lowenthal, D. H.(2008). Source Apportionment: Findings from the U.S. Supersites Program, JAPCA J. Air Waste Ma. 58, 265–288.

WHO (2000). WHO Air Quality Guidelines - Second Edition, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark, 2000

WHO (2001) Arsenic and arsenic compounds, Environmental health criteria 224

WHO (2013). <http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2014/air-pollution/en/>, (приступљено марта 2016. године).

WHO (2014). www.who.int/ipcs/publications/ehc/en/ehc_213_part_1.pdf?ua=1 (приступљено марта 2016. године)

Wood, S. (2006). Generalized additive models: an introduction with R. CRC press.

Yadav, S., Tandon, A., Tripathi, J.K., Yadav, S. and Attri, A.K. (2016). Statistical assessment of respirable and coarser size ambient aerosol sources and their timeline trend profile determination: A four year study from Delhi. *Atmospheric Pollution Research* 7, 190 – 200.

Yang, H. J., Roe, B. P., & Zhu, J. (2005). Studies of boosted decision trees for MiniBooNE particle identification. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 555(1), 370-385.

Zhang, Q., Yan, R., ... Zhang, X. (2015). A Heavy Haze Episode in Shanghai in December of 2013: Characteristics, Origins and Implications. *Aerosol and Air Quality Research*, 15: 1881–1893.

Zhou L.M., Hopke P.K., Paatero P., Ondov J.M., Pancras J.P., Pekney N.J. and Davidson C.I. (2004). Advanced factor analysis for multiple time resolution aerosol composition data *Atmospheric Environment*, 38, 4909–4920.

Zhu, L., Huang, X., Shi, H., Cai, X., & Song, Y. (2011). Transport pathways and potential sources of PM 10 in Beijing. *Atmospheric Environment*, 45(3), 594-604.

Веселиновић Д., Гржетић И., Ђармати С. и Марковић Д. (1995). Стања и процеси у животној средини, Факултет за физичку хемију Универзитета у Београду.

Закон о заштити ваздуха од загађивања (1965.) – објављен у „Сл. лист СФРЈ“, бр.30/65 од 1965. године.

Закон о заштити животне средине (1991.) – објављен у „Сл. лист СРЈ“, бр. 66/91, од 1991. године.

ПКВ, 2016.

<http://www.beograd.rs/download.php/documents/PlankvalitetavazduhaEkologija.pdf>

(приступљено марта 2016. године)

Правилник о граничним вредностима, методама мерења имисије, критеријумима за успостављање мерних места и евиденцији података (1992.) –

објављен у „Сл. гласник РС“, бр. 54/92, II део тачка 2, Заштита ваздуха члан 18-22.

Програм контроле квалитета ваздуха у 1994. и 1995. години – објављен у „Сл. гласник РС“, бр. 70/93, од 1993. године.

Уредба, 2010. Уредба о условима за мониторинг и захтевима квалитета ваздуха – објављена у „Сл.гласник РС“, бр. 11/2010 и 75/2010, од 2010. године.

Уредба, 2011. Уредба о утврђивању програма контроле квалитета ваздуха у државној мрежи - објављена у "Сл. гласнику РС", бр. 58 од 5. августа 2011. године.

Табела А-1. Основни статистички параметри концентрација PM_{10} [$\mu g m^{-3}$], As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb и BaP [$ng m^{-3}$] на петнаест мерних места у Београду за период од 2011. до 2015. године

ГЗЈЗ								
	Бр. података	Ср. вредност	Ст. дев.	Медиана	Мин.	Макс.	95 проц. квантил	5 проц. квантил
PM_{10}	303	50.88	40.84	37.75	9.2	292.32	110.11	20.66
As	303	2.11	2.44	1.24	<Г.Д.	14.88	6.93	<Г.Д.
Cd	303	0.2	0.28	0.1	<Г.Д.	1.84	0.74	<Г.Д.
Cr	255	7.54	2.28	7.27	3.02	17.05	12	4.65
Mn	255	6.02	3.13	5.59	<Г.Д.	22.77	11.23	<Г.Д.
Ni	303	4.7	3.9	3.91	<Г.Д.	28.74	11.86	<Г.Д.
Pb	302	8.18	8.88	6.01	<Г.Д.	65.33	24.09	<Г.Д.
BaP	303	2.91	5.34	0.91	<Г.Д.	52.1	12.22	0.12
СЈ								
	Бр. података	Ср. вредност	Ст. дев.	Медиана	Мин.	Макс.	95 проц. квантил	5 проц. квантил
PM_{10}	523	54.32	37.75	41.34	7.43	249.46	126.97	20.26
As	523	3.48	4.71	1.81	<Г.Д.	37.45	11.46	<Г.Д.
Cd	523	0.26	0.33	0.14	<Г.Д.	2.39	0.92	<Г.Д.
Cr	478	14.06	9.96	10.34	<Г.Д.	111.99	32.12	5.7
Mn	478	12.46	9.65	9.51	<Г.Д.	64.24	32.58	<Г.Д.
Ni	523	8.52	8.72	6.1	<Г.Д.	72.72	22.39	<Г.Д.
Pb	523	12.04	11.72	8.57	<Г.Д.	104.01	32.35	<Г.Д.
BaP	177	6.26	7.41	3.74	0.09	42.51	21.28	0.13
БО								
	Бр. података	Ср. вредност	Ст. дев.	Медиана	Мин.	Макс.	95 проц. квантил	5 проц. квантил
PM_{10}	200	36.31	22.39	29.9	11.05	162.16	74.28	16.1
As	200	4.38	5.37	2.46	<Г.Д.	44.38	15.16	<Г.Д.
Cd	200	0.37	0.4	0.24	<Г.Д.	2.25	1.22	<Г.Д.
Cr	153	15.64	10.15	14.76	<Г.Д.	65.32	30.97	5.63
Mn	153	10.29	6.51	8.69	<Г.Д.	40.64	21.63	<Г.Д.
Ni	200	9.81	10.6	6.83	<Г.Д.	94.7	25.22	<Г.Д.
Pb	200	14.49	16.38	9.66	<Г.Д.	157.72	36.9	<Г.Д.
BaP	200	1.85	2.83	0.71	0.03	18.86	6.13	0.07
БАС								
	Бр. података	Ср. вредност	Ст. дев.	Медиана	Мин.	Макс.	95 проц. квантил	5 проц. квантил
PM_{10}	185	62.34	40.52	49.46	17.75	338.02	130.05	27.03
As	185	4.04	4.81	2.62	<Г.Д.	46.88	11.7	<Г.Д.
Cd	185	0.82	1.32	0.45	<Г.Д.	10.45	3.3	<Г.Д.
Cr	139	19.45	12.5	17.01	4.25	70.18	44.04	7.07
Mn	138	68.22	73.14	35.32	4.95	337.82	224.65	7.55
Ni	185	21.28	21.15	13.65	3.06	137.12	53.27	4.97
Pb	183	20.76	19.43	15.72	<Г.Д.	199.9	49.83	5.7
BaP	181	2.01	3.38	0.78	0.04	24.5	9.5	0.15
ВФ								
	Бр. података	Ср. вредност	Ст. дев.	Медиана	Мин.	Макс.	95 проц. квантил	5 проц. квантил
PM_{10}	144	49.57	32.49	40.69	14.35	273.99	104.69	23.6
As	144	5.34	6.29	2.62	<Г.Д.	37.23	16.15	<Г.Д.
Cd	143	0.7	0.63	0.5	<Г.Д.	5.39	2.04	<Г.Д.
Cr	97	24.65	11.36	22.72	7.88	67.18	53.01	13.97
Mn	97	23.72	9.02	22.72	6.28	50.05	38.81	10.38
Ni	143	23.06	15.48	19.37	<Г.Д.	76.86	52.7	4.11
Pb	144	21.27	17.98	15.49	<Г.Д.	90.65	65.03	5.94
BaP	144	2.68	4.26	1.17	0.06	30.29	10.07	0.12

КБЦ								
	Бр. података	Ср. вредност	Ст. дев.	Медиана	Мин.	Макс.	95 проц. квантил	5 проц. квантил
PM ₁₀	125	40.04	29.83	31.6	9.97	244.11	95.94	18.41
As	125	4.02	5.34	2.06	<Г.Д.	34.32	13.99	<Г.Д.
Cd	124	0.42	0.52	0.28	<Г.Д.	3.31	1.16	<Г.Д.
Cr	79	20.55	7.98	19.31	8.75	48.04	38.2	11.5
Mn	79	13.63	6.61	11.77	5.08	34.96	28.95	5.93
Ni	125	22.18	23	13.26	<Г.Д.	106.1	69.01	3.47
Pb	123	14.86	12.84	11.63	<Г.Д.	96.45	33.47	<Г.Д.
BaP	102	1.9	2.59	0.79	0.08	12.68	7.85	0.13
НБГ								
	Бр. података	Ср. вредност	Ст. дев.	Медиана	Мин.	Макс.	95 проц. квантил	5 проц. квантил
PM ₁₀	302	46.43	39.72	34.13	9.24	380.82	106.05	15.58
As	302	2.09	2.37	1.21	<Г.Д.	13.06	7.09	<Г.Д.
Cd	302	0.22	0.35	0.12	<Г.Д.	3.8	0.66	<Г.Д.
Cr	254	8.22	6.31	7.13	2.92	97.29	13.53	4.59
Mn	254	7.25	8.13	5.99	<Г.Д.	113.79	16.57	<Г.Д.
Ni	302	3.94	4.4	2.27	<Г.Д.	52.91	10.57	<Г.Д.
Pb	302	9.18	11.33	6.39	<Г.Д.	121.21	22.73	<Г.Д.
BaP	301	3	5.91	0.83	0.01	55.79	11.24	0.08
ЈНА								
	Бр. података	Ср. вредност	Ст. дев.	Медиана	Мин.	Макс.	95 проц. квантил	5 проц. квантил
PM ₁₀	182	46.57	30.67	39.54	13.59	196.45	110.64	18.18
As	182	4.21	4.71	2.5	<Г.Д.	27.43	14.74	<Г.Д.
Cd	182	0.46	0.54	0.31	<Г.Д.	4.56	1.31	<Г.Д.
Cr	92	15.26	9	13.55	3.62	47.73	32.75	5.67
Mn	92	13.14	9.31	11.63	<Г.Д.	50.35	32.2	<Г.Д.
Ni	182	22.18	26.82	15.69	<Г.Д.	251.71	59.05	4.03
Pb	182	17.66	21.43	13.83	<Г.Д.	207.5	40.62	<Г.Д.
BaP	182	2.49	4.07	0.8	0.08	26.18	11.12	0.1
РШ								
	Бр. података	Ср. вредност	Ст. дев.	Медиана	Мин.	Макс.	95 проц. квантил	5 проц. квантил
PM ₁₀	198	45.01	38.75	34.97	11.96	373.05	108.07	16.65
As	198	5.55	7.19	2.43	<Г.Д.	44.57	21.64	<Г.Д.
Cd	198	0.51	0.6	0.27	<Г.Д.	3.14	1.77	<Г.Д.
Cr	150	17.16	10.21	15.86	3.3	63.72	32.26	6.27
Mn	151	19.2	14.49	14.99	<Г.Д.	89.57	43.54	4.87
Ni	198	9.04	8.76	6.26	<Г.Д.	66.73	24.04	<Г.Д.
Pb	195	21.74	24.83	15.54	<Г.Д.	280.98	59.46	5.05
BaP	193	2.59	4.14	0.99	<Г.Д.	28.92	10.3	0.13
ЈР								
	Бр. података	Ср. вредност	Ст. дев.	Медиана	Мин.	Макс.	95 проц. квантил	5 проц. квантил
PM ₁₀	179	59.47	37.41	48.55	8.42	317.32	126.73	26.69
As	175	3.97	3.67	2.67	<Г.Д.	18.34	12.77	<Г.Д.
Cd	177	0.87	1.25	0.47	<Г.Д.	10.81	2.9	<Г.Д.
Cr	104	14.55	7.17	13.35	3.12	41.69	27.68	6.35
Mn	105	65.19	50.75	57.31	4.37	274.65	170.26	8.97
Ni	178	8.26	11.6	5.84	<Г.Д.	119.92	17.07	<Г.Д.
Pb	178	89.41	136.26	41.4	5.05	766.51	370.21	6.94
BaP	124	1.67	2.11	0.91	0.05	12.12	5.71	0.13
ОБ								
	Бр. података	Ср. вредност	Ст. дев.	Медиана	Мин.	Макс.	95 проц. квантил	5 проц. квантил
PM ₁₀	187	39.41	28.92	28.96	6.34	173.83	96.75	14
As	187	3.09	3.97	1.64	<Г.Д.	29.55	10.02	<Г.Д.
Cd	187	0.13	0.15	0.05	<Г.Д.	1.14	0.39	<Г.Д.
Cr	187	7.05	2.8	6.77	2.99	26.92	11.25	4.12
Mn	187	3.9	2.88	2	<Г.Д.	22.72	8.36	<Г.Д.
Ni	187	2.12	1.82	1.5	<Г.Д.	19.27	4.39	<Г.Д.
Pb	187	5.03	5	2.5	<Г.Д.	36.65	15.05	<Г.Д.
BaP	178	2.59	3.56	0.95	0.03	17.34	10.49	0.09

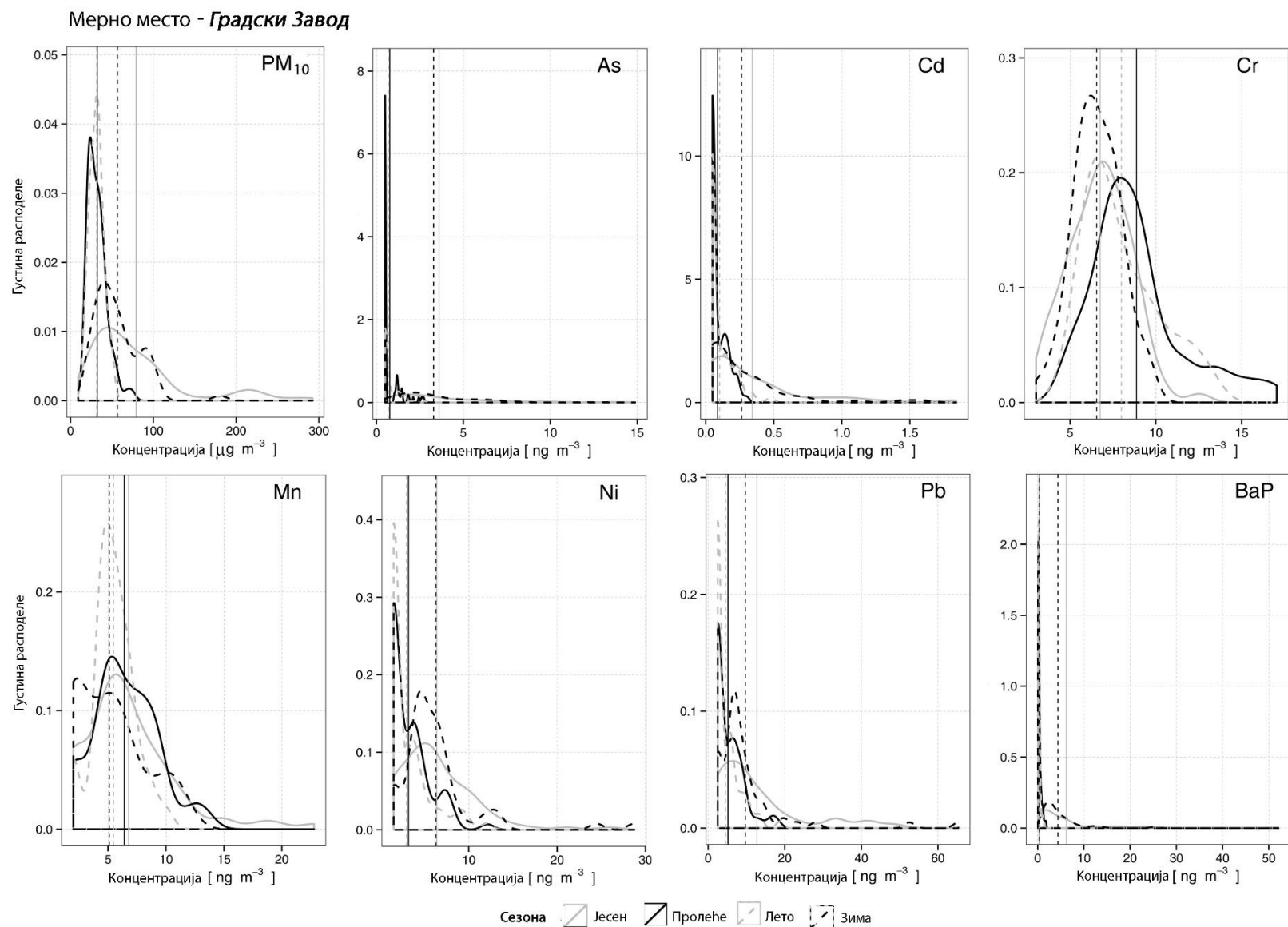
КР								
	Бр. података	Ср. вредност	Ст. дев.	Медиана	Мин.	Макс.	95 проц. квантил	5 проц. квантил
PM ₁₀	201	47.74	38.29	38.59	6.52	389.84	102.72	17.43
As	201	3.37	4.3	2.07	<Г.Д.	33.73	9.78	<Г.Д.
Cd	200	0.36	0.4	0.24	<Г.Д.	2.16	1.14	<Г.Д.
Cr	105	12.1	6.96	10.39	3.73	39.51	25.66	4.66
Mn	106	9.72	6.6	8.1	<Г.Д.	38.87	19.38	<Г.Д.
Ni	200	7.11	8.83	4.91	<Г.Д.	76.67	18.51	<Г.Д.
Pb	201	15.03	15.1	11.09	<Г.Д.	117.87	45.32	<Г.Д.
BaP	199	2.7	5.13	0.7	<Г.Д.	31.1	11.12	0.1
ЈА								
	Бр. података	Ср. вредност	Ст. дев.	Медиана	Мин.	Макс.	95 проц. квантил	5 проц. квантил
PM ₁₀	367	52.26	45.68	38.07	7.99	350.33	155.52	13.96
As	367	19.18	32.78	5.95	<Г.Д.	264.22	72.38	<Г.Д.
Cd	367	0.29	0.36	0.14	<Г.Д.	2.27	0.99	<Г.Д.
Cr	307	16.87	9.7	16.15	<Г.Д.	67.28	34.65	5.09
Mn	307	8.77	6.74	7.08	<Г.Д.	45.79	21.27	<Г.Д.
Ni	367	4.38	3.86	3.53	<Г.Д.	27.17	12.1	<Г.Д.
Pb	367	11.65	14.1	7.62	<Г.Д.	174.05	31.45	<Г.Д.
BaP	367	13.88	47.08	2.91	<Г.Д.	485.64	43.6	0.11
ГР								
	Бр. података	Ср. вредност	Ст. дев.	Медиана	Мин.	Макс.	95 проц. квантил	5 проц. квантил
PM ₁₀	195	40.3	32.81	29.5	5.43	185.05	106.23	11.78
As	195	5.44	7.55	2.73	<Г.Д.	46.62	23.71	<Г.Д.
Cd	195	0.14	0.15	0.05	<Г.Д.	0.93	0.42	<Г.Д.
Cr	195	8.75	4.75	7.02	3.09	30.01	18.05	4.52
Mn	195	3.37	2.49	2	<Г.Д.	17.89	8.24	<Г.Д.
Ni	195	2.56	2.47	1.5	<Г.Д.	16.82	7.34	<Г.Д.
Pb	195	6.51	5.97	2.5	<Г.Д.	45.22	15.4	<Г.Д.
BaP	195	2.34	2.66	1.25	0.03	13.18	8.47	0.09
ВЦ								
	Бр. података	Ср. вредност	Ст. дев.	Медиана	Мин.	Макс.	95 проц. квантил	5 проц. квантил
PM ₁₀	187	54.98	39.8	40.96	11.59	311.71	132.43	20.3
As	187	12.41	16.57	6.36	<Г.Д.	120.8	39.42	1.51
Cd	187	0.27	0.27	0.2	<Г.Д.	1.41	0.8	<Г.Д.
Cr	125	15	23.04	12.05	<Г.Д.	251.48	29.48	1.27
Mn	125	9.85	7.57	7.9	<Г.Д.	53.58	23.63	<Г.Д.
Ni	187	6.66	11.25	4.49	<Г.Д.	134.75	16.49	<Г.Д.
Pb	187	11.85	11.75	8.67	<Г.Д.	93.1	29.75	<Г.Д.
BaP	173	2.99	4.08	1.32	0.04	27.06	10	0.12

Г.Д. – граница детекције мерне методе

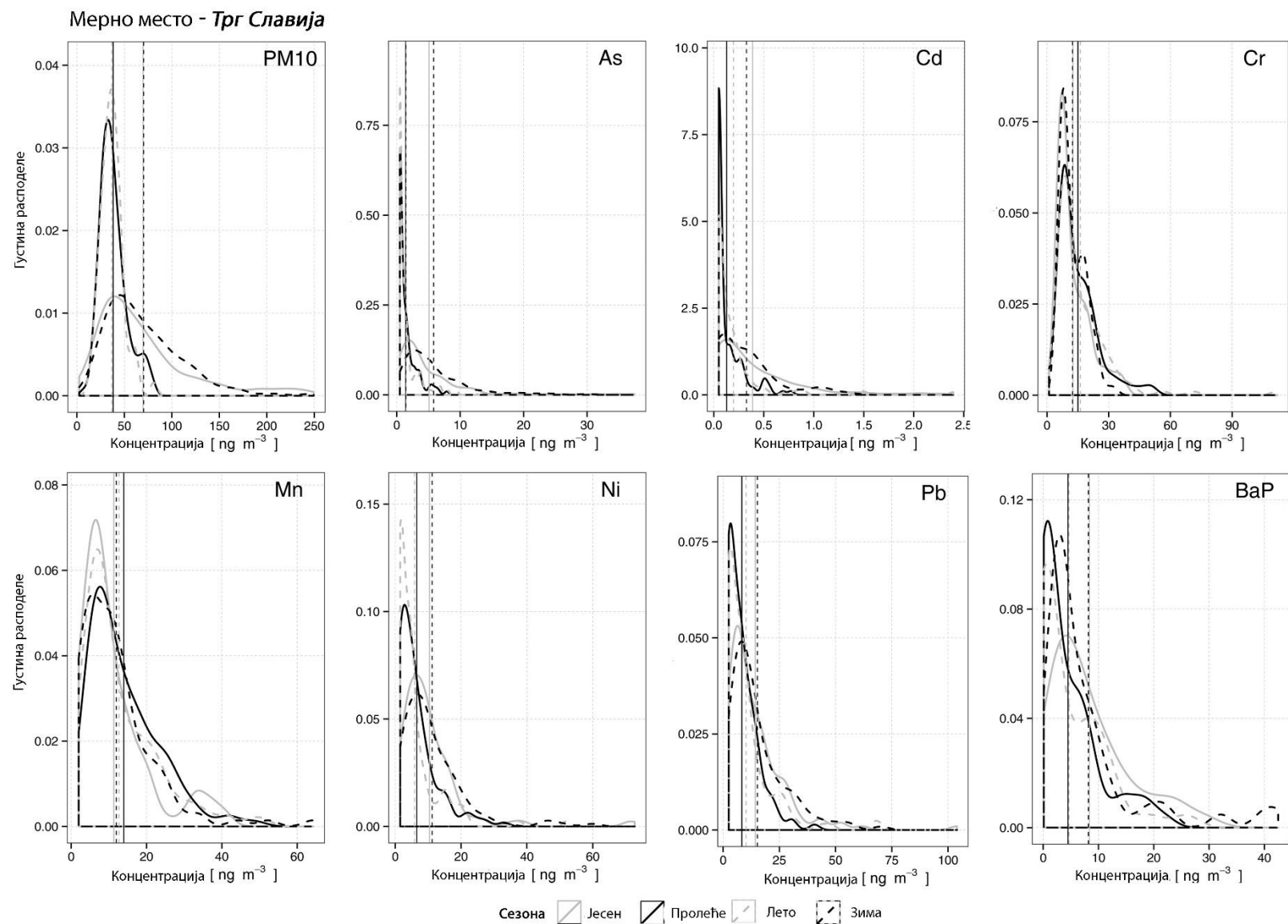
Табела А-2. Средње годишње концентрације PM_{10} [$\mu g m^{-3}$], As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb и BaP [$ng m^{-3}$] на петнаест мерних места у Београду за период од 2011. до 2015. године

ГЗЈЗ								
Година	PM_{10}	As	Cd	Cr	Mn	Ni	Pb	BaP
2011	69.88	2.70	0.24	7.35	6.88	4.94	9.60	4.62
2012	44.80	1.98	0.10	6.28	5.79	3.56	7.20	2.20
2013	40.34	1.76	0.15	8.03	5.56	3.91	5.64	1.69
2014	44.63	1.80	0.24	8.50	5.87	5.19	8.46	2.45
2015	56.43	2.40	0.32	NA	NA	6.32	10.63	3.87
СЛ								
Година	PM_{10}	As	Cd	Cr	Mn	Ni	Pb	BaP
2011	72.11	2.71	0.23	8.75	9.58	5.41	9.55	11.92
2012	51.10	3.97	0.19	15.07	16.68	8.99	14.01	11.89
2013	48.17	4.85	0.39	20.32	14.23	12.23	15.40	12.39
2014	43.43	1.79	0.22	8.62	5.18	6.30	7.92	2.48
2015	44.20	2.16	0.23	NA	NA	7.44	8.34	2.92
БО								
Година	PM_{10}	As	Cd	Cr	Mn	Ni	Pb	BaP
2011	57.33	2.29	0.25	7.55	8.97	5.47	8.86	3.11
2012	36.47	3.63	0.16	8.36	6.38	5.12	7.90	1.94
2013	33.83	5.54	0.40	19.21	11.34	10.13	15.87	1.86
2014	32.98	4.48	0.60	20.93	13.22	9.37	21.22	1.60
2015	36.73	4.34	0.35	NA	NA	15.52	13.94	1.70
БАС								
Година	PM_{10}	As	Cd	Cr	Mn	Ni	Pb	BaP
2011	80.62	2.37	1.40	7.83	113.21	39.24	21.62	2.02
2012	62.79	2.57	1.45	10.41	145.38	43.70	11.33	1.88
2013	60.19	5.09	0.75	26.66	29.40	14.01	23.59	1.33
2014	53.42	4.25	0.62	23.70	27.57	12.33	25.96	2.30
2015	68.39	4.58	0.42	NA	NA	13.25	20.76	2.40
ВФ								
Година	PM_{10}	As	Cd	Cr	Mn	Ni	Pb	BaP
2013	54.31	6.55	0.72	24.22	24.40	21.52	21.43	3.18
2014	41.12	5.13	0.76	25.29	23.19	21.54	24.80	2.22
2015	52.40	4.05	0.64	NA	NA	26.55	17.48	2.50
КБЦ								
Година	PM_{10}	As	Cd	Cr	Mn	Ni	Pb	BaP
2013	39.54	5.15	0.44	22.26	14.25	23.92	14.63	1.64
2014	39.10	4.13	0.60	17.61	12.56	22.81	18.20	0.76
2015	41.17	2.73	0.29	NA	NA	19.88	13.00	2.40
НБГ								
Година	PM_{10}	As	Cd	Cr	Mn	Ni	Pb	BaP
2011	63.98	2.49	0.34	7.39	6.85	3.75	13.47	4.98
2012	42.95	1.85	0.13	6.73	6.52	3.07	7.55	3.52
2013	38.05	1.95	0.15	10.35	6.88	3.96	7.25	1.64
2014	43.71	2.05	0.23	8.42	8.78	3.66	8.63	2.30
2015	42.77	2.14	0.26	NA	NA	5.68	9.01	2.46
ЈНА								
Година	PM_{10}	As	Cd	Cr	Mn	Ni	Pb	BaP
2012	49.19	2.59	0.23	8.43	7.92	47.21	10.76	2.61
2013	51.50	6.04	0.57	20.75	17.35	10.14	22.46	2.39
2014	43.23	4.45	0.64	NA	NA	22.25	22.17	2.29
2015	41.90	3.36	0.34	NA	NA	12.75	13.81	2.71
РШ								
Година	PM_{10}	As	Cd	Cr	Mn	Ni	Pb	BaP
2011	53.83	3.12	0.64	7.02	11.65	3.40	13.76	1.78
2012	51.30	3.79	0.20	9.85	15.95	3.66	12.98	1.94
2013	40.86	7.36	0.53	21.01	19.95	9.67	23.28	2.09
2014	39.15	5.86	0.66	22.29	23.31	9.15	24.98	2.17
2015	47.36	5.48	0.60	NA	NA	14.48	26.40	4.27
ЈР								
Година	PM_{10}	As	Cd	Cr	Mn	Ni	Pb	BaP
2011	74.25	3.42	0.32	7.62	18.59	3.86	41.85	1.14
2012	69.32	3.07	0.65	10.67	53.30	4.17	56.31	1.43
2013	57.51	3.98	1.26	19.30	85.32	7.31	182.83	1.43
2014	53.27	5.40	1.11	NA	NA	8.83	69.91	2.58
2015	52.82	4.03	0.60	NA	NA	13.75	39.63	NA

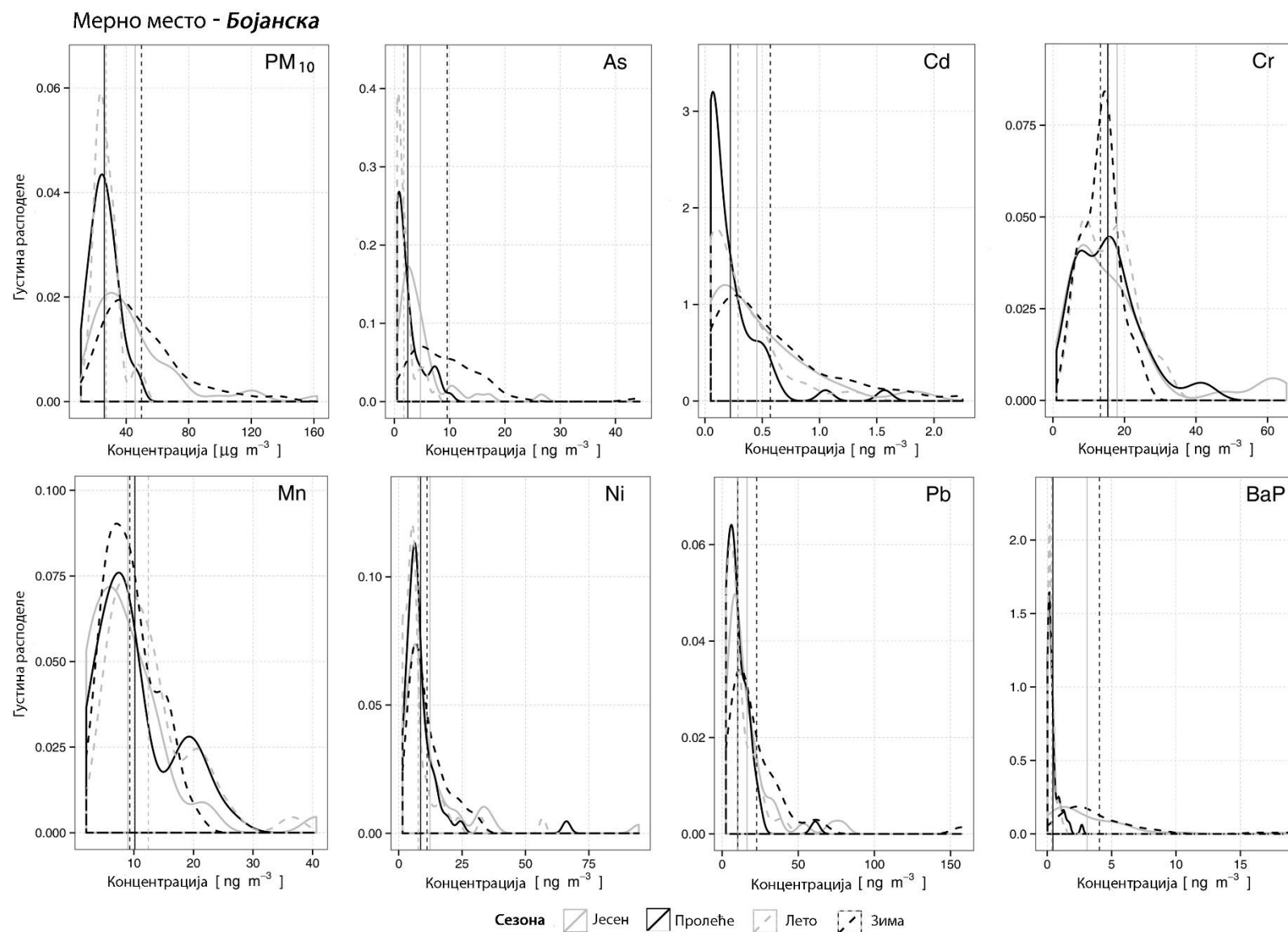
ОБ								
Година	PM ₁₀	As	Cd	Cr	Mn	Ni	Pb	BaP
2011	70.78	5.48	0.21	6.66	7.91	2.60	7.31	2.83
2012	37.53	3.09	0.10	6.64	4.04	2.07	4.30	2.89
2013	35.39	2.75	0.10	7.89	3.49	2.21	3.88	2.10
2014	39.41	2.95	0.18	6.57	3.27	1.96	6.96	2.71
КР								
Година	PM ₁₀	As	Cd	Cr	Mn	Ni	Pb	BaP
2011	57.72	1.59	0.18	6.65	7.21	3.26	8.47	4.43
2012	53.64	3.02	0.19	7.89	7.79	4.68	8.67	2.27
2013	42.82	4.27	0.34	17.21	12.02	7.45	15.62	2.07
2014	41.29	2.79	0.48	NA	NA	6.51	16.59	1.90
2015	51.49	3.80	0.46	NA	NA	10.60	20.45	4.12
ЛА								
Година	PM ₁₀	As	Cd	Cr	Mn	Ni	Pb	BaP
2011	64.79	11.30	0.17	7.33	4.10	2.05	6.24	5.26
2012	48.31	23.15	0.26	16.67	10.54	5.11	14.37	5.05
2013	48.37	29.44	0.45	25.10	11.17	6.69	16.58	5.84
2014	63.95	25.63	0.65	21.44	10.08	5.04	19.80	6.61
2015	39.77	6.03	0.14	NA	NA	2.84	4.46	56.84
ГР								
Година	PM ₁₀	As	Cd	Cr	Mn	Ni	Pb	BaP
2011	50.78	4.11	0.15	6.52	3.24	2.07	5.79	2.62
2012	32.49	4.03	0.10	7.46	2.55	2.04	5.04	2.08
2013	37.92	12.72	0.23	17.78	6.07	5.24	12.50	2.42
ВЦ								
Година	PM ₁₀	As	Cd	Cr	Mn	Ni	Pb	BaP
2011	70.45	9.20	0.24	11.08	11.10	6.50	13.72	2.62
2012	54.71	11.13	0.12	7.42	6.50	2.37	6.31	2.70
2013	55.63	16.55	0.29	24.06	11.66	8.44	11.89	3.54
2014	56.59	16.04	0.49	NA	NA	4.27	18.39	4.62
2015	41.52	10.25	0.30	NA	NA	9.57	12.76	2.19



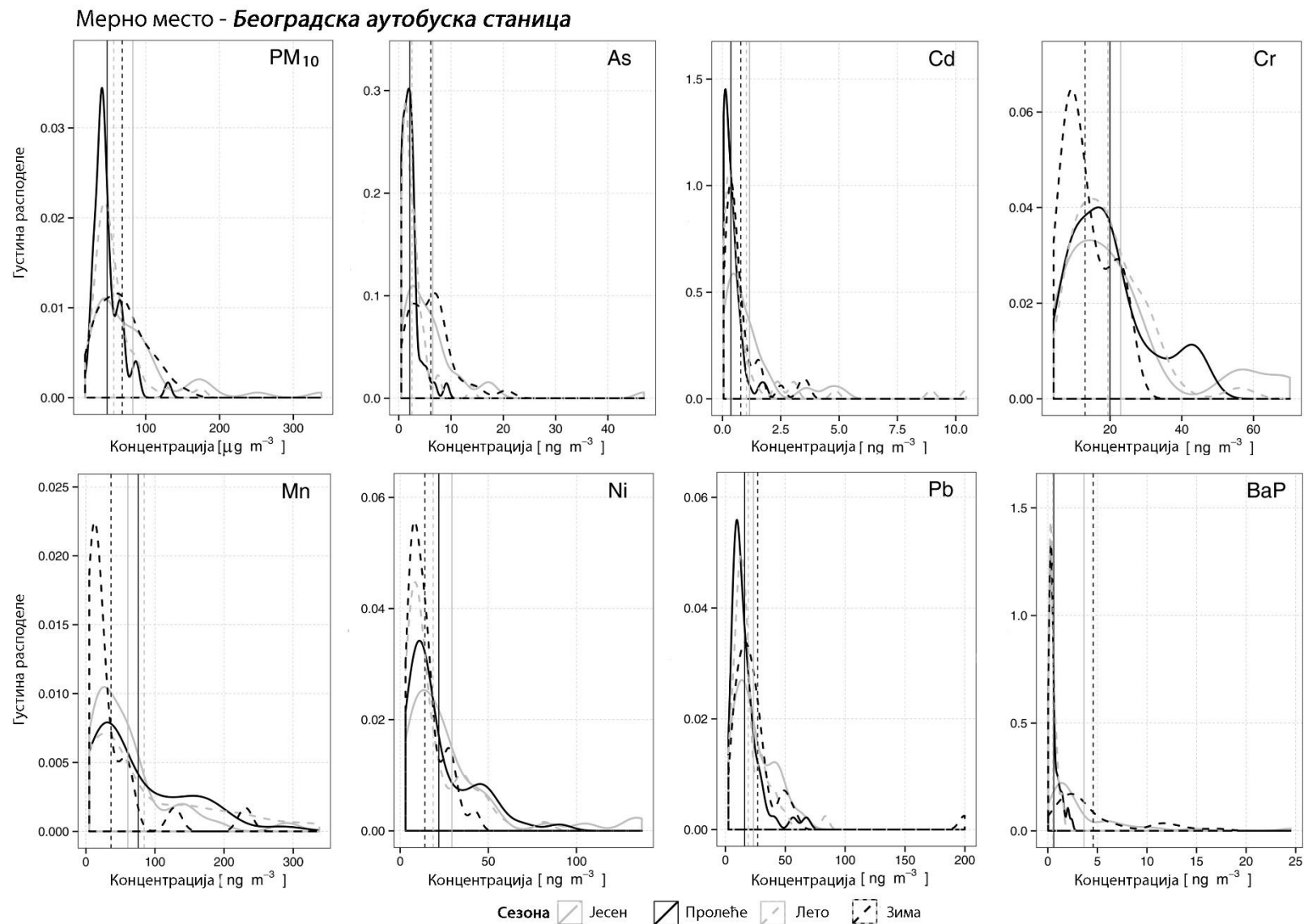
Слика Б-1. Функција густине расподеле концентрација PM₁₀, As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb и BaP на мерном месту *Градски Завод* за период од 2011. до 2015. године



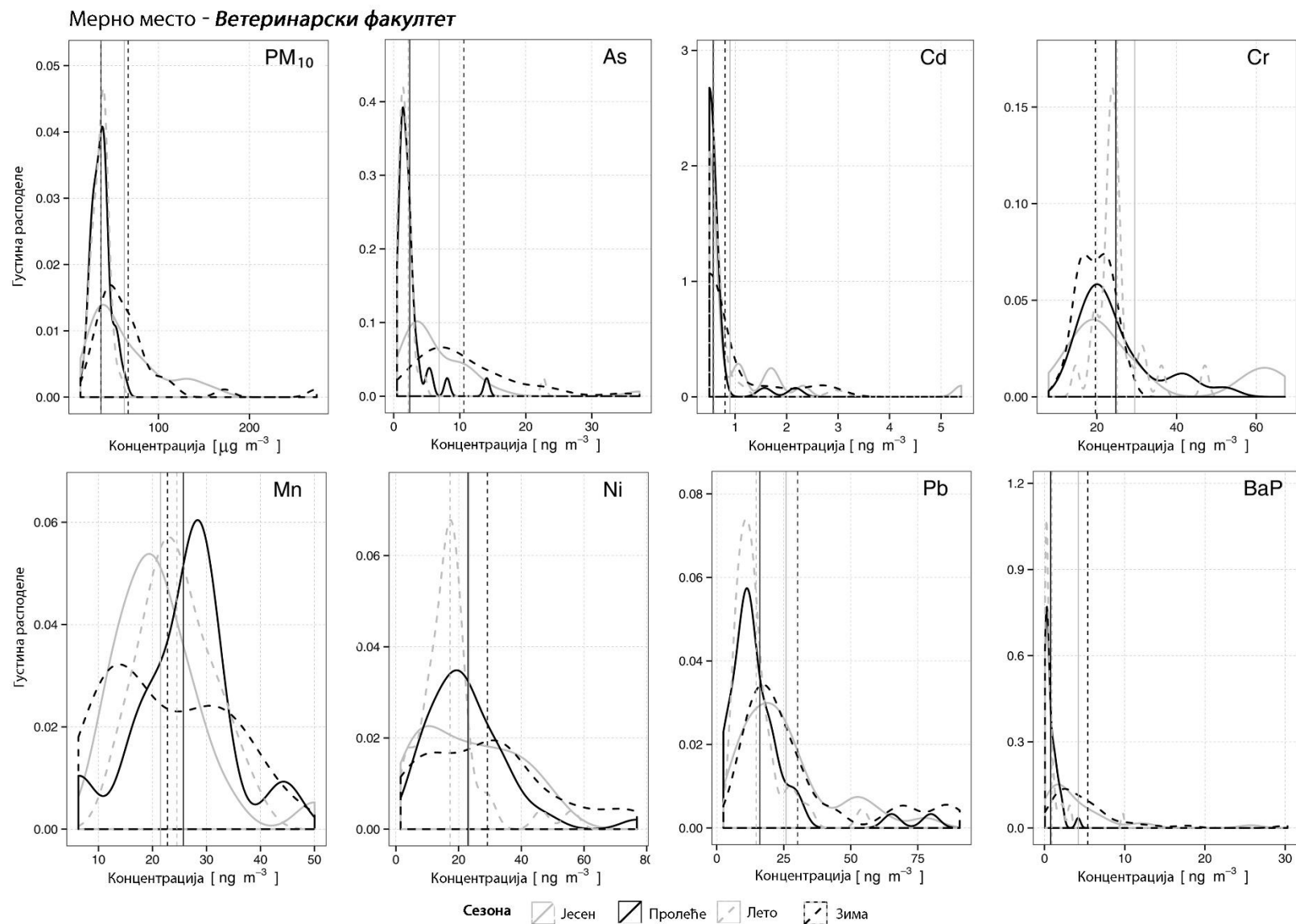
Слика Б-2. Функција густине расподеле концентрација PM_{10} , As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb и BaP на мерном месту *Трг Славија* за период од 2011. до 2015. године



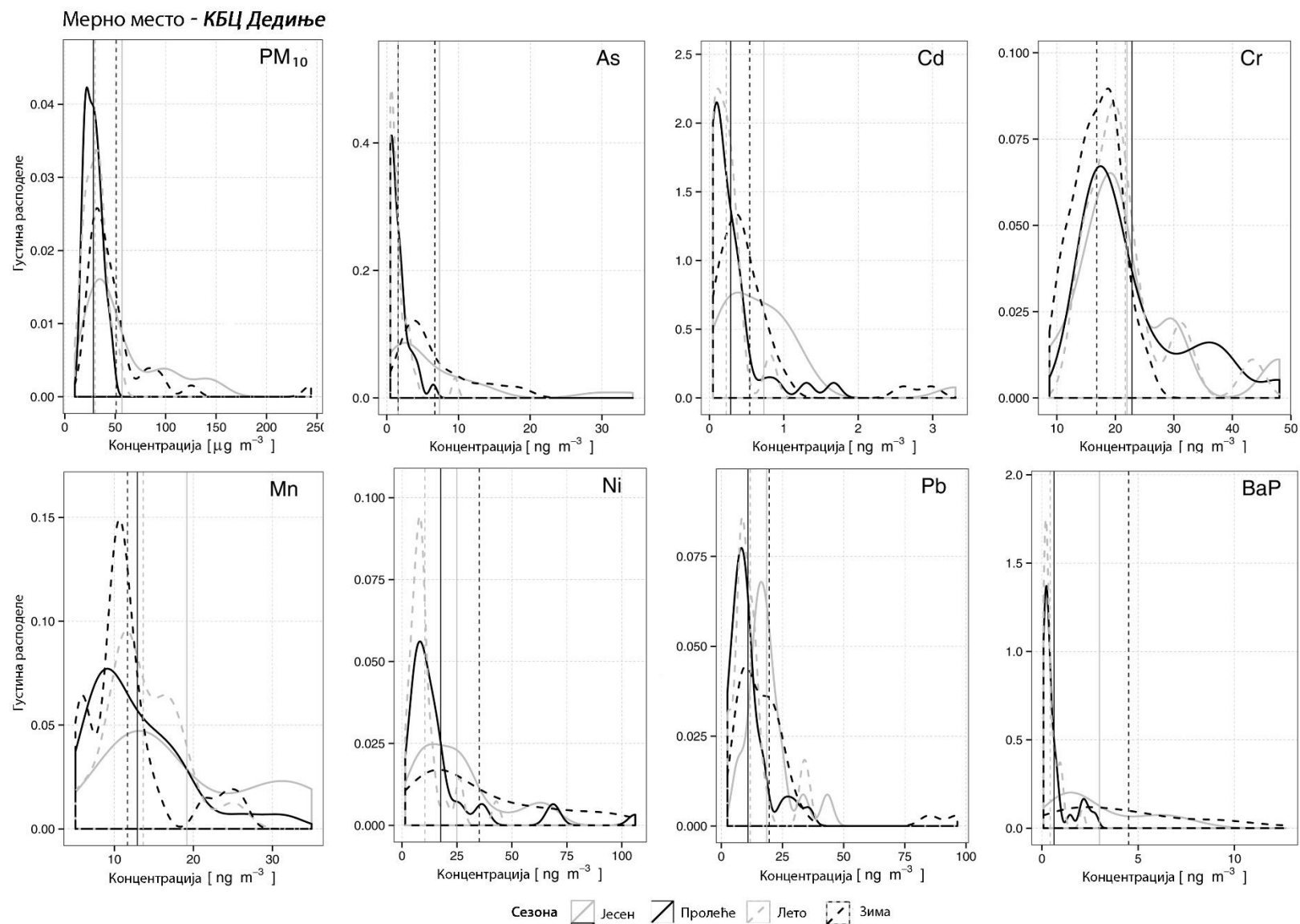
Слика Б-3. Функција густине расподеле концентрација PM₁₀, As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb и BaP на мерном месту *Бојанска* за период од 2011. до 2015. године



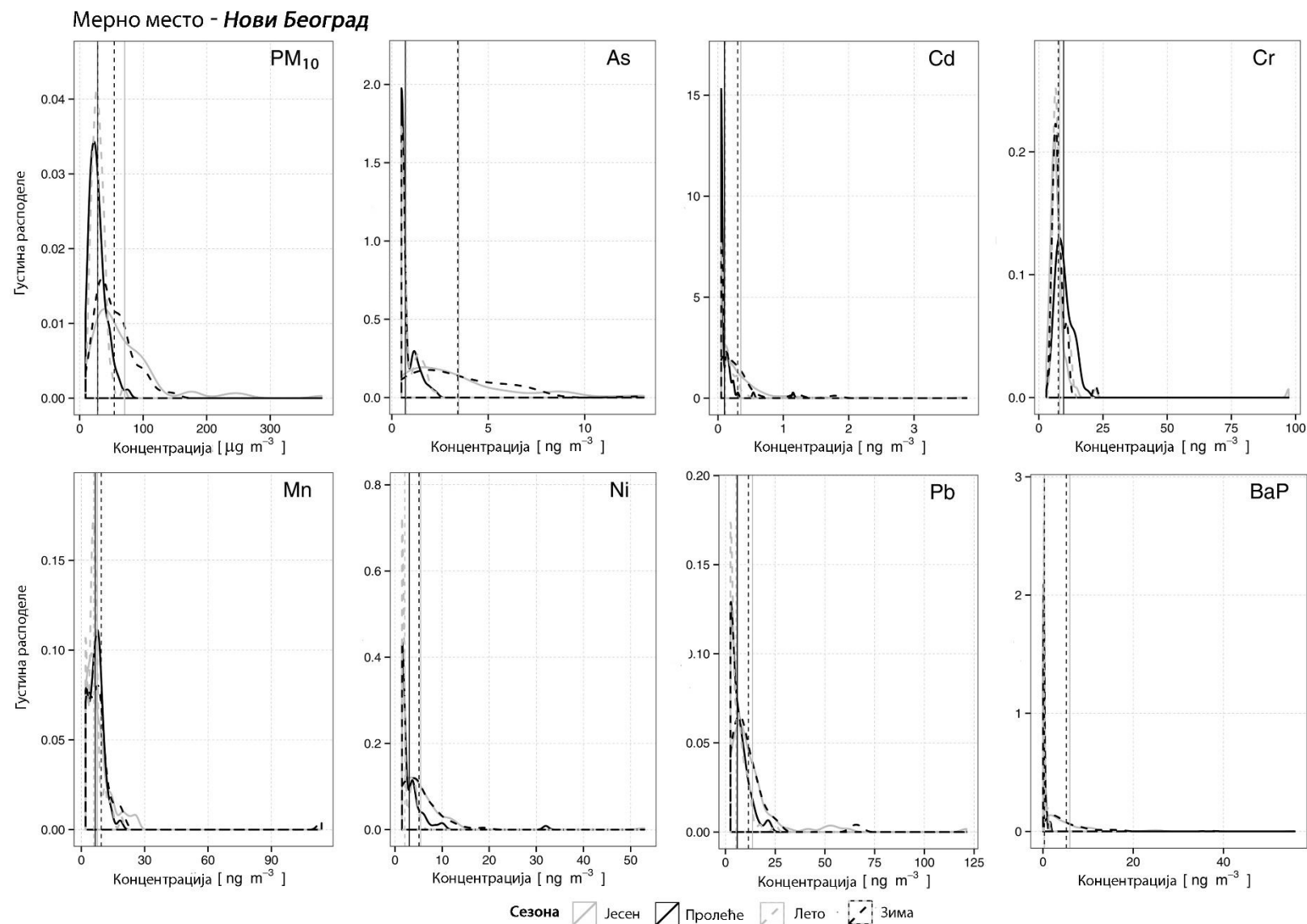
Слика Б-4. Функција густине расподеле концентрација PM₁₀, As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb и BaP на мерном месту *Београдска аутобуска станица* за период од 2011. до 2015. године



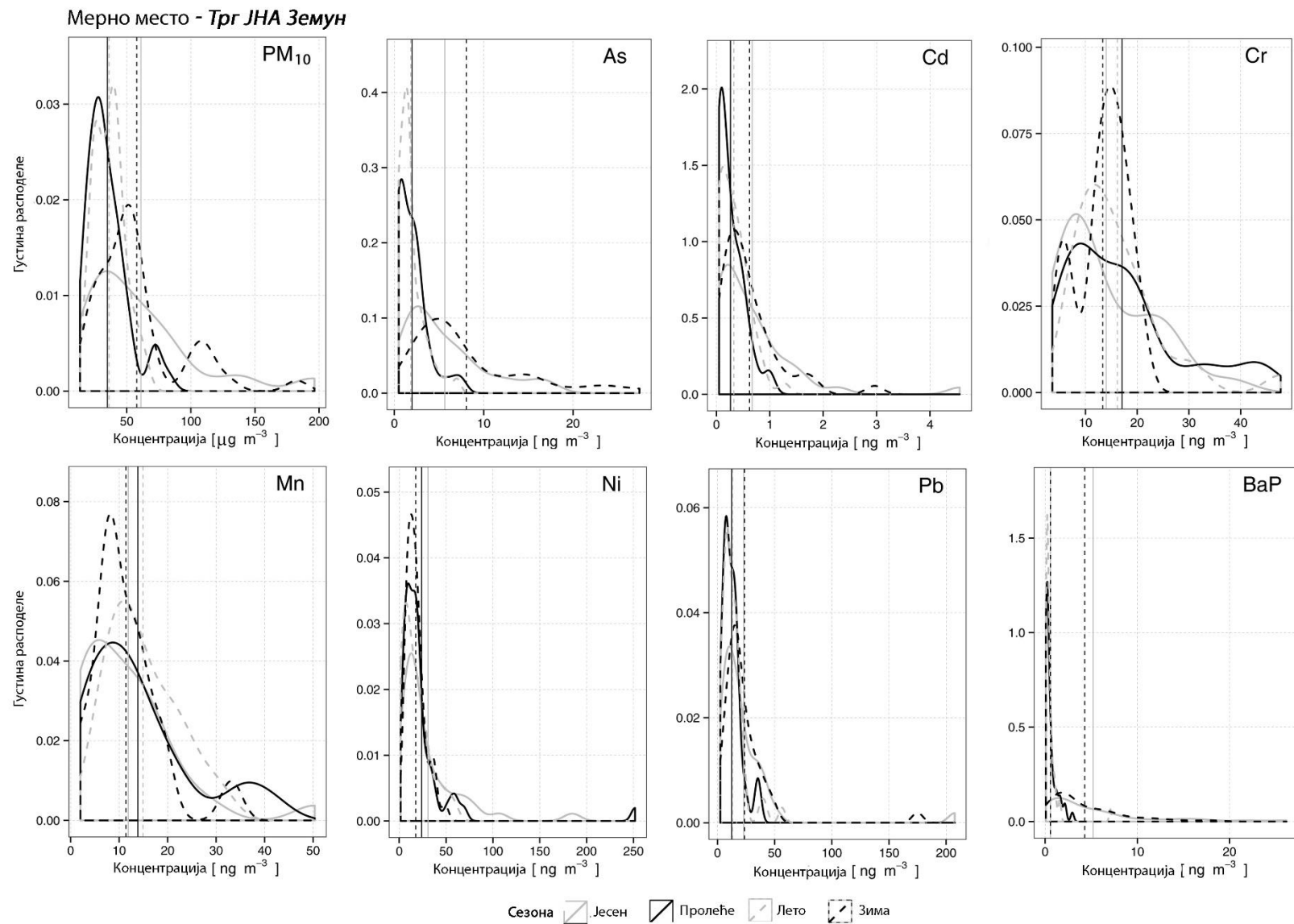
Слика Б-5. Функција густине расподеле концентрација PM₁₀, As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb и BaP на мерном месту *Ветеринарски факултет* за период од 2013. до 2015. године



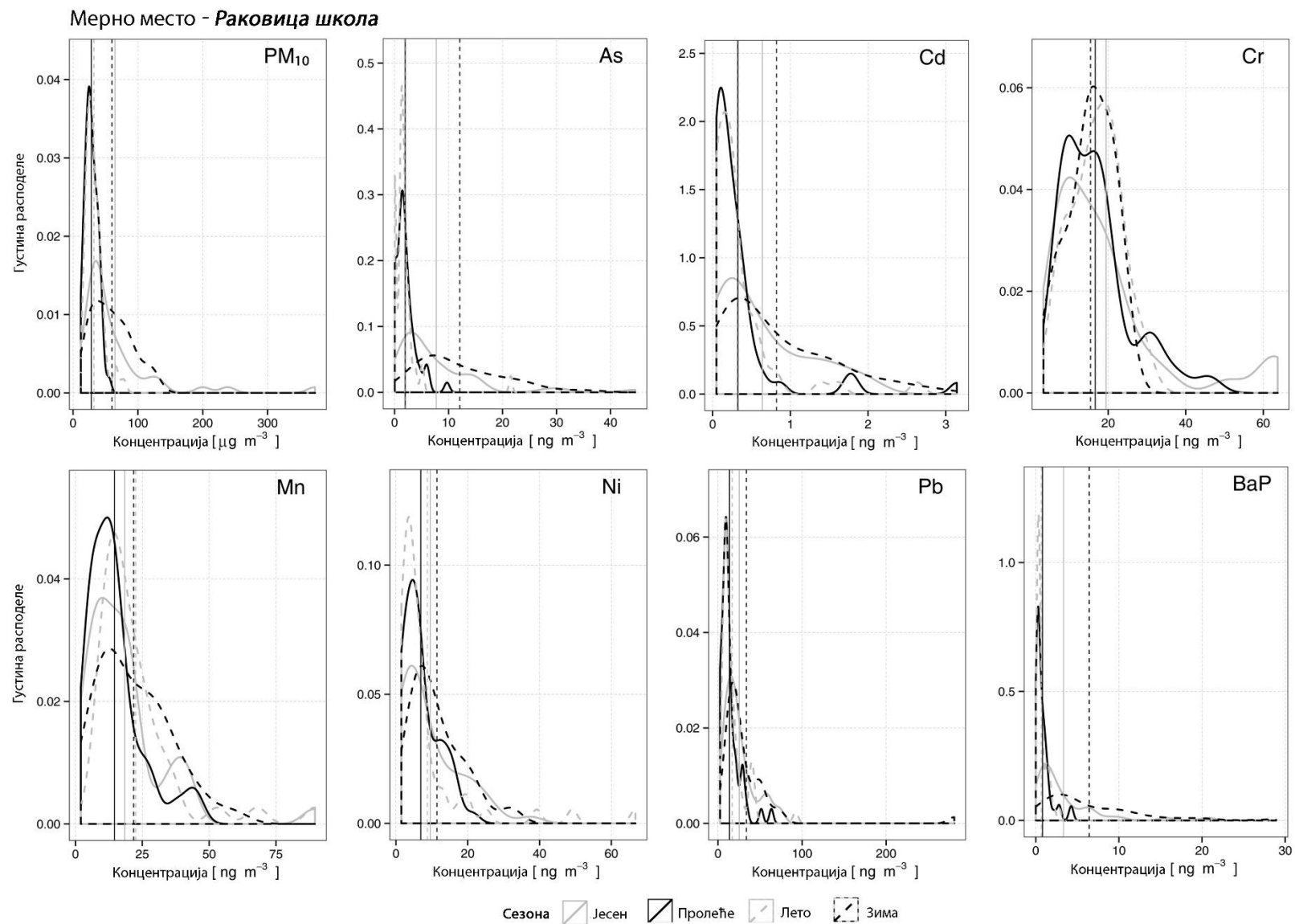
Слика Б-6. Функција густине расподеле концентрација PM₁₀, As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb и BaP на мерном месту *КБЦ Дедиње* за период од 2013. до 2015. године



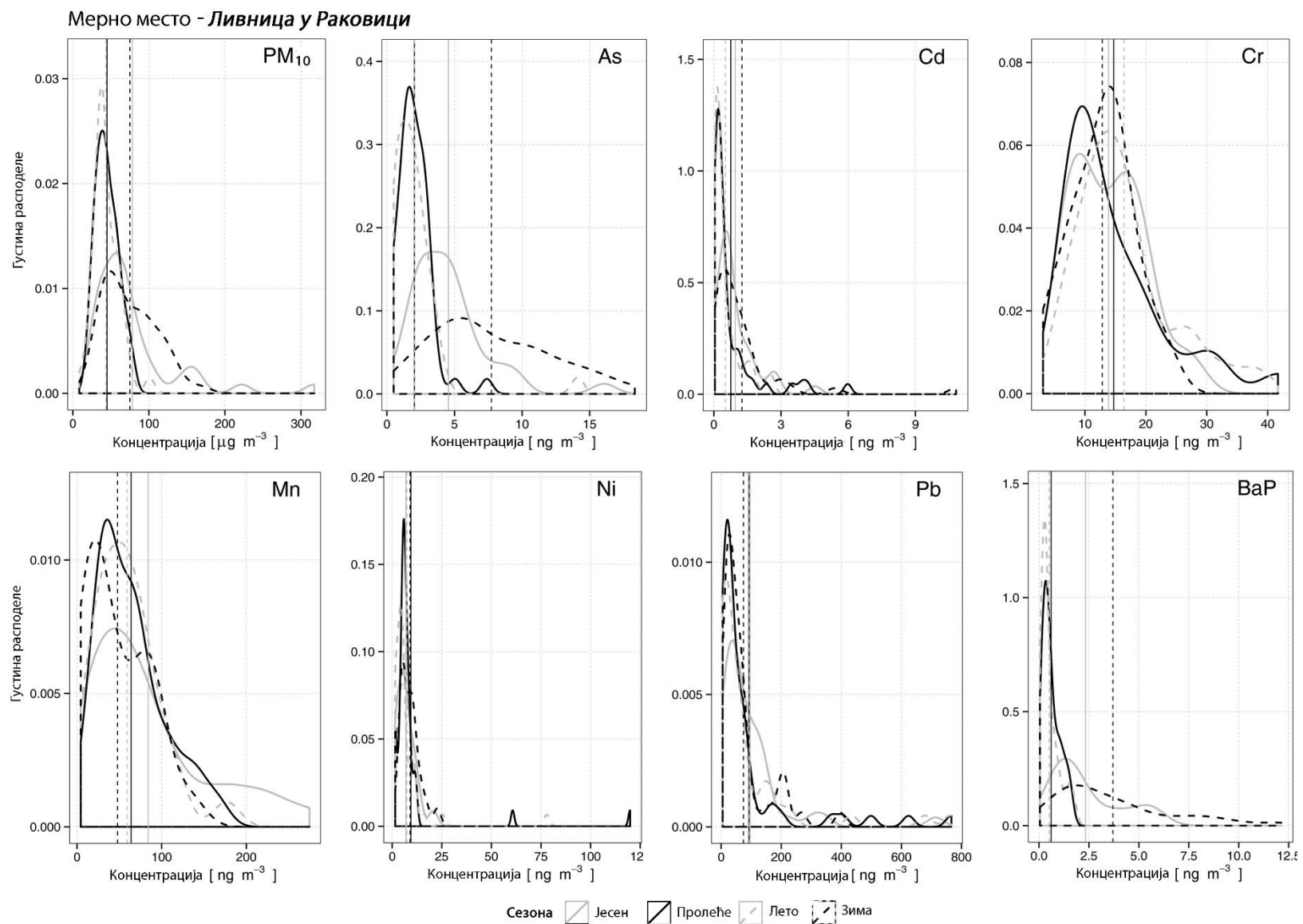
Слика Б-7. Функција густине расподеле концентрација PM₁₀, As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb и BaP на мерном месту *Нови Београд* за период од 2011. до 2015. године



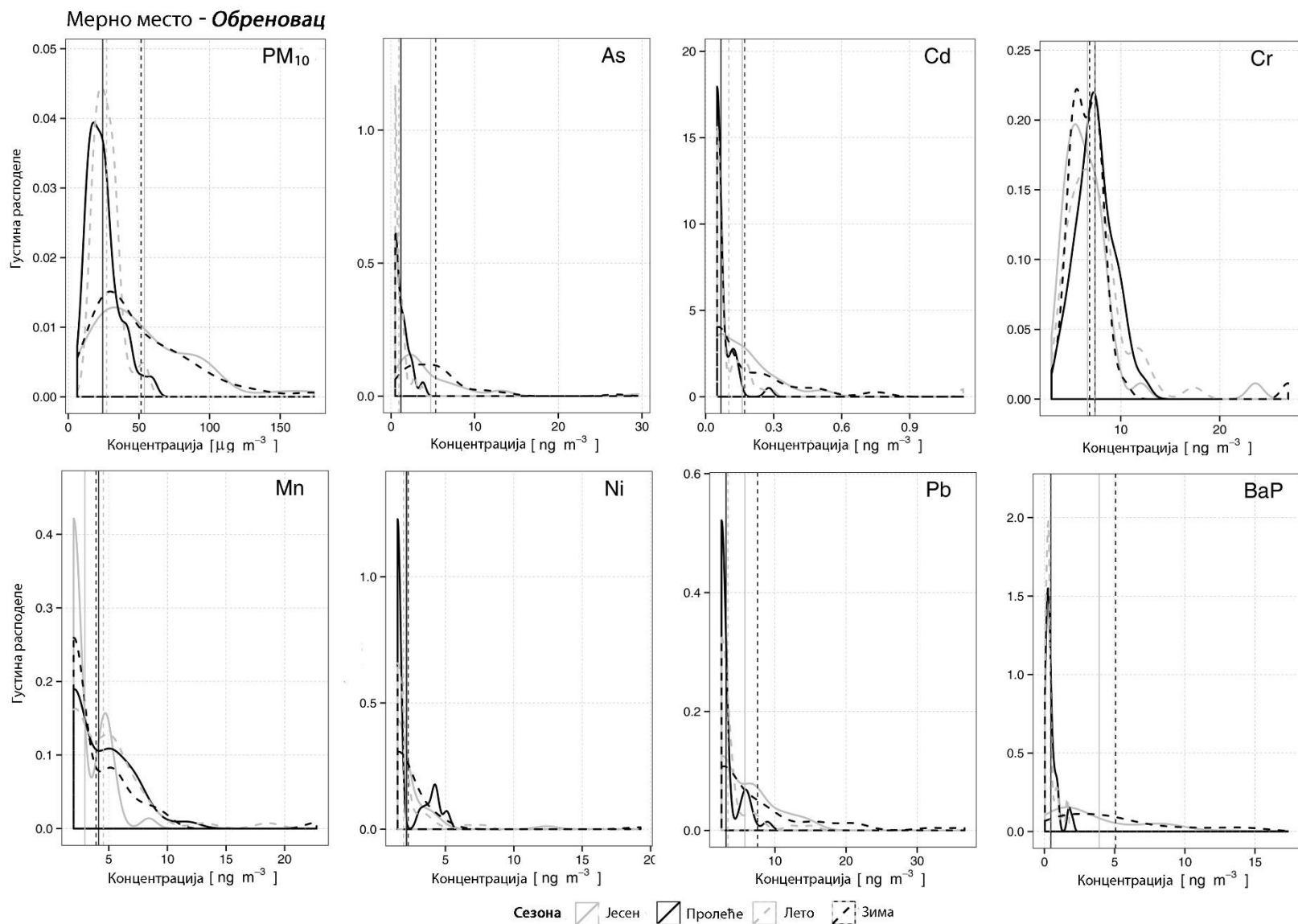
Слика Б-8. Функција густине расподеле концентрација PM₁₀, As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb и BaP на мерном месту *Трг ЈНА Земун* за период од 2012. до 2015. године



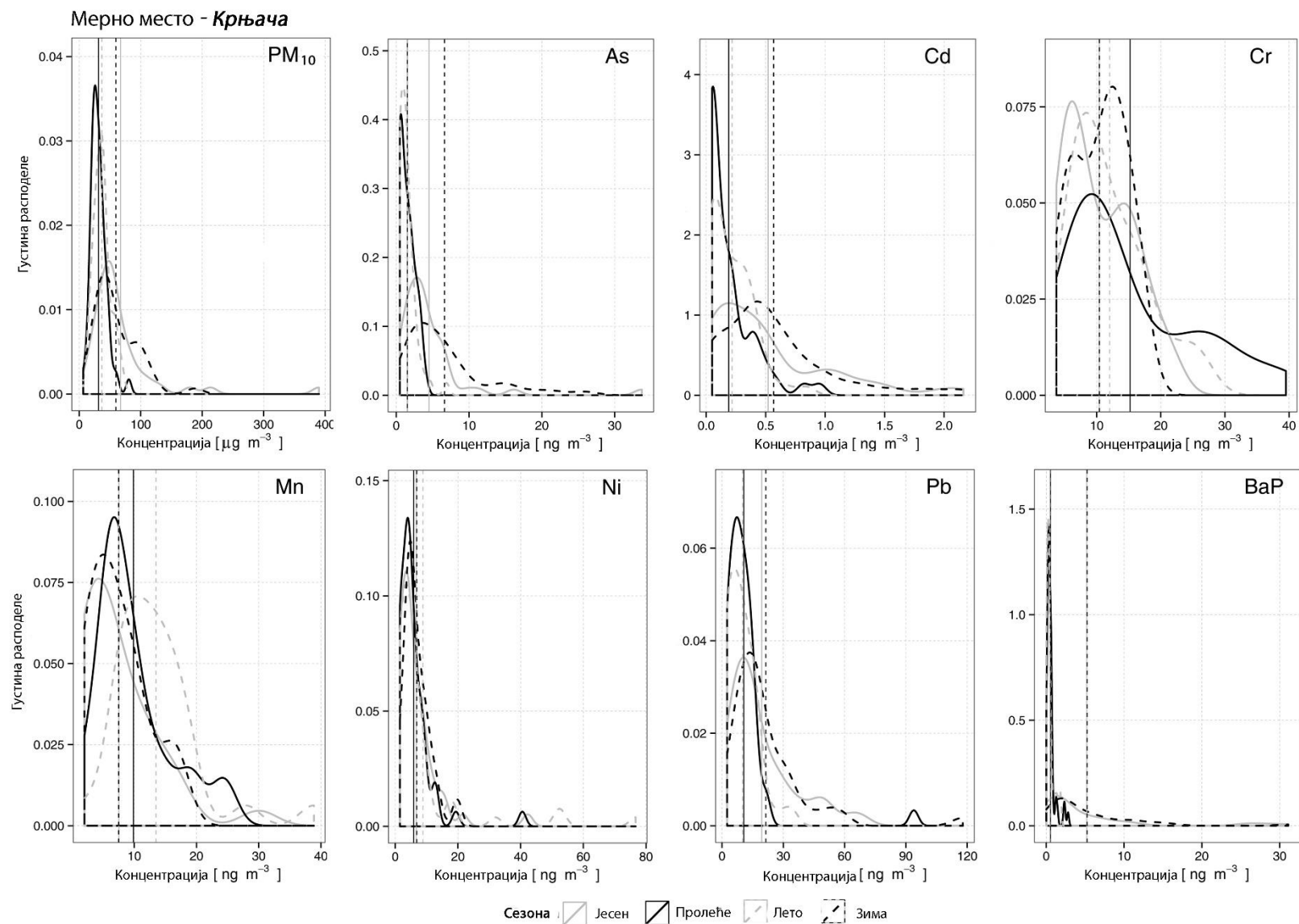
Слика Б-9. Функција густине расподеле концентрација PM₁₀, As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb и BaP на мерном месту *Раковица школа* за период од 2011. до 2015. године



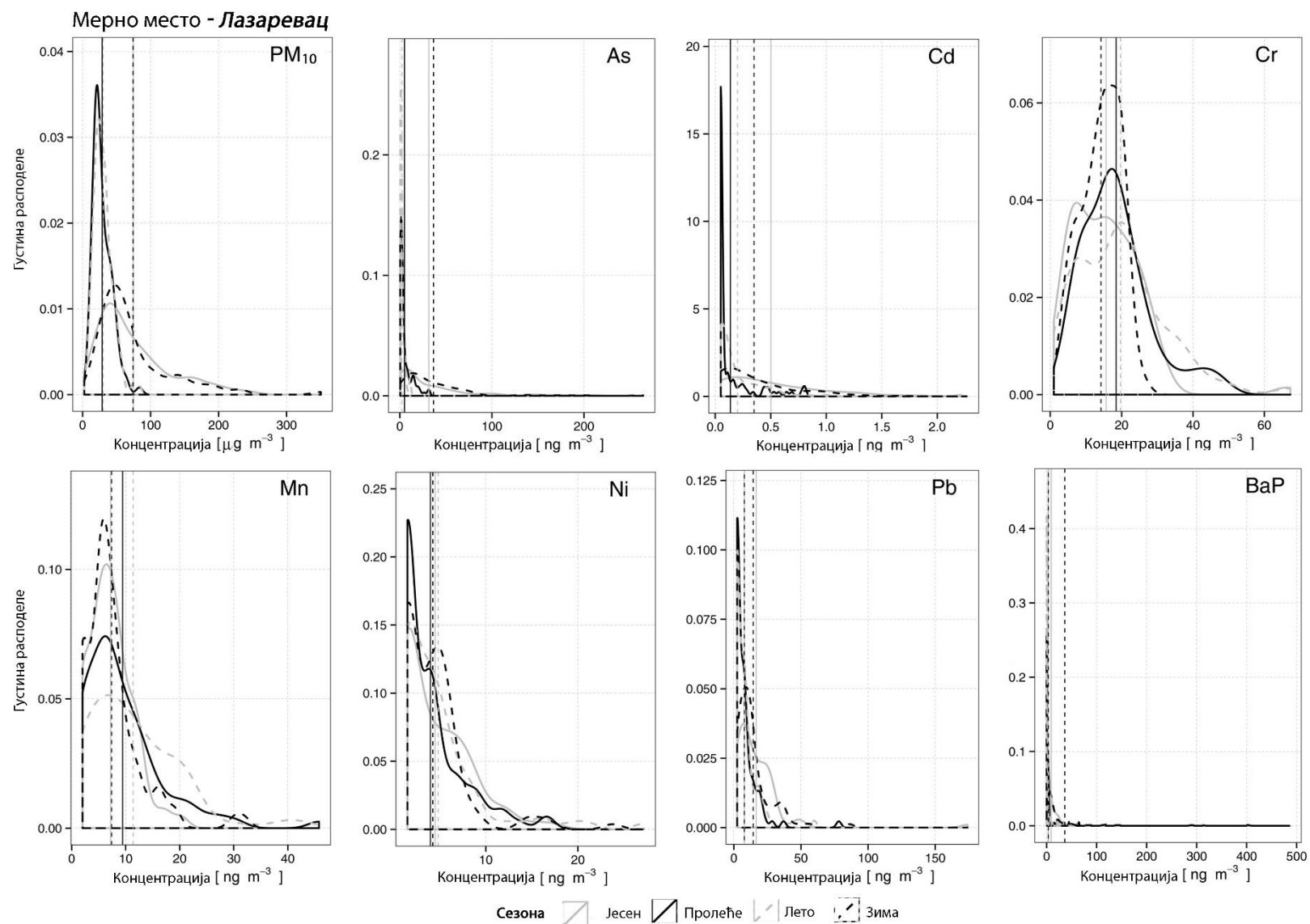
Слика Б-10. Функција густине расподеле концентрација PM₁₀, As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb и BaP на мерном месту *Ливница у Раковици* за период од 2011. до 2015. године



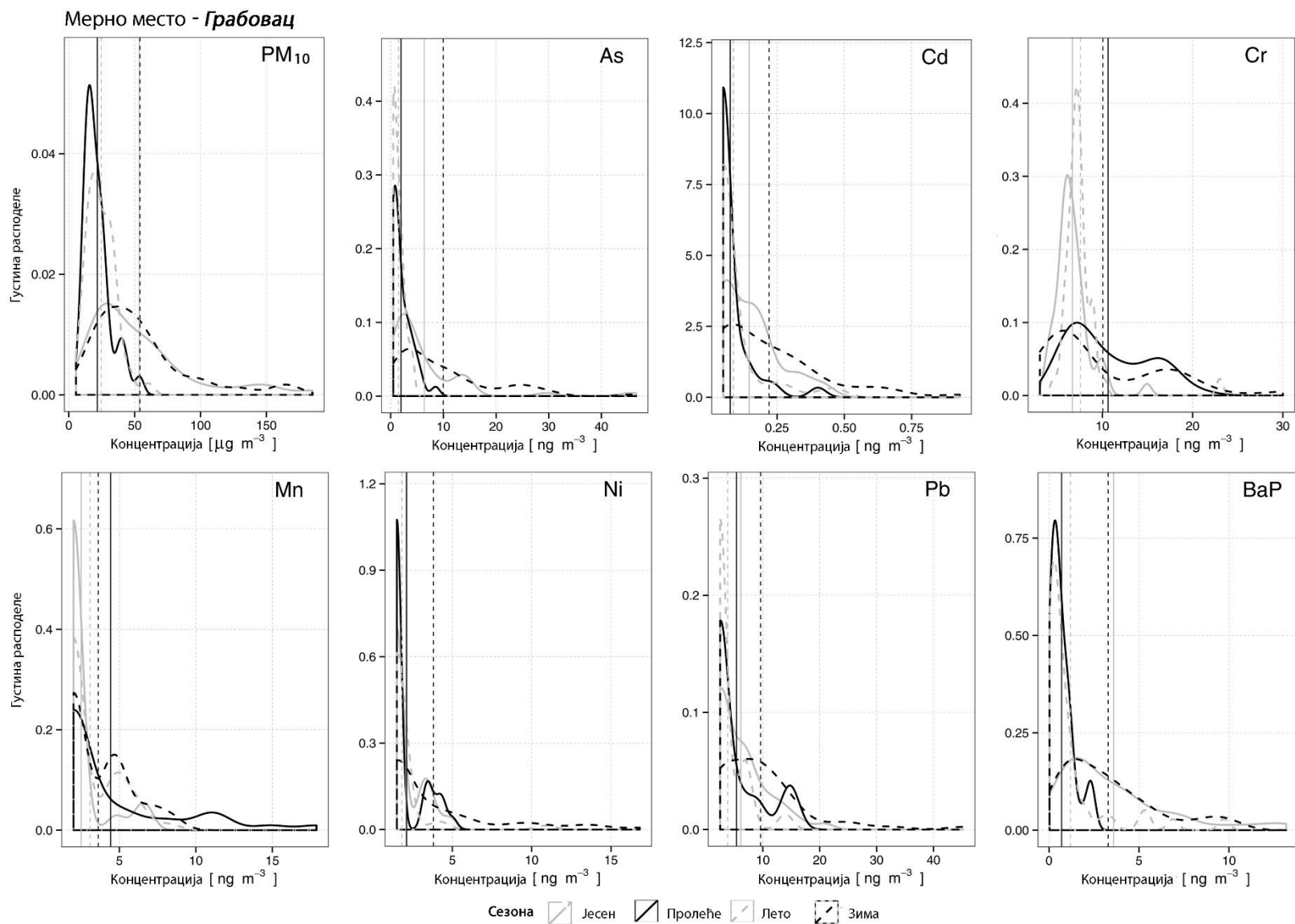
Слика Б-11. Функција густине расподеле концентрација PM₁₀, As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb и BaP на мерном месту *Обреновац* за период од 2011. до 2014. године



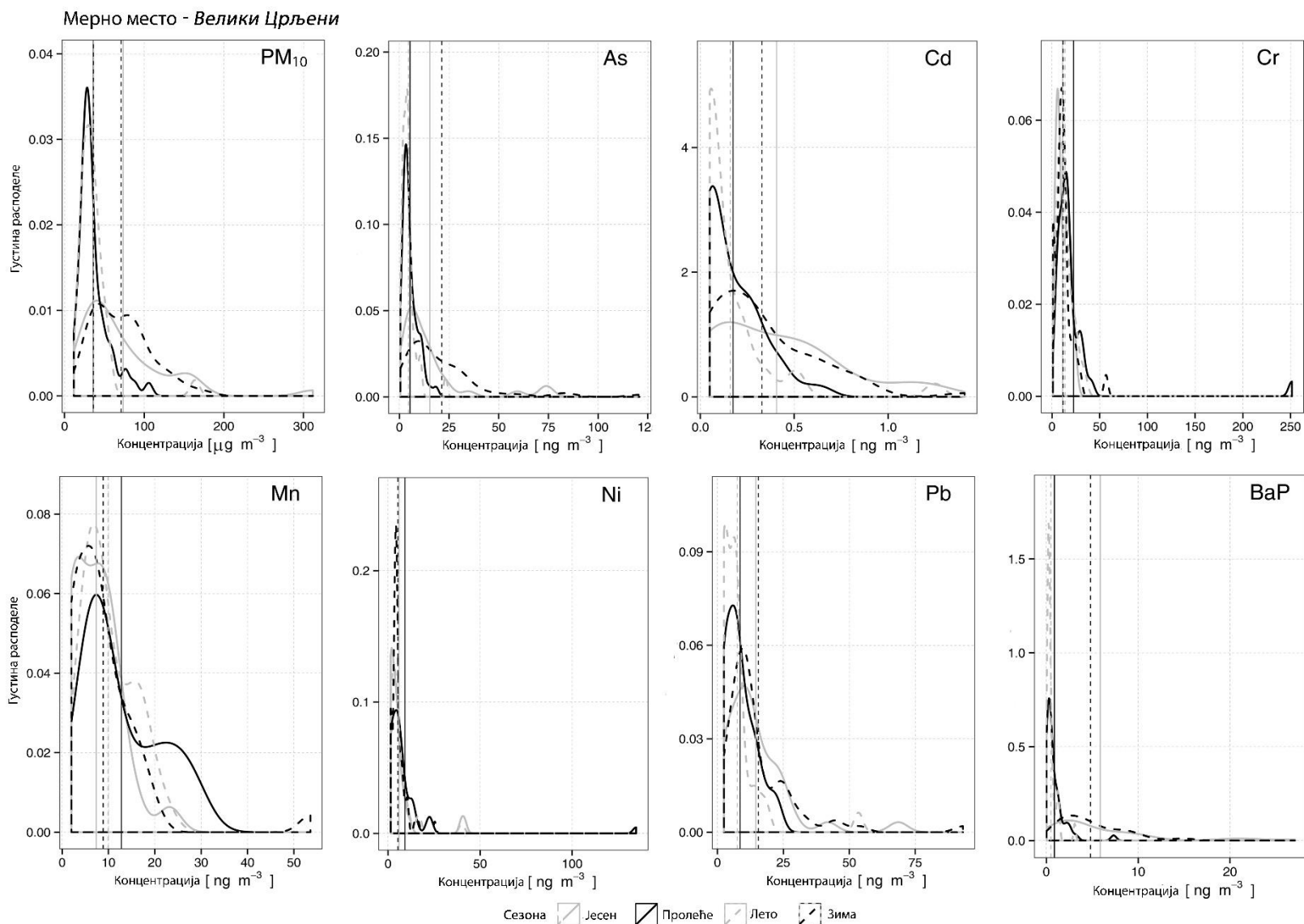
Слика Б-12. Функција густине расподеле концентрација PM₁₀, As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb и BaP на мерном месту *Крњача* за период од 2011. до 2015. године



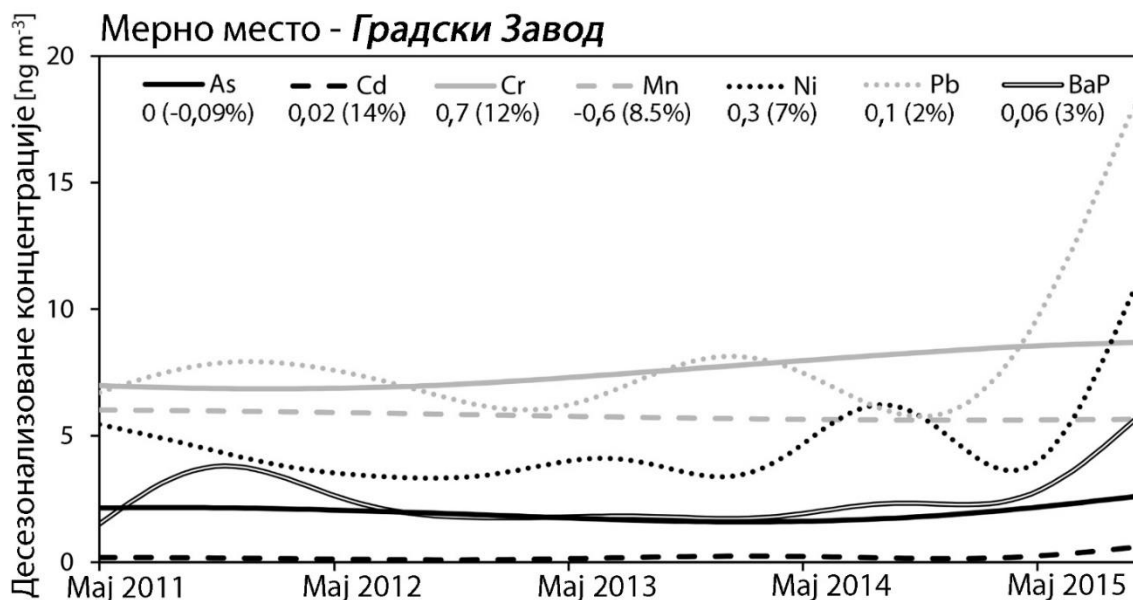
Слика Б-13. Функција густине расподеле концентрација PM₁₀, As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb и BaP на мерном месту *Лазаревац* за период од 2011. до 2015. године



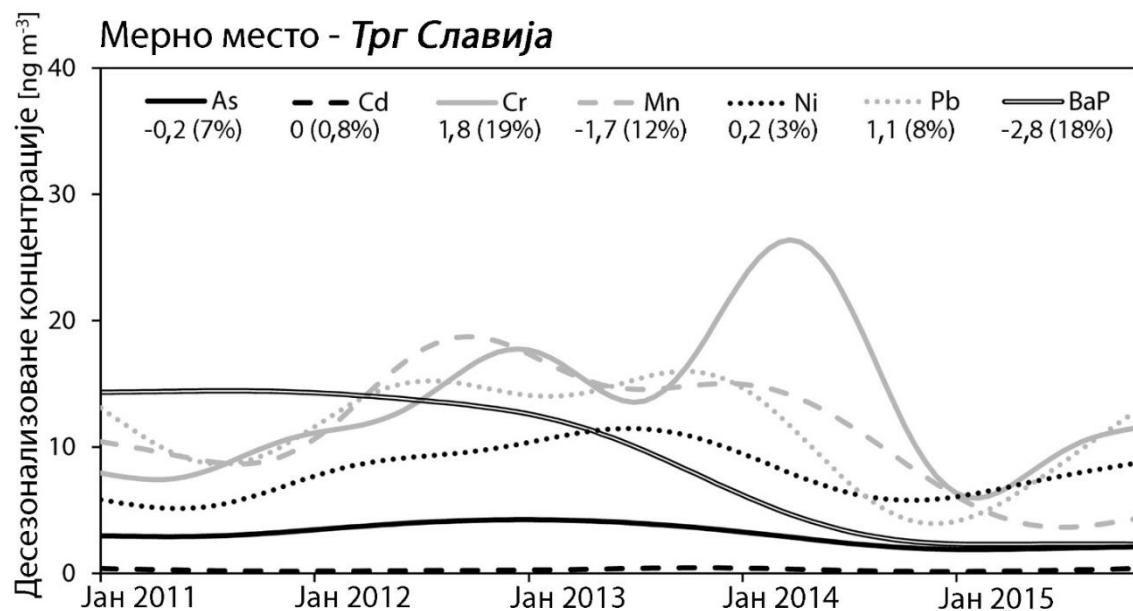
Слика Б-14. Функција густине расподеле концентрација PM₁₀, As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb и BaP на мерном месту *Грабовац* за период од 2011. до 2013. године



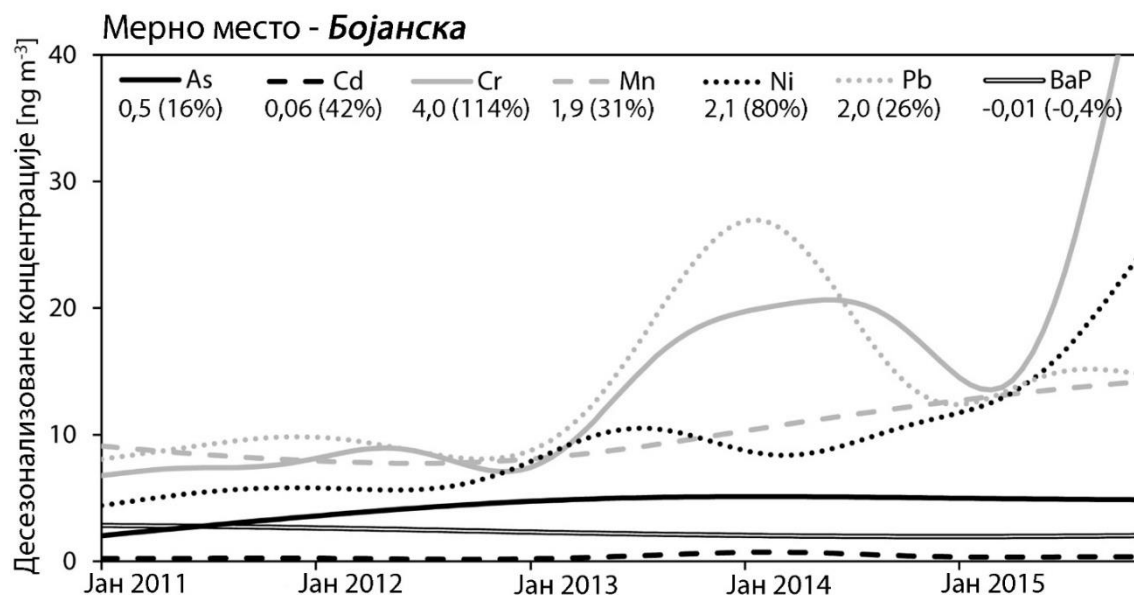
Слика Б-15. Функција густине расподеле концентрација PM₁₀, As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb и BaP на мерном месту *Велики Црљени* за период од 2011. до 2015. године



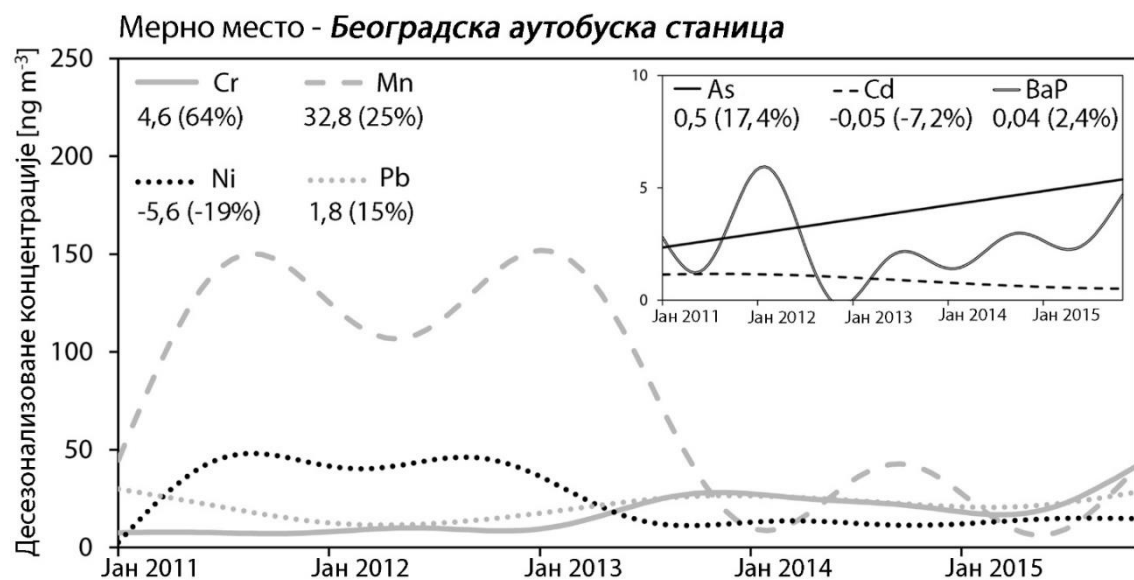
Слика В-1. Тренда анализа концентрација As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb и B[a]P [ng m^{-3}] са стопом промене на мерном месту *Градски Завод* за период од 2011. до 2015. године



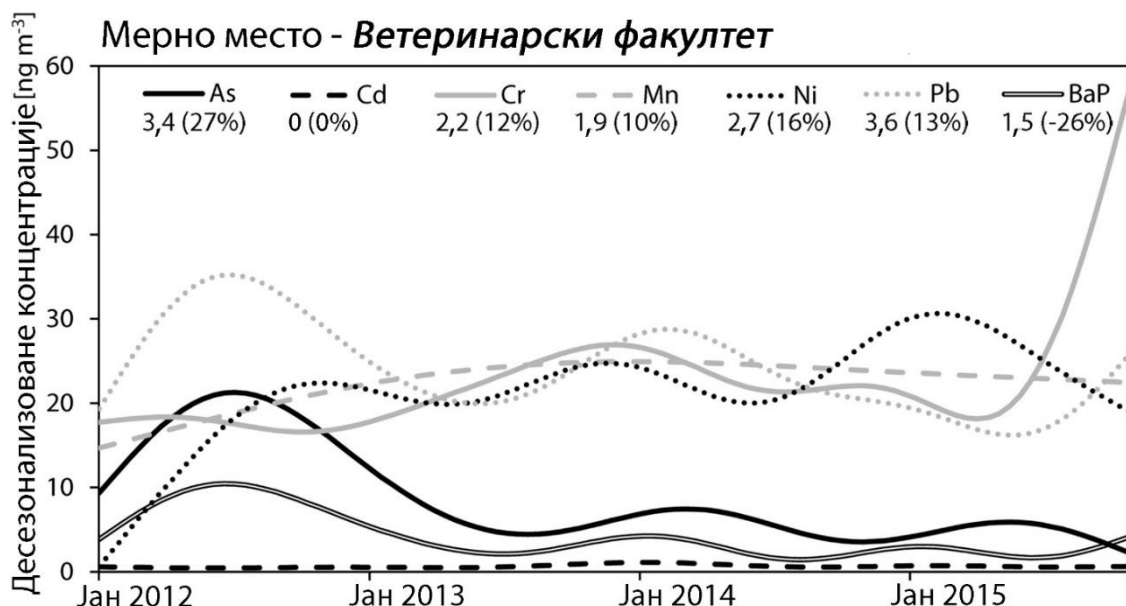
Слика В-2. Тренда анализа концентрација As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb и B[a]P [ng m^{-3}] са стопом промене на мерном месту *Трг Славија* за период од 2011. до 2015. године



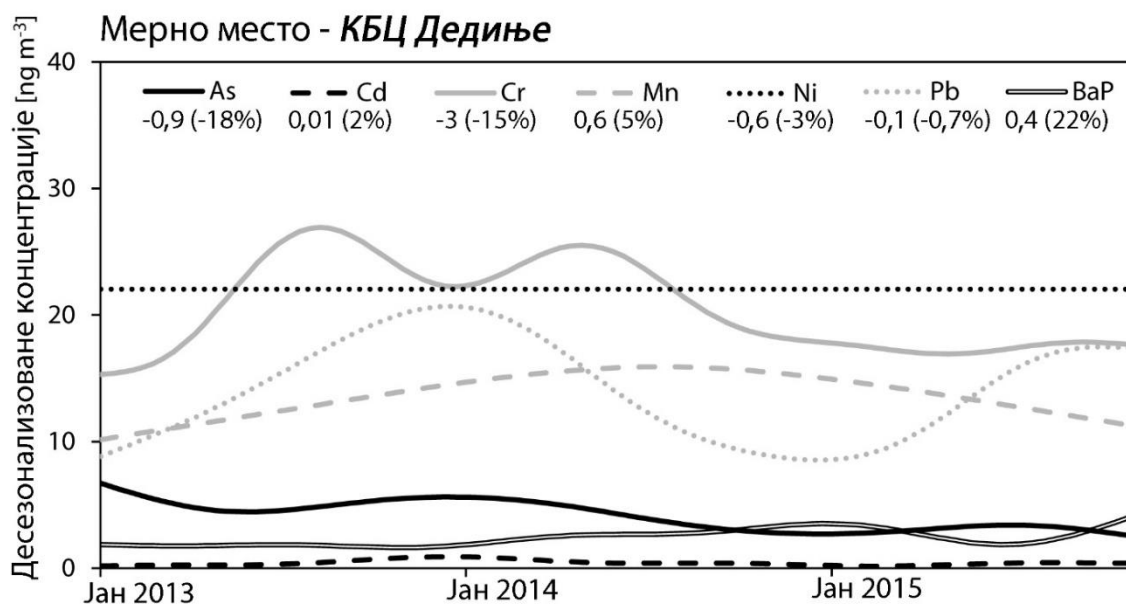
Слика В-3. Тренда анализа концентрација As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb и B[a]P [ng m^{-3}] са стопом промене на мерном месту *Бојанска* за период од 2011. до 2015. године



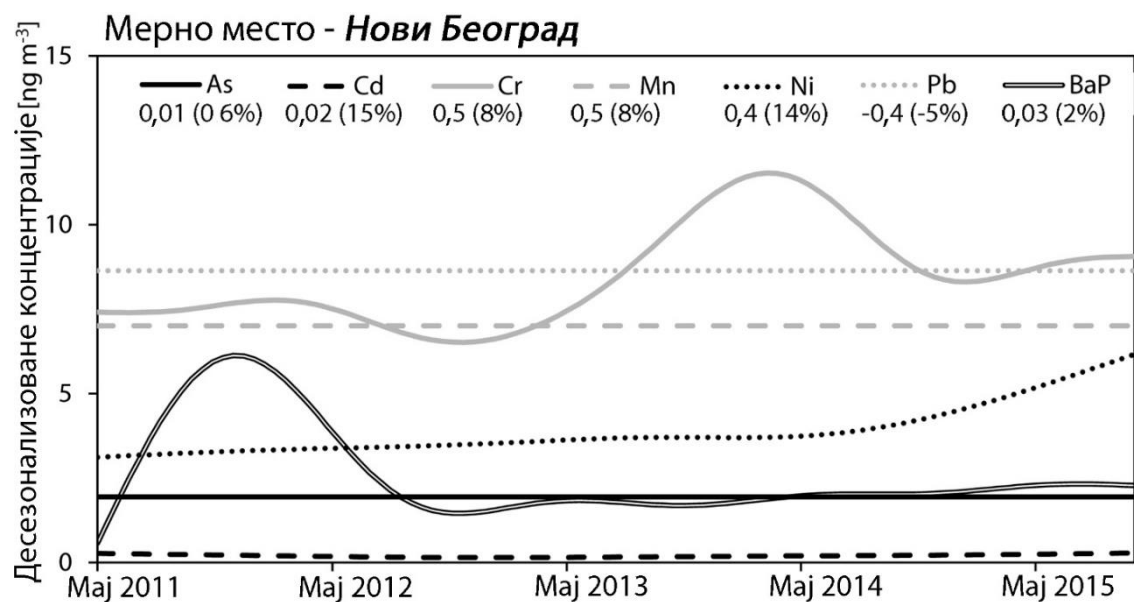
Слика В-4. Тренда анализа концентрација As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb и B[a]P [ng m^{-3}] са стопом промене на мерном месту *Београдска аутобуска станица* за период од 2011. до 2015. године



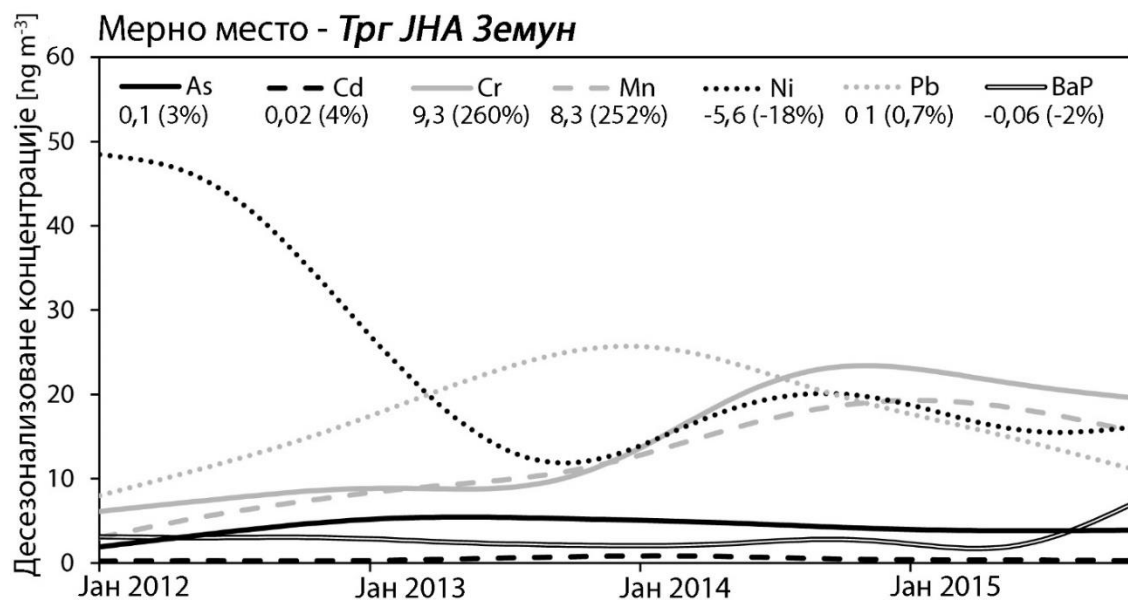
Слика В-5. Тренда анализа концентрација As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb и B[a]P [ng m^{-3}] са стопом промене на мерном месту *Ветеринарски факултет* за период од 2012. до 2015. године



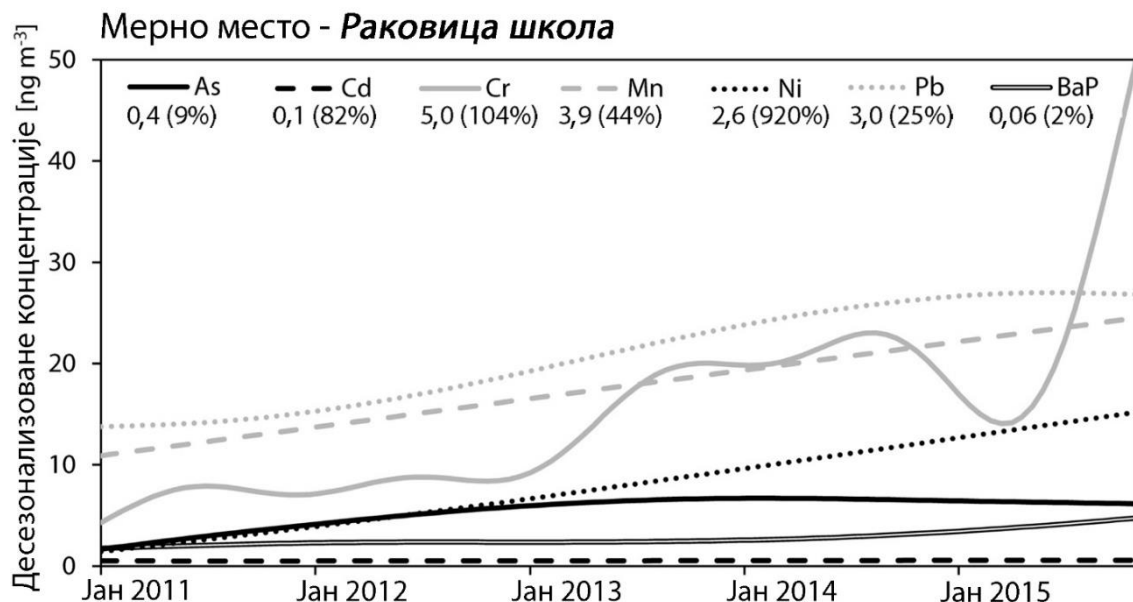
Слика В-6. Тренда анализа концентрација As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb и B[a]P [ng m^{-3}] са стопом промене на мерном месту *КБЦ Дедиње* за период од 2013. до 2015. године



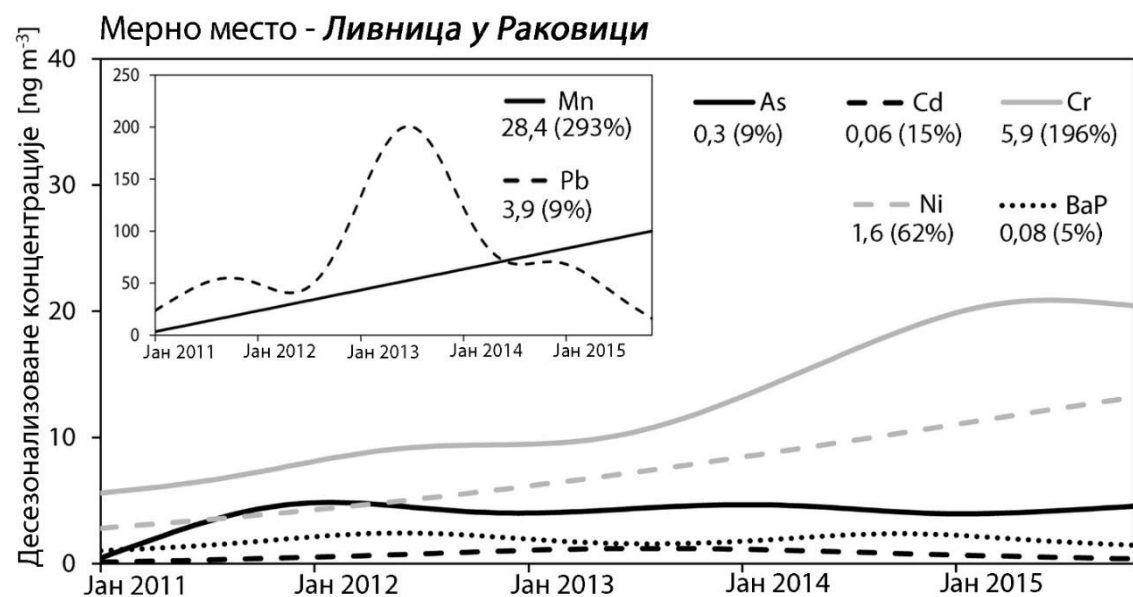
Слика В-7. Тренда анализа концентрација As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb и B[a]P [ng m^{-3}] са стопом промене на мерном месту *Нови Београд* за период од 2011. до 2015. године



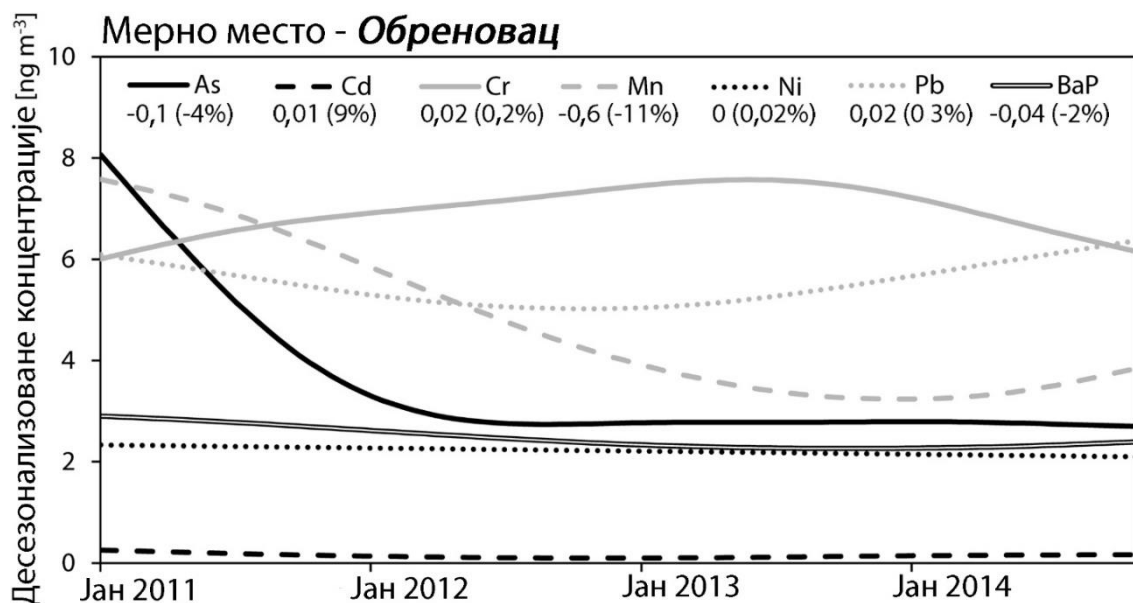
Слика В-8. Тренда анализа концентрација As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb и B[a]P [ng m^{-3}] са стопом промене на мерном месту *Трг ЈНА Земун* за период од 2012. до 2015. године



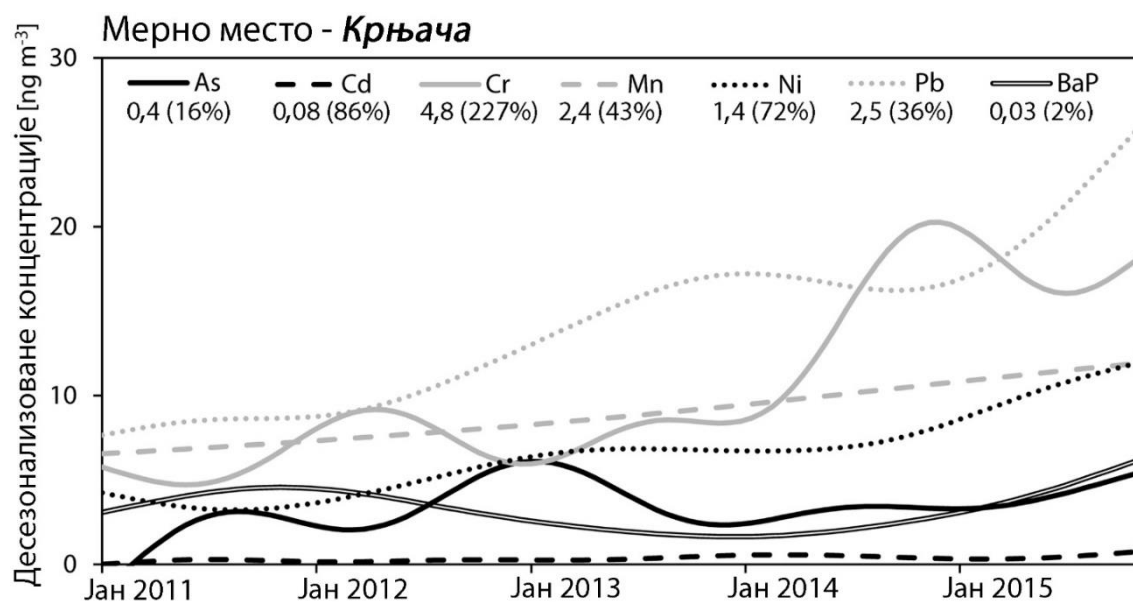
Слика В-9. Тренда анализа концентрација As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb и B[a]P [ng m⁻³] са стопом промене на мерном месту *Раковица школа* за период од 2011. до 2015. године



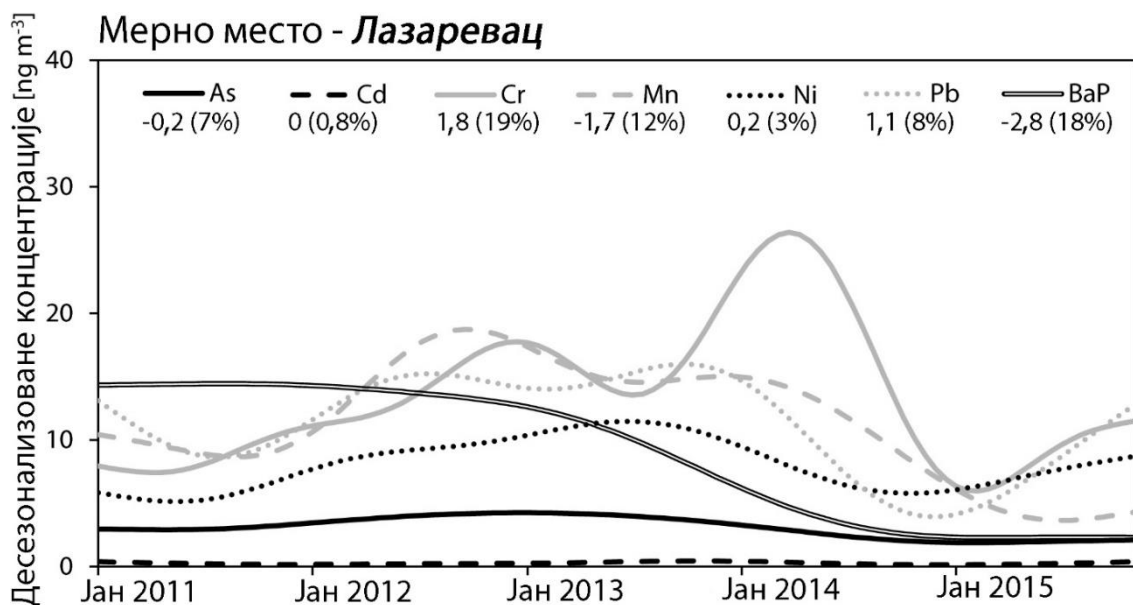
Слика В-10. Тренда анализа концентрација As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb и B[a]P [ng m⁻³] са стопом промене на мерном месту *Ливница у Раковици* за период од 2011. до 2015. године



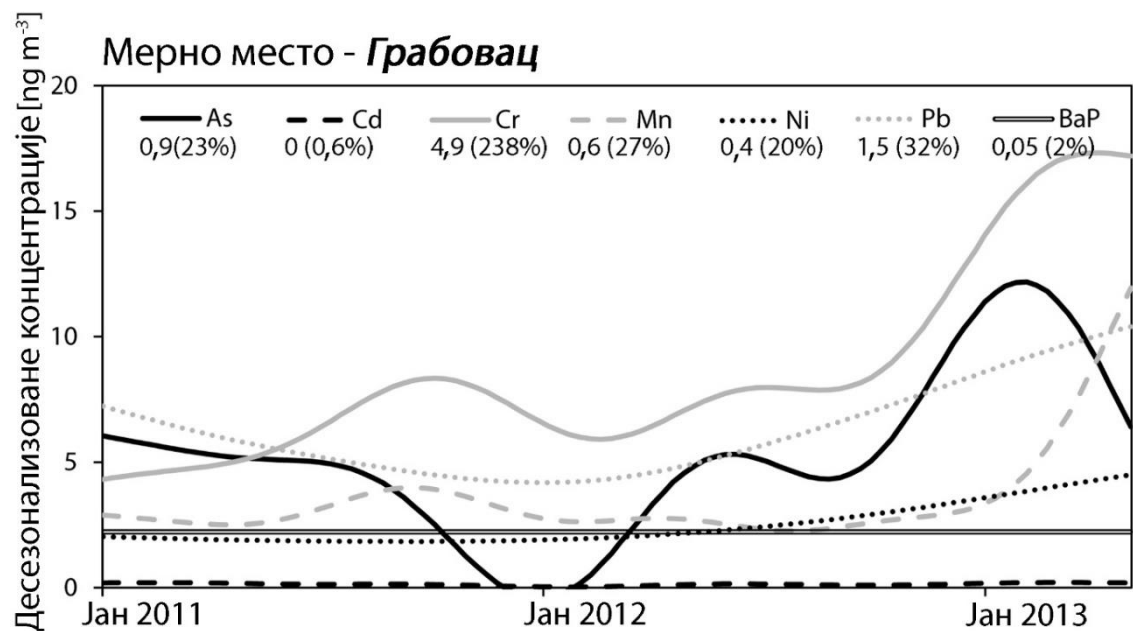
Слика В-11. Тренда анализа концентрација As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb и B[a]P [ng m^{-3}] са стопом промене на мерном месту *Обреновац* за период од 2011. до 2014. године



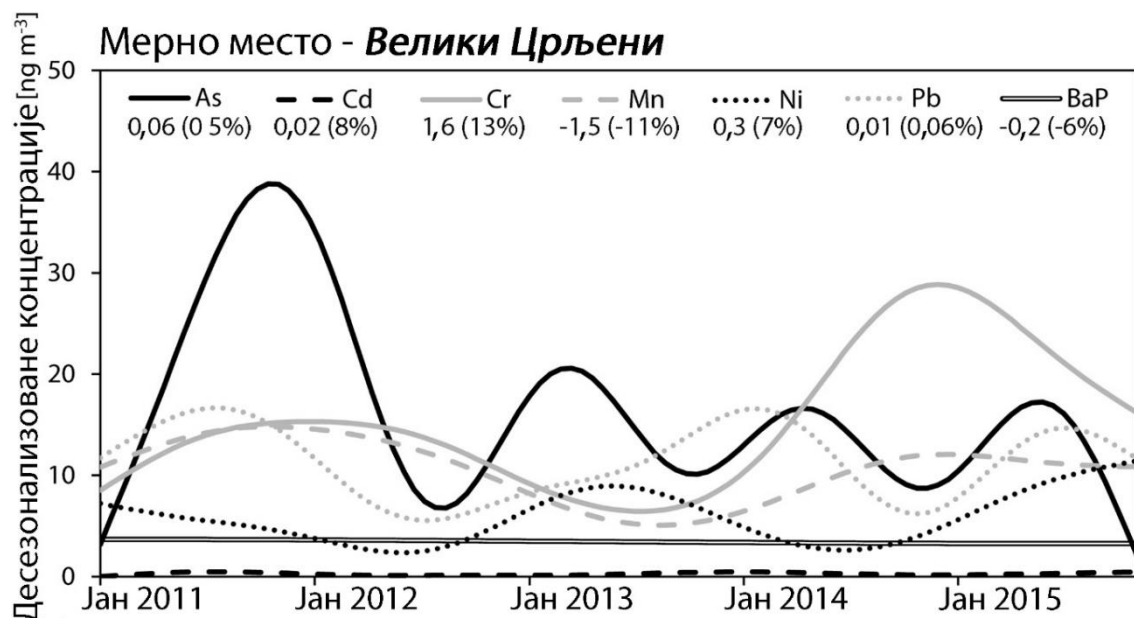
Слика В-12. Тренда анализа концентрација As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb и B[a]P [ng m^{-3}] са стопом промене на мерном месту *Крњача* за период од 2011. до 2015. године



Слика В-13. Тренда анализа концентрација As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb и B[a]P [ng m^{-3}] са стопом промене на мерном месту *Лазаревац* за период од 2011. до 2015. године



Слика В-14. Тренда анализа концентрација As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb и B[a]P [ng m^{-3}] са стопом промене на мерном месту *Грабовац* за период од 2011. до 2013. године



Слика В-15. Тренда анализа концентрација As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb и B[a]P [ng m⁻³] са стопом промене на мерном месту *Велики Црљени* за период од 2011. до 2015. године

Табела Г-1. Канцерогени и неканцерогени ризик по здравље, рачунати према *US EPA (ILCR и HQ)* и *Cal EPA (CR за узраст од 9, 30 и 70 година, и HQ)* методу на петнаест мерних места у Београду за период од 2011. до 2015. године

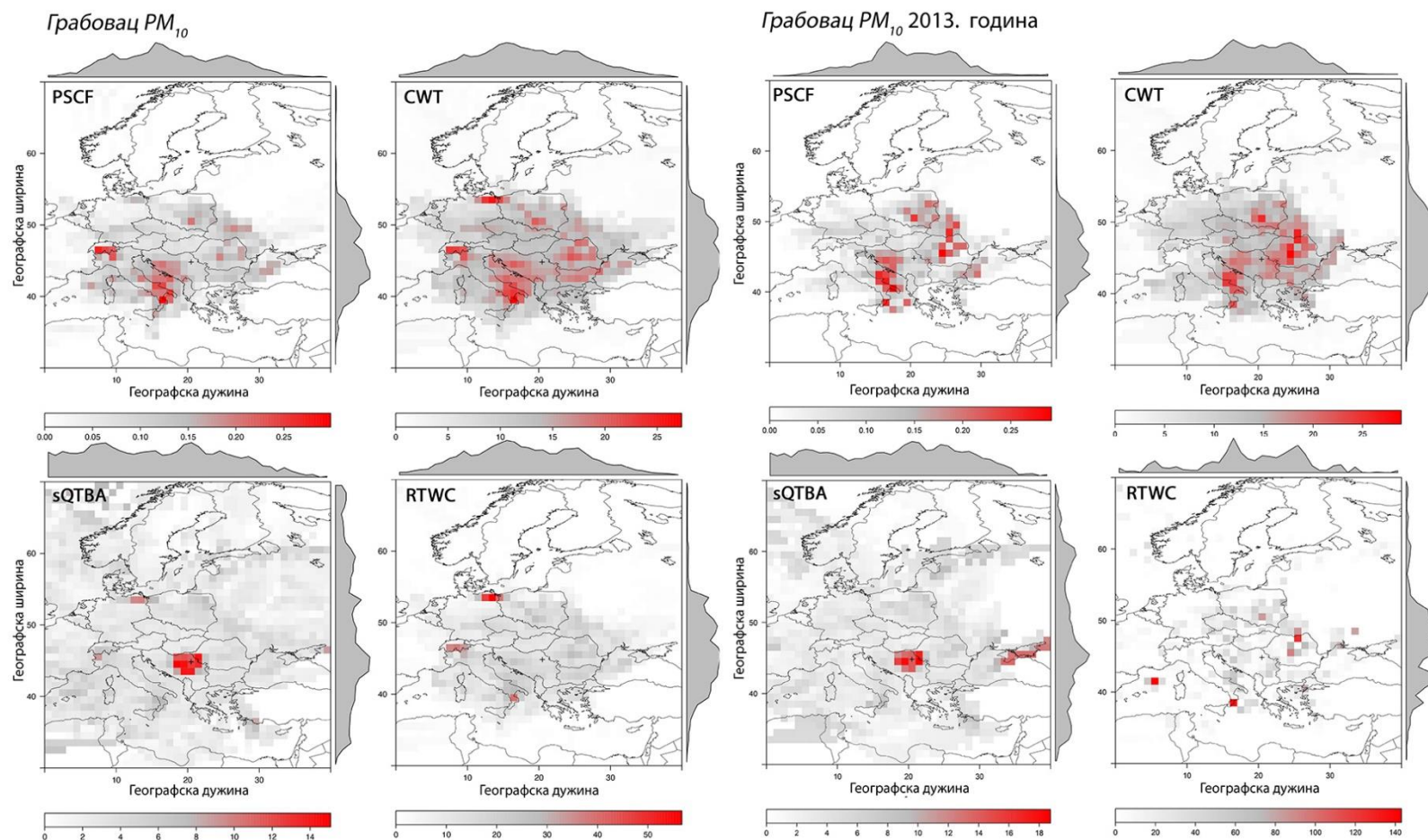
Мерно место	<i>US EPA</i>	<i>US EPA</i>	<i>HQ</i>	<i>Cal EPA</i>				<i>HQ</i>
		<i>ILCR</i>		<i>CR</i>	<i>9 година</i>	<i>30 година</i>	<i>70 година</i>	
Градски Завод	As	3.73E-06	1.35E-01	1.12E-05	1.57E-05	1.85E-05	1.41E-01	
	Cd	1.49E-07	9.68E-03	1.34E-06	1.88E-06	2.21E-06	5.39E-02	
	Cr VI	5.31E-06	1.72E-01	2.43E-04	3.41E-04	4.01E-04	5.42E-03	
	Mn		1.16E-01				6.69E-02	
	Ni	9.28E-07	2.25E-01	1.90E-06	2.66E-06	3.13E-06	3.36E-01	
	Pb	4.03E-08		1.52E-07	2.13E-07	2.51E-07		
	BaP	1.32E-06		5.03E-06	7.05E-06	8.30E-06		
	Cum	1.15E-05	6.58E-01			4.34E-04	6.03E-01	
Трг Славија	As	6.14E-06	2.22E-01	1.85E-05	2.59E-05	3.05E-05	2.32E-01	
	Cd	1.94E-07	1.26E-02	1.75E-06	2.45E-06	2.88E-06	1.00E-01	
	Cr VI	9.90E-06	3.21E-01	4.54E-04	6.36E-04	7.48E-04	5.42E-03	
	Mn		2.39E-01				1.38E-01	
	Ni	1.68E-06	4.09E-01	3.44E-06	4.81E-06	5.67E-06	6.09E-01	
	Pb	5.94E-08		2.24E-07	3.14E-07	3.69E-07		
	BaP	2.83E-06		1.08E-05	1.52E-05	1.78E-05		
	Cum	2.08E-05	1.20E+00			8.05E-04	1.08E+00	
Бојанска	As	7.74E-06	2.80E-01	2.33E-05	3.26E-05	3.84E-05	2.92E-01	
	Cd	2.75E-07	1.78E-02	2.47E-06	3.47E-06	4.08E-06	1.12E-01	
	Cr VI	1.10E-05	3.57E-01	5.05E-04	7.07E-04	8.32E-04	5.42E-03	
	Mn		1.97E-01				1.14E-01	
	Ni	1.93E-06	4.70E-01	3.96E-06	5.54E-06	6.52E-06	7.00E-01	
	Pb	7.14E-08		2.70E-07	3.78E-07	4.44E-07		
	BaP	8.38E-07		3.20E-06	4.49E-06	5.28E-06		
	Cum	2.19E-05	1.32E+00			8.87E-04	1.22E+00	
Београдск аутобуска станица	As	7.13E-06	2.58E-01	2.15E-05	3.01E-05	3.54E-05	2.69E-01	
	Cd	6.09E-07	3.94E-02	5.47E-06	7.66E-06	9.01E-06	1.39E-01	
	Cr VI	1.37E-05	4.44E-01	6.28E-04	8.79E-04	1.04E-03	5.42E-03	
	Mn		1.31E+00				7.58E-01	
	Ni	4.20E-06	1.02E+00	8.58E-06	1.20E-05	1.41E-05	1.52E+00	
	Pb	1.02E-07		3.86E-07	5.41E-07	6.37E-07		
	BaP	9.10E-07		3.48E-06	4.87E-06	5.74E-06		
	Cum	2.67E-05	3.07E+00			1.10E-03	2.69E+00	
Ветеринарски факултет	As	9.44E-06	3.41E-01	2.84E-05	3.98E-05	4.68E-05	3.56E-01	
	Cd	5.21E-07	3.38E-02	4.68E-06	6.56E-06	7.72E-06	1.76E-01	
	Cr VI	1.74E-05	5.63E-01	7.96E-04	1.11E-03	1.31E-03	5.42E-03	
	Mn		4.55E-01				2.64E-01	
	Ni	4.55E-06	1.11E+00	9.30E-06	1.30E-05	1.53E-05	1.65E+00	
	Pb	1.05E-07		3.96E-07	5.54E-07	6.52E-07		
	BaP	1.21E-06		4.63E-06	6.49E-06	7.64E-06		
	Cum	3.32E-05	2.50E+00			1.39E-03	2.45E+00	

Наставак табеле са претходне стране

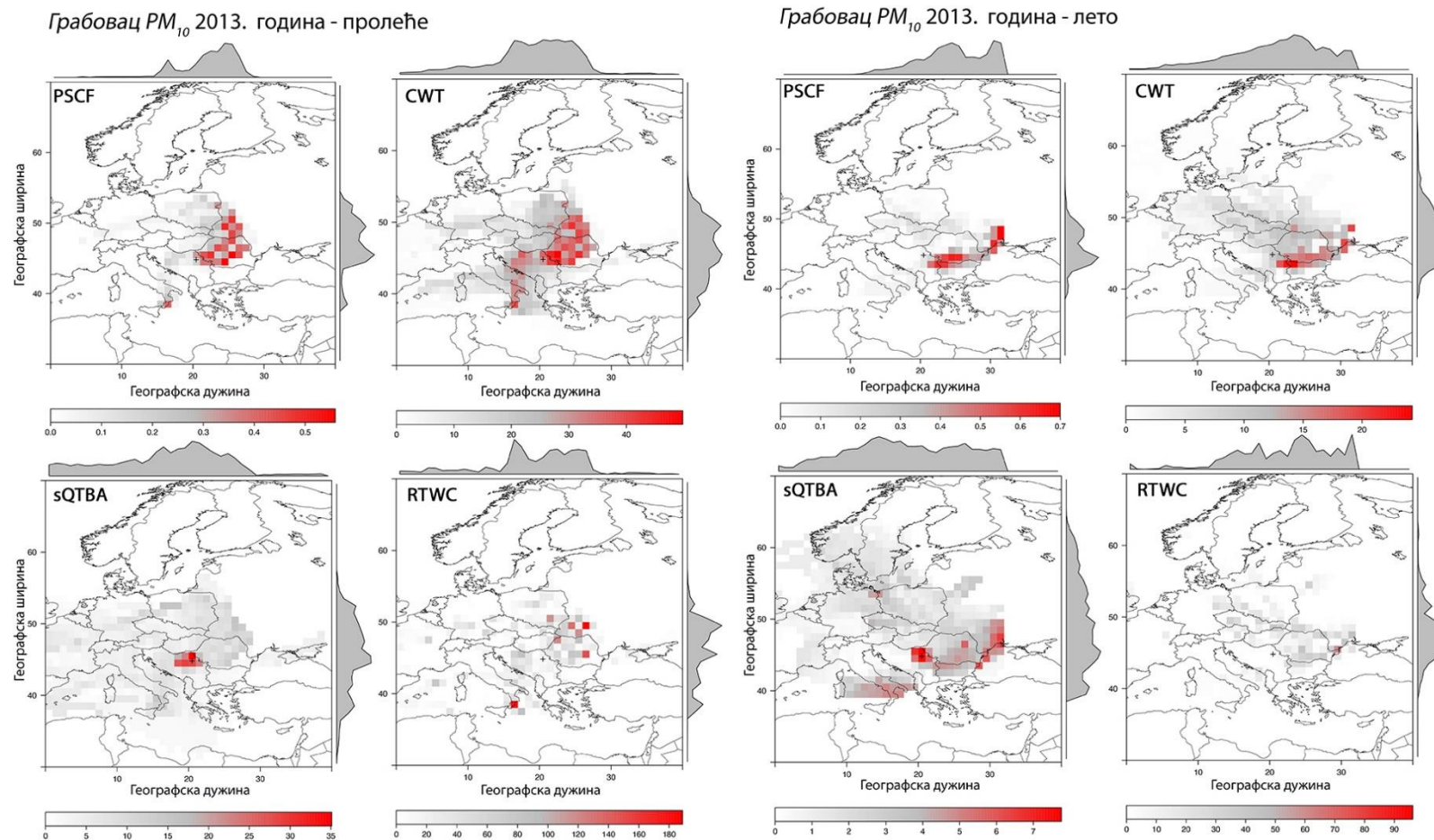
КБЦ Дедиње	As	7.11E-06	2.57E-01	2.14E-05	3.00E-05	3.53E-05	2.68E-01
	Cd	3.12E-07	2.02E-02	2.80E-06	3.92E-06	4.62E-06	1.47E-01
	Cr VI	1.45E-05	4.69E-01	6.64E-04	9.29E-04	1.09E-03	5.42E-03
	Mn		2.61E-01				1.51E-01
	Ni	4.37E-06	1.06E+00	8.94E-06	1.25E-05	1.47E-05	1.58E+00
	Pb	7.33E-08		2.77E-07	3.87E-07	4.56E-07	
	BaP	8.58E-07		3.28E-06	4.59E-06	5.41E-06	
	Cum	2.72E-05	2.07E+00			1.15E-03	2.16E+00
Нови Београд	As	3.70E-06	1.34E-01	1.11E-05	1.56E-05	1.83E-05	1.39E-01
	Cd	1.62E-07	1.05E-02	1.46E-06	2.04E-06	2.40E-06	5.87E-02
	Cr VI	5.79E-06	1.88E-01	2.66E-04	3.72E-04	4.38E-04	5.42E-03
	Mn		1.39E-01				8.06E-02
	Ni	7.77E-07	1.89E-01	1.59E-06	2.23E-06	2.62E-06	2.81E-01
	Pb	4.53E-08		1.71E-07	2.39E-07	2.82E-07	
	BaP	1.36E-06		5.19E-06	7.27E-06	8.55E-06	
	Cum	1.18E-05	6.60E-01			4.70E-04	5.66E-01
Трг ЈНА у Земуну	As	7.44E-06	2.69E-01	2.24E-05	3.14E-05	3.69E-05	2.81E-01
	Cd	3.37E-07	2.19E-02	3.03E-06	4.25E-06	5.00E-06	1.09E-01
	Cr VI	1.07E-05	3.48E-01	4.93E-04	6.90E-04	8.12E-04	5.42E-03
	Mn		2.52E-01				1.46E-01
	Ni	4.38E-06	1.06E+00	8.95E-06	1.25E-05	1.47E-05	1.58E+00
	Pb	8.71E-08		3.29E-07	4.60E-07	5.42E-07	
	BaP	1.13E-06		4.31E-06	6.03E-06	7.10E-06	
	Cum	2.41E-05	1.96E+00			8.76E-04	2.13E+00
Раковица школа	As	9.81E-06	3.55E-01	2.95E-05	4.13E-05	4.86E-05	3.70E-01
	Cd	3.79E-07	2.46E-02	3.41E-06	4.77E-06	5.61E-06	1.23E-01
	Cr VI	1.21E-05	3.92E-01	5.54E-04	7.76E-04	9.13E-04	5.42E-03
	Mn		3.68E-01				2.13E-01
	Ni	1.78E-06	4.33E-01	3.64E-06	5.10E-06	6.01E-06	6.45E-01
	Pb	1.07E-07		4.05E-07	5.67E-07	6.67E-07	
	BaP	1.17E-06		4.48E-06	6.27E-06	7.38E-06	
	Cum	2.53E-05	1.57E+00			9.81E-04	1.36E+00
Ливница у Раковици	As	7.02E-06	2.54E-01	2.11E-05	2.96E-05	3.48E-05	2.65E-01
	Cd	6.42E-07	4.16E-02	5.77E-06	8.08E-06	9.51E-06	1.04E-01
	Cr VI	1.03E-05	3.32E-01	4.70E-04	6.58E-04	7.74E-04	5.42E-03
	Mn		1.25E+00				7.24E-01
	Ni	1.63E-06	3.96E-01	3.33E-06	4.66E-06	5.49E-06	5.90E-01
	Pb	4.41E-07		1.66E-06	2.33E-06	2.74E-06	
	BaP	7.53E-07		2.88E-06	4.03E-06	4.75E-06	
	Cum	2.07E-05	2.27E+00			8.32E-04	1.69E+00
Обреновац	As	5.46E-06	1.98E-01	1.64E-05	2.30E-05	2.71E-05	2.06E-01
	Cd	9.37E-08	6.07E-03	8.42E-07	1.18E-06	1.39E-06	5.04E-02
	Cr VI	4.97E-06	1.61E-01	2.28E-04	3.19E-04	3.75E-04	5.42E-03
	Mn		7.48E-02				4.34E-02
	Ni	4.18E-07	1.02E-01	8.56E-07	1.20E-06	1.41E-06	1.52E-01
	Pb	2.48E-08		9.36E-08	1.31E-07	1.54E-07	
	BaP	1.17E-06		4.48E-06	6.27E-06	7.38E-06	
	Cum	1.21E-05	5.41E-01			4.13E-04	4.57E-01

Наставак табеле са претходне стране

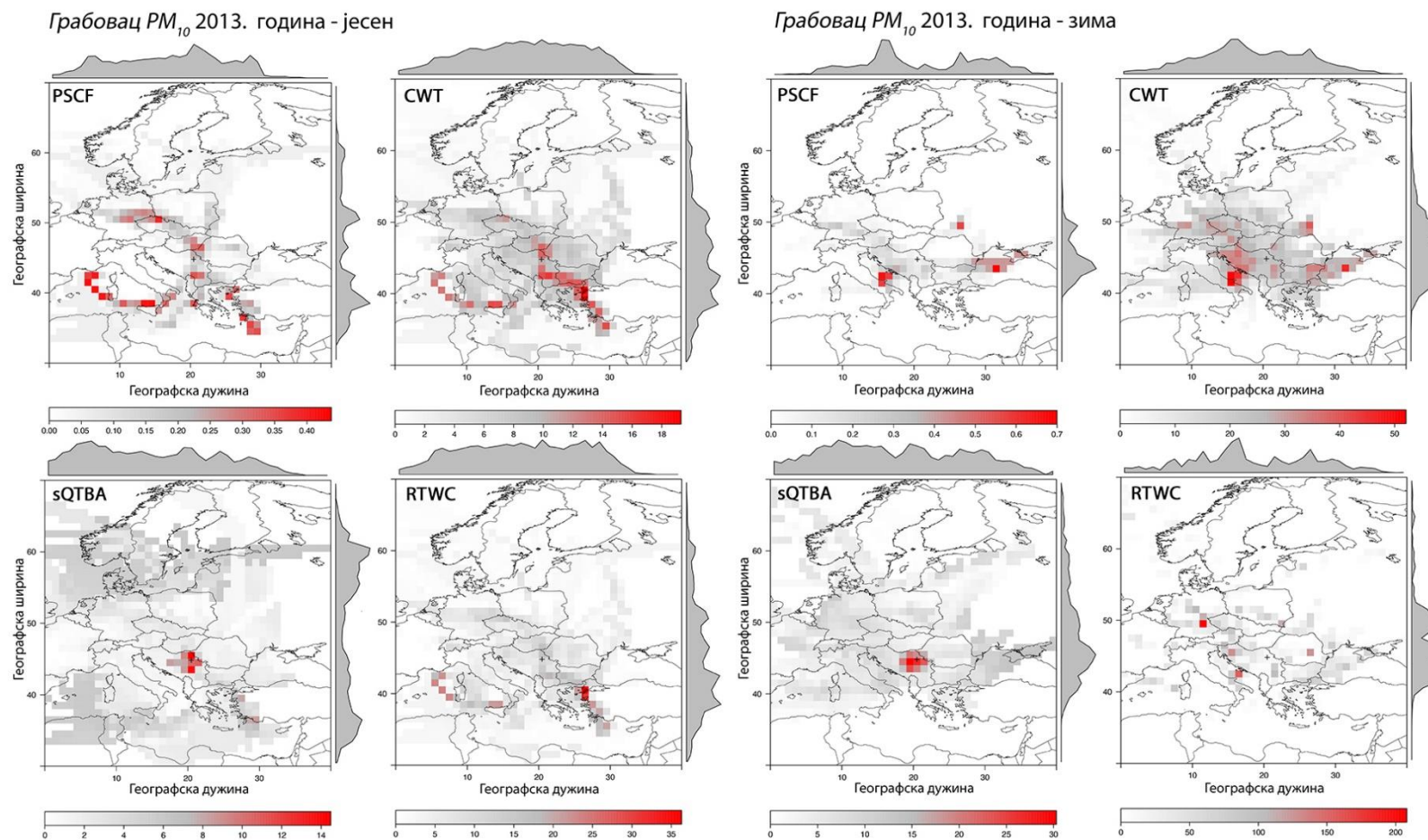
<i>Крњача</i>	As	5.96E-06	2.16E-01	1.79E-05	2.51E-05	2.96E-05	2.25E-01
	Cd	2.68E-07	1.73E-02	2.41E-06	3.37E-06	3.96E-06	8.64E-02
	Cr VI	8.52E-06	2.76E-01	3.91E-04	5.47E-04	6.44E-04	5.42E-03
	Mn		1.86E-01				1.08E-01
	Ni	1.40E-06	3.41E-01	2.87E-06	4.01E-06	4.72E-06	5.08E-01
	Pb	7.41E-08		2.80E-07	3.92E-07	4.61E-07	
	BaP	1.22E-06		4.66E-06	6.53E-06	7.69E-06	
	Total	1.75E-05	1.04E+00			6.90E-04	9.32E-01
<i>Лазаревац</i>	As	3.39E-05	1.23E+00	1.02E-04	1.43E-04	1.68E-04	1.28E+00
	Cd	2.17E-07	1.40E-02	1.95E-06	2.73E-06	3.21E-06	1.20E-01
	Cr VI	1.19E-05	3.85E-01	5.45E-04	7.63E-04	8.98E-04	5.42E-03
	Mn		1.68E-01				9.74E-02
	Ni	8.63E-07	2.10E-01	1.76E-06	2.47E-06	2.91E-06	3.13E-01
	Pb	5.75E-08		2.17E-07	3.04E-07	3.57E-07	
	BaP	6.28E-06		2.40E-05	3.36E-05	3.95E-05	
	Total	5.32E-05	2.00E+00			1.11E-03	1.81E+00
<i>Грабовац</i>	As	9.62E-06	3.48E-01	2.89E-05	4.05E-05	4.77E-05	3.63E-01
	Cd	1.05E-07	6.78E-03	9.40E-07	1.32E-06	1.55E-06	6.25E-02
	Cr VI	6.16E-06	2.00E-01	2.82E-04	3.95E-04	4.65E-04	5.42E-03
	Mn		6.47E-02				3.75E-02
	Ni	5.05E-07	1.23E-01	1.03E-06	1.45E-06	1.70E-06	1.83E-01
	Pb	3.21E-08		1.21E-07	1.70E-07	2.00E-07	
	BaP	1.06E-06		4.04E-06	5.66E-06	6.66E-06	
	Total	1.75E-05	7.42E-01			5.23E-04	6.51E-01
<i>Велики Црљени</i>	As	2.19E-05	7.94E-01	6.60E-05	9.24E-05	1.09E-04	8.28E-01
	Cd	1.97E-07	1.28E-02	1.77E-06	2.48E-06	2.92E-06	1.07E-01
	Cr VI	3.74E-05	3.42E-01	4.84E-04	6.78E-04	7.98E-04	5.42E-03
	Mn		1.89E-01				1.09E-01
	Ni	1.31E-06	3.19E-01	2.69E-06	3.76E-06	4.43E-06	4.76E-01
	Pb	5.84E-08		2.21E-07	3.09E-07	3.64E-07	
	BaP	1.35E-06		5.16E-06	7.23E-06	8.51E-06	
	Total	6.23E-05	1.66E+00			9.23E-04	1.53E+00



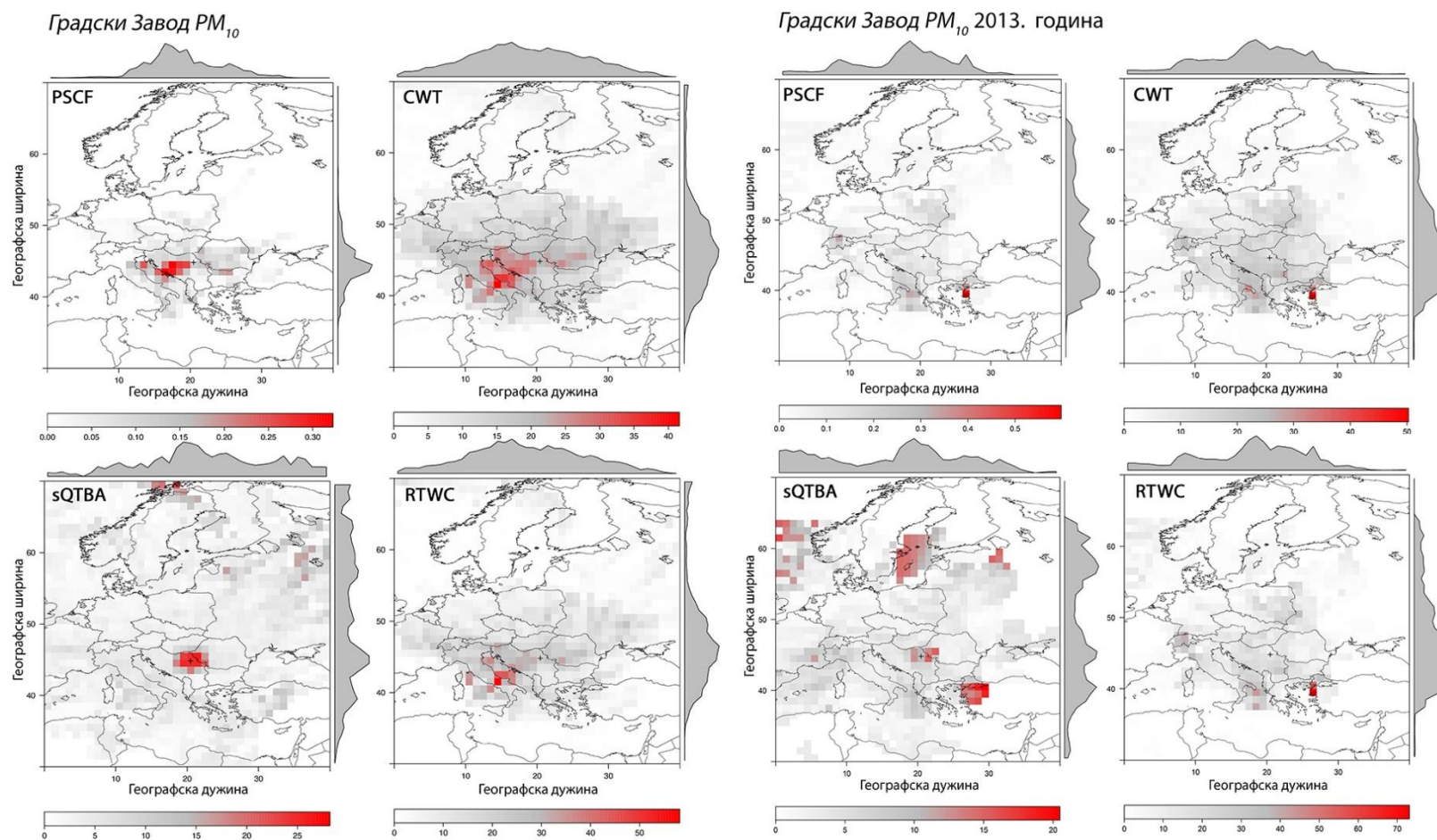
Слика Д-1. Резултати примене хибридних рецепторских модела *PSCF* (вероватноћа), *CWT*, *sQTBA* и *RTWC* [$\mu g\ m^{-3}$] за анализу транспорта PM_{10} на мерном месту *Грабовац* у различитим периодима



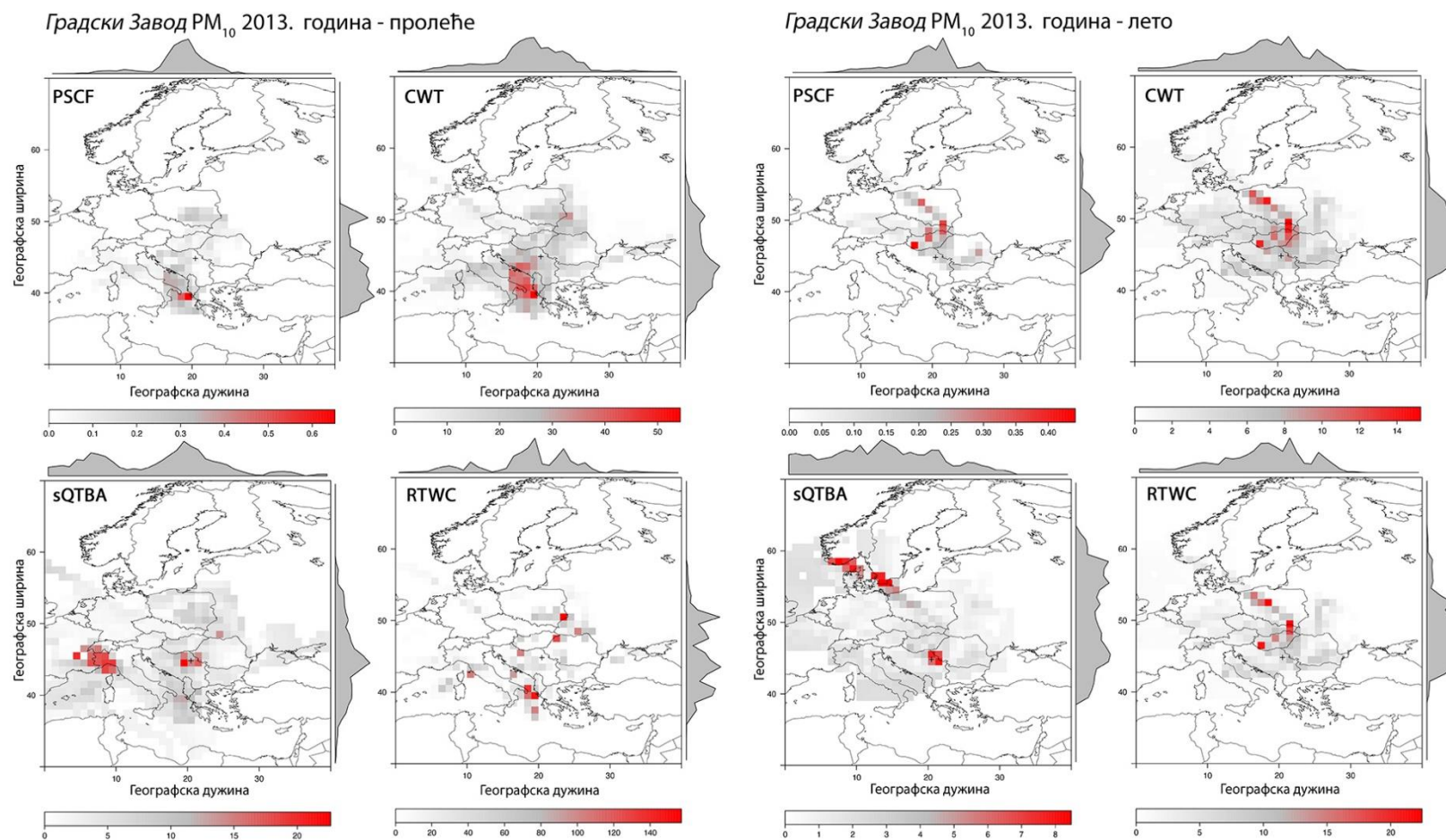
Слика Д-2. Резултати примене хибридних рецепторских модела *PSCF* (вероватноћа), *CWT*, *sQTBA* и *RTWC* [$\mu\text{g m}^{-3}$] за анализу транспорта PM_{10} на мерном месту *Грабовац* у различитим периодима



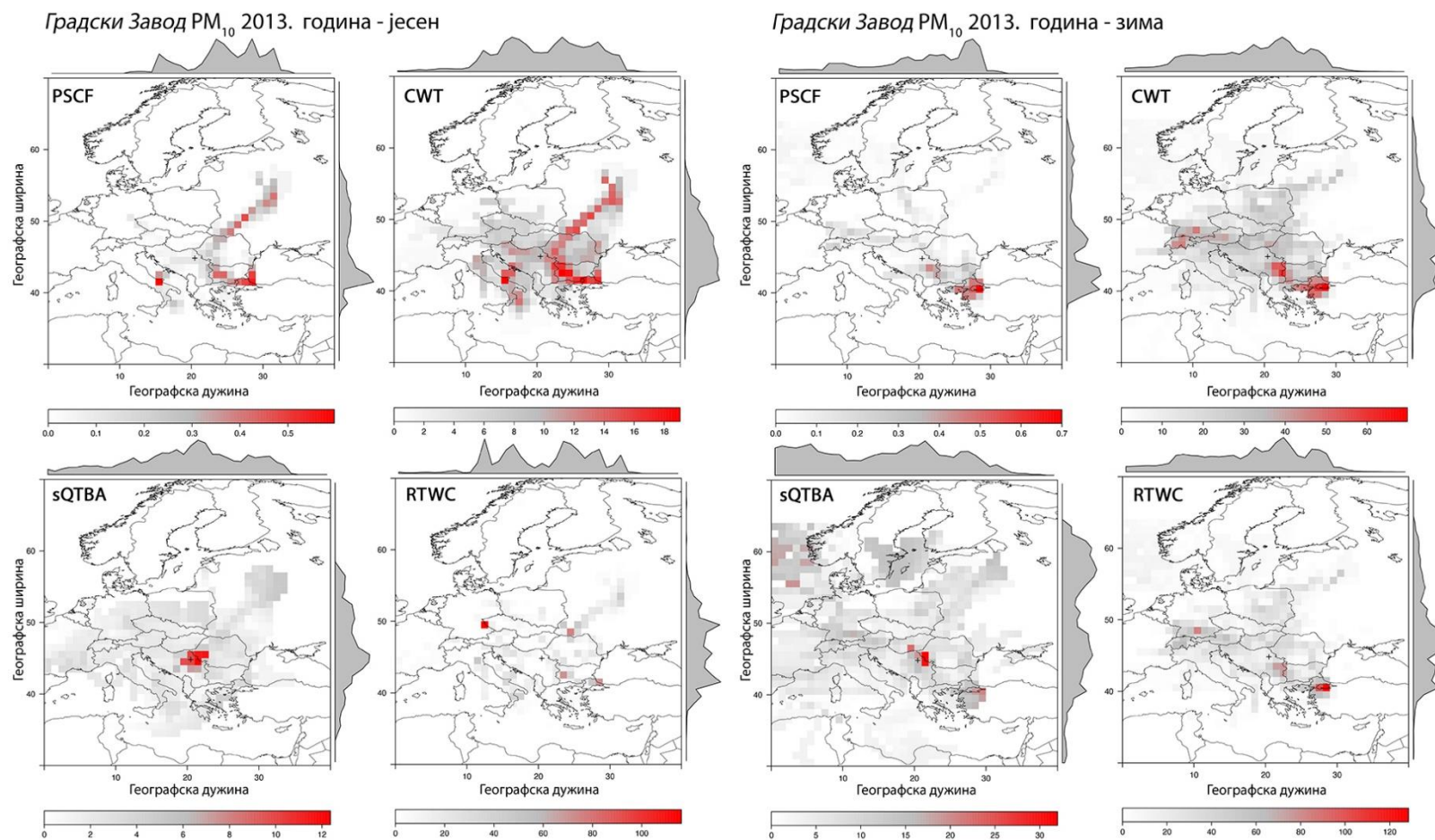
Слика Д-3. Резултати примене хибридних рецепторских модела *PSCF* (вероватноћа), *CWT*, *sQTBA* и *RTWC* [$\mu\text{g m}^{-3}$] за анализу транспорта PM_{10} на мерном месту *Грабовац* у различитим периодима



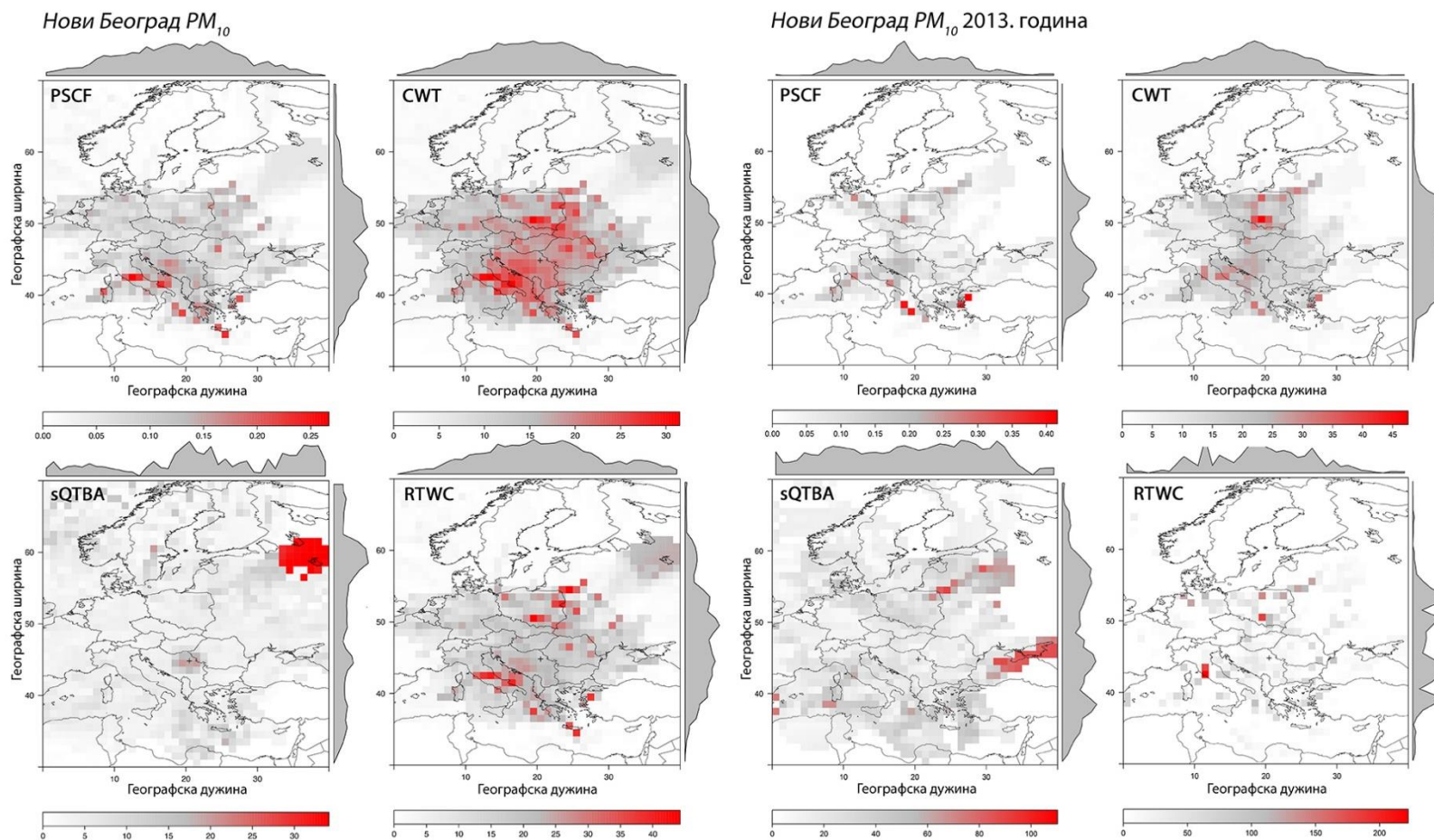
Слика Д-4. Резултати примене хибридних рецепторских модела *PSCF* (вероватноћа), *CWT*, *sQTBA* и *RTWC* [$\mu g\ m^{-3}$] за анализу транспорта PM_{10} на мерном месту *Градски завод* у различитим периодима



Слика Д-5. Резултати примене хибридних рецепторских модела *PSCF* (вероватноћа), *CWT*, *sQTBA* и *RTWC* [$\mu g\ m^{-3}$] за анализу транспорта PM_{10} на мерном месту *Градски завод* у различитим периодима

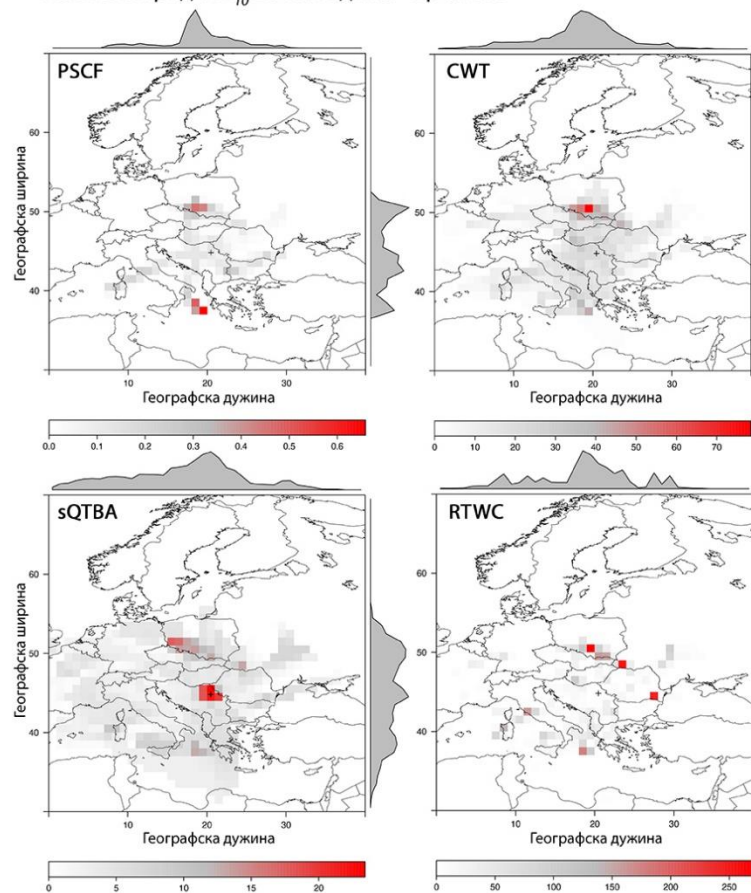


Слика Д-6. Резултати примене хибридних рецепторских модела *PSCF* (вероватноћа), *CWT*, *sQTBA* и *RTWC* [$\mu g\ m^{-3}$] за анализу транспорта PM_{10} на мерном месту *Градски завод* у различитим периодима

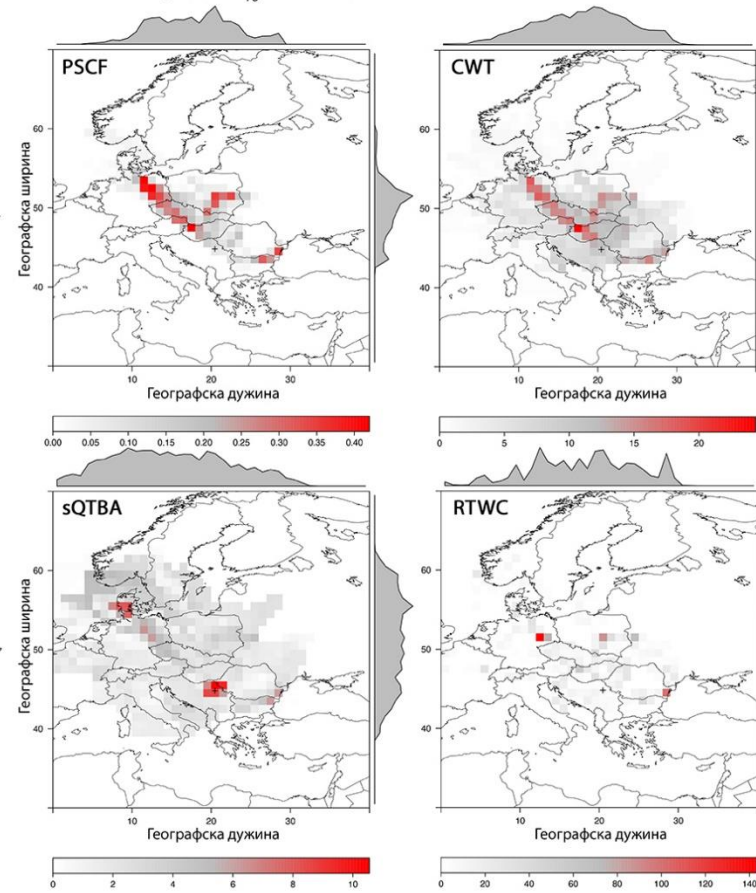


Слика Д-7. Резултати примене хибридних рецепторских модела *PSCF* (вероватноћа), *CWT*, *sQTBA* и *RTWC* [$\mu g\ m^{-3}$] за анализу транспорта PM_{10} на мерном месту *Нови Београд* у различитим периодима

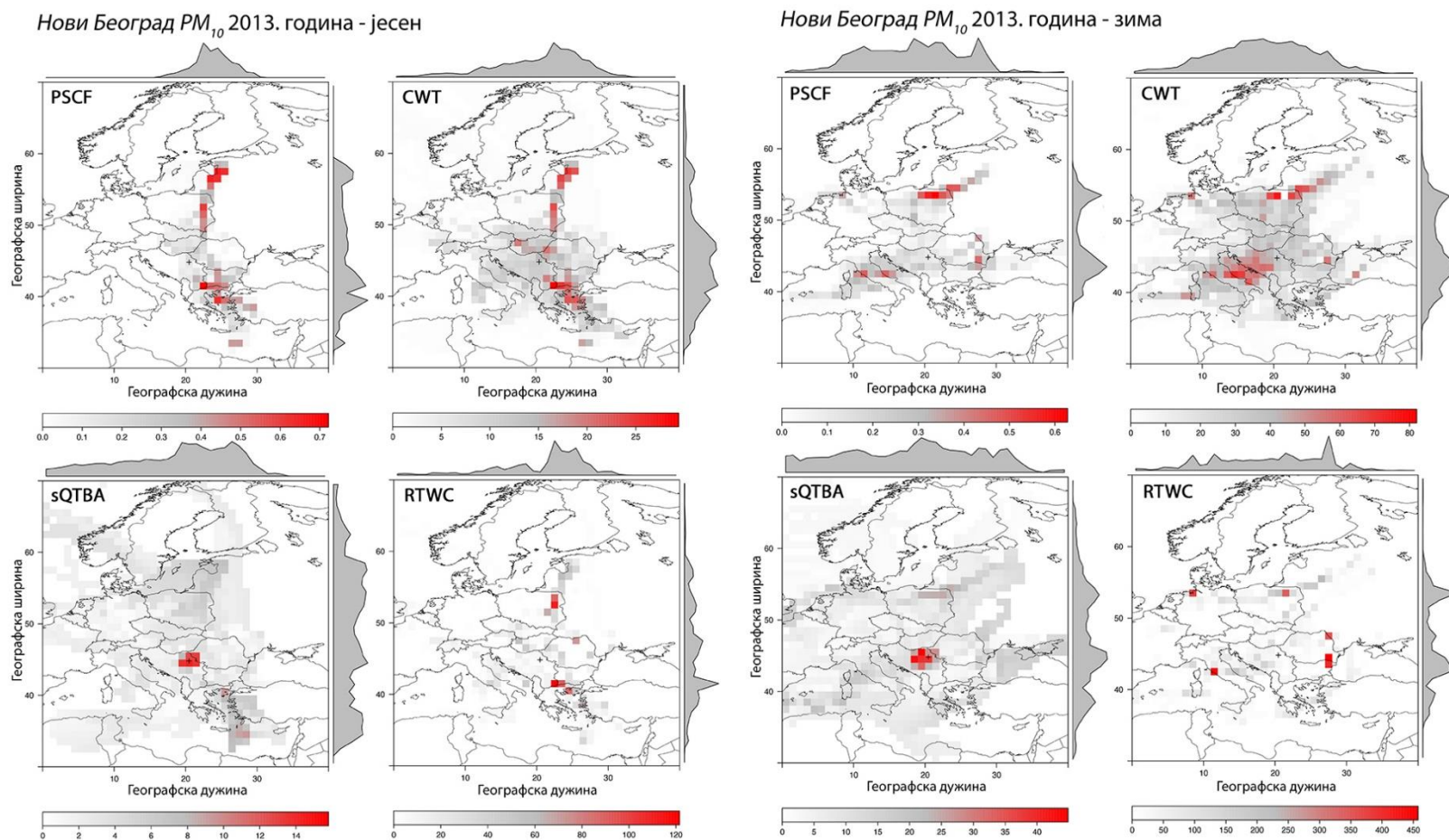
Нови Београд PM_{10} 2013. година - пролеће



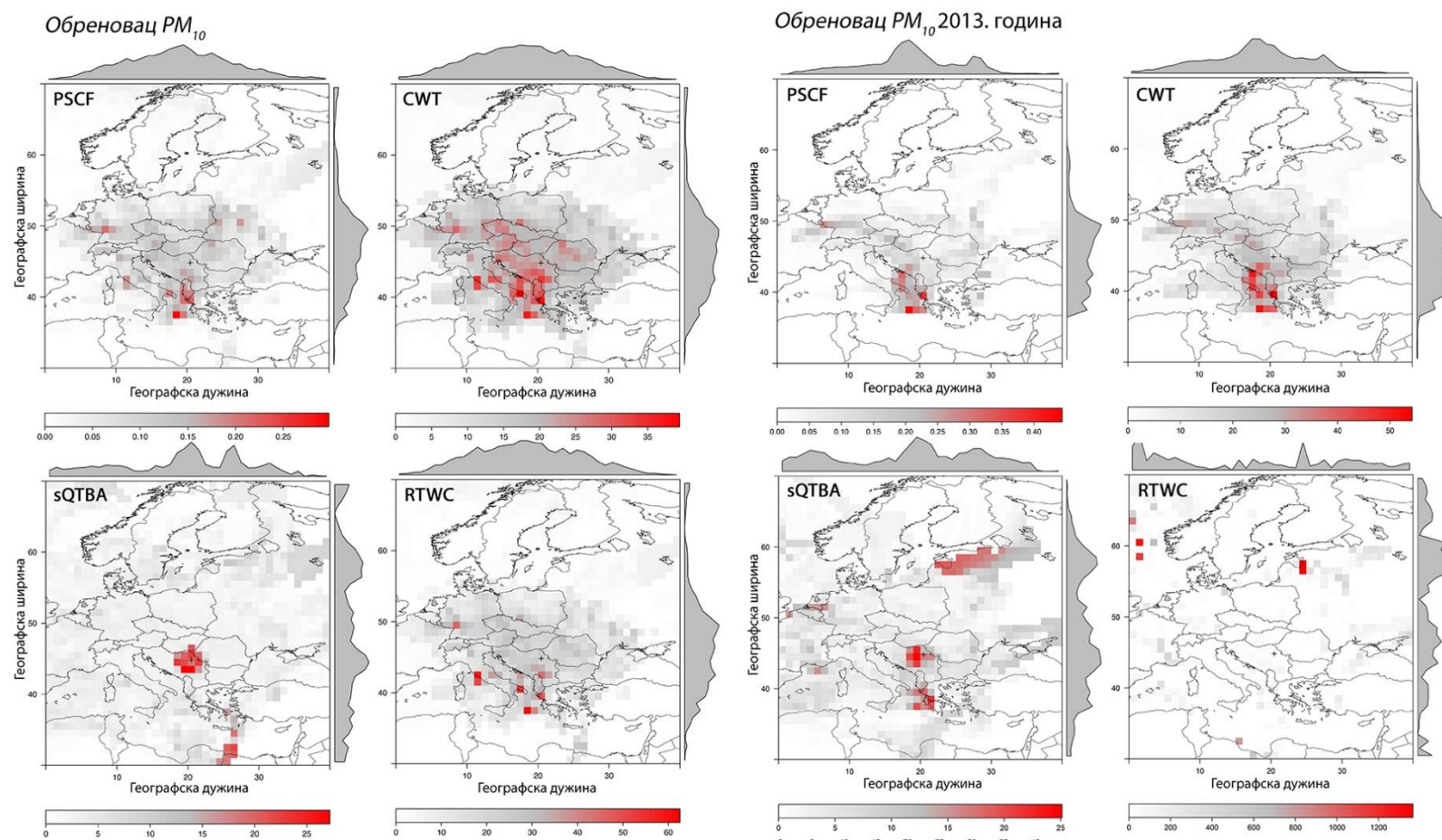
Нови Београд PM_{10} 2013. година - лето



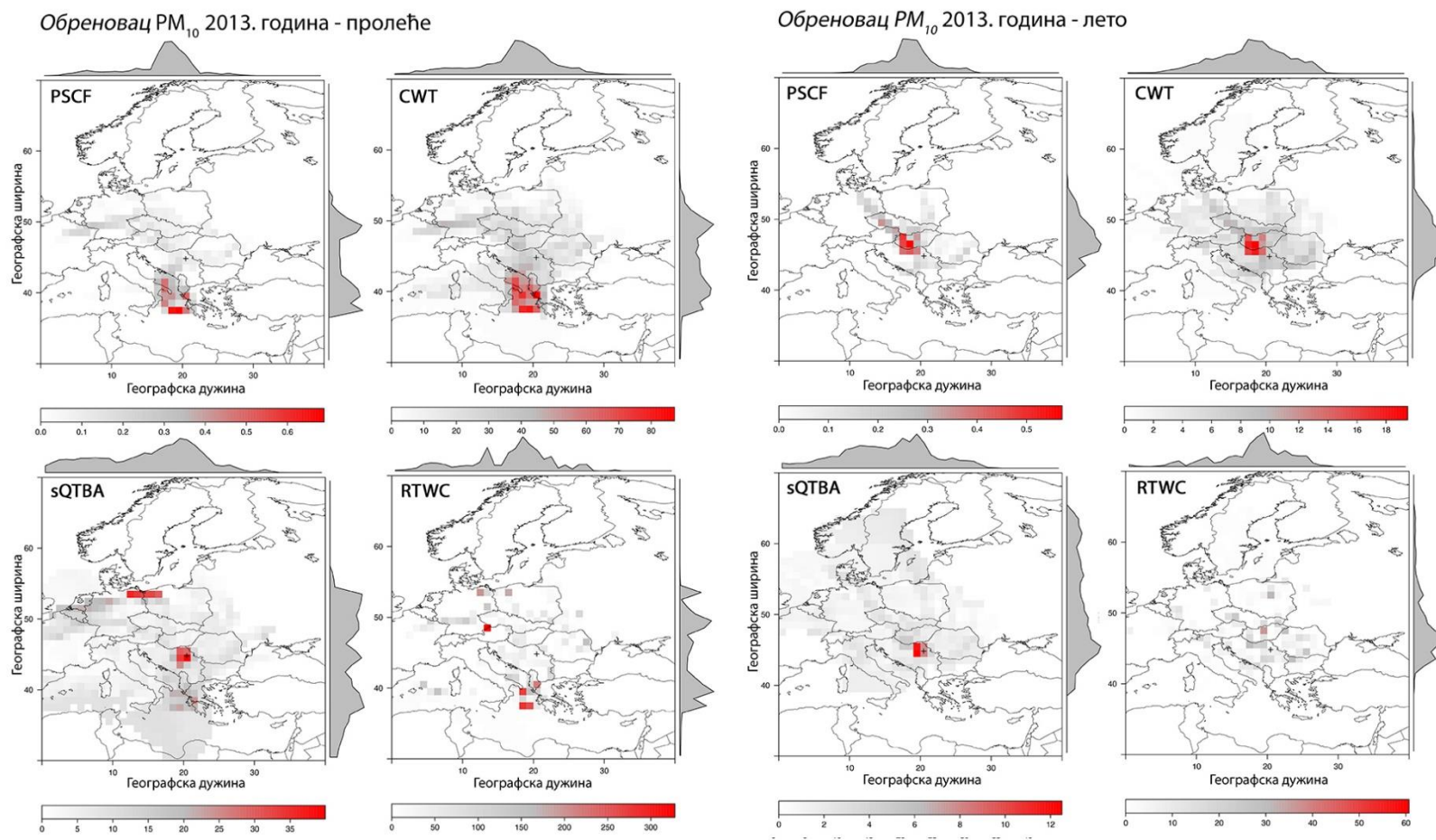
Слика Д-8. Резултати примене хибридних рецепторских модела *PSCF* (вероватноћа), *CWT*, *sQTBA* и *RTWC* [$\mu g\ m^{-3}$] за анализу транспорта PM_{10} на мерном месту *Нови Београд* у различитим периодима



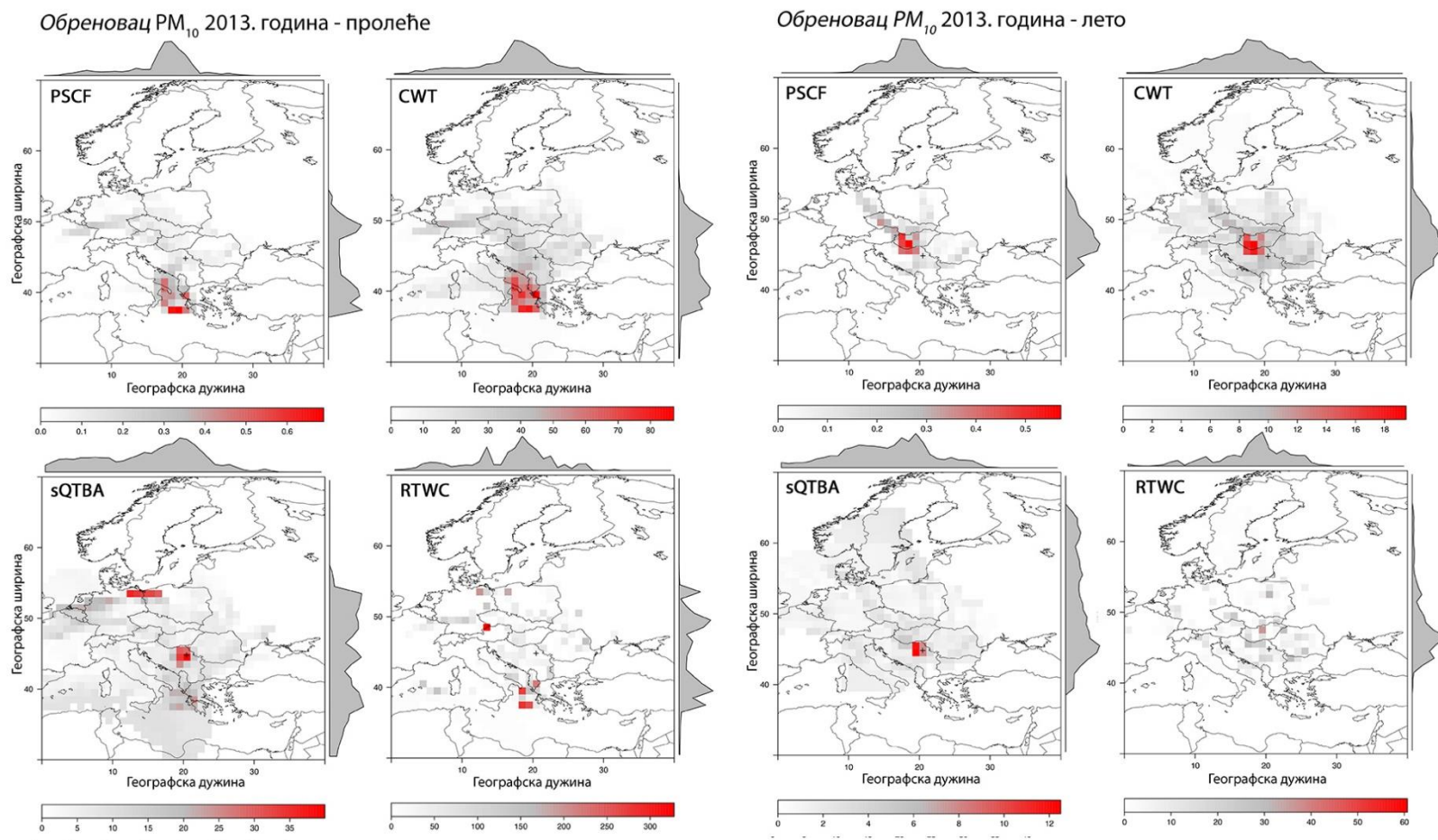
Слика Д-9. Резултати примене хибридних рецепторских модела *PSCF* (вероватноћа), *CWT*, *sQTBA* и *RTWC* [$\mu g\ m^{-3}$] за анализу транспорта PM_{10} на мерном месту *Нови Београд* у различитим периодима



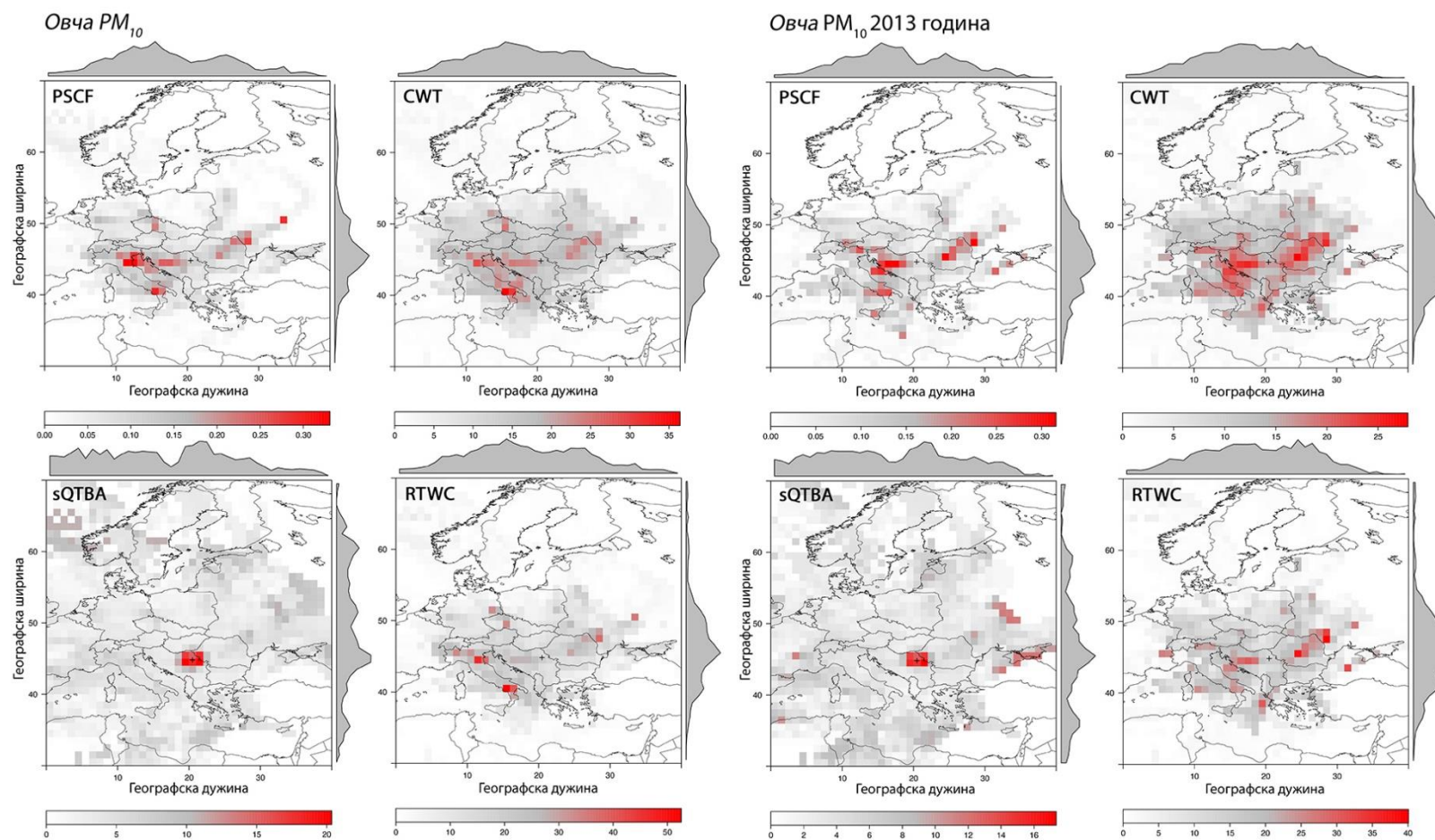
Слика Д-10. Резултати примене хибридних рецепторских модела *PSCF* (вероватноћа), *CWT*, *sQTBA* и *RTWC* [$\mu\text{g m}^{-3}$] за анализу транспорта PM_{10} на мерном месту *Обреновац* у различитим периодима



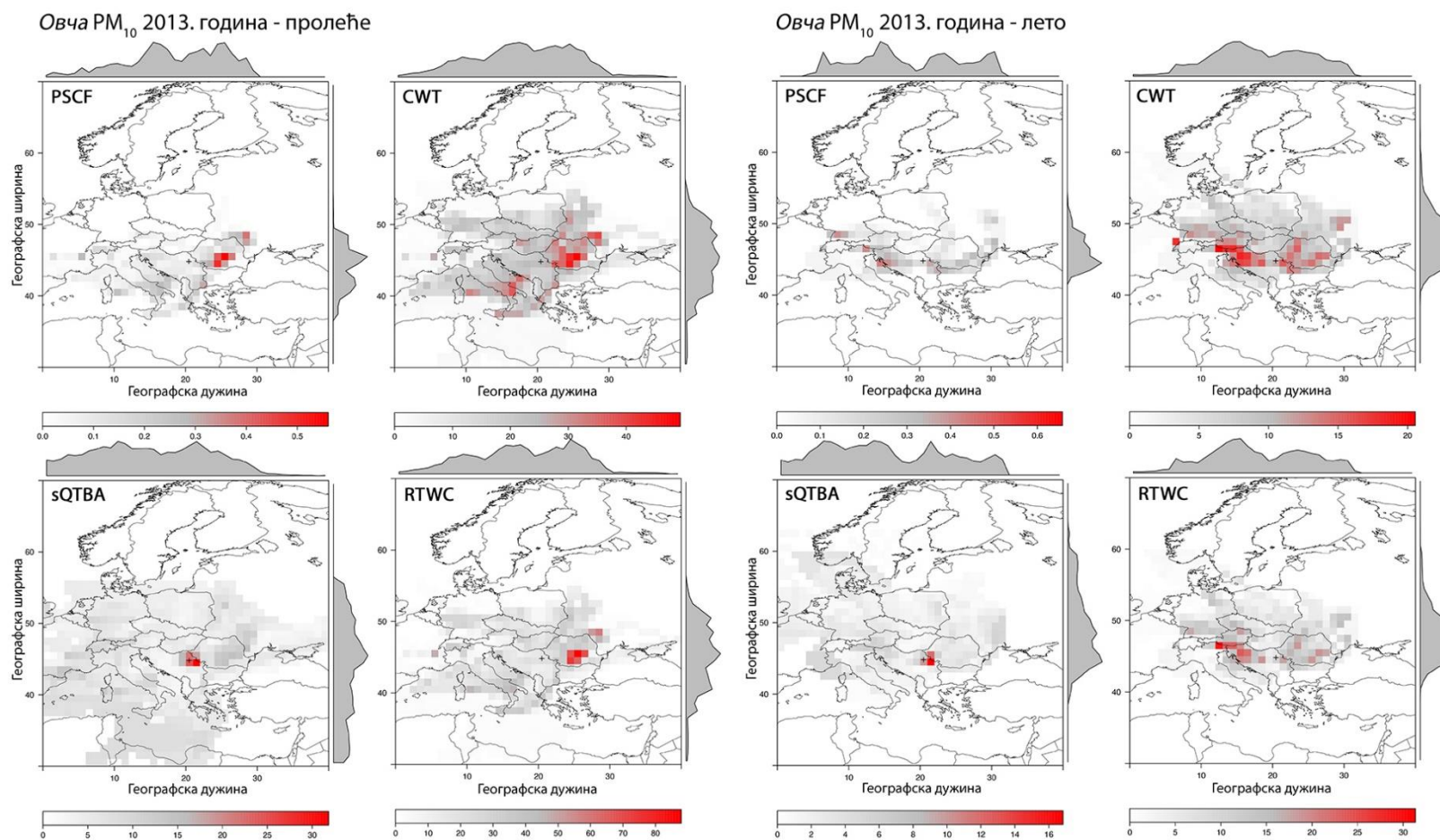
Слика Д-11. Резултати примене хибридних рецепторских модела *PSCF* (вероватноћа), *CWT*, *sQTBA* и *RTWC* [$\mu g m^{-3}$] за анализу транспорта PM_{10} на мерном месту *Обреновац* у различитим периодима



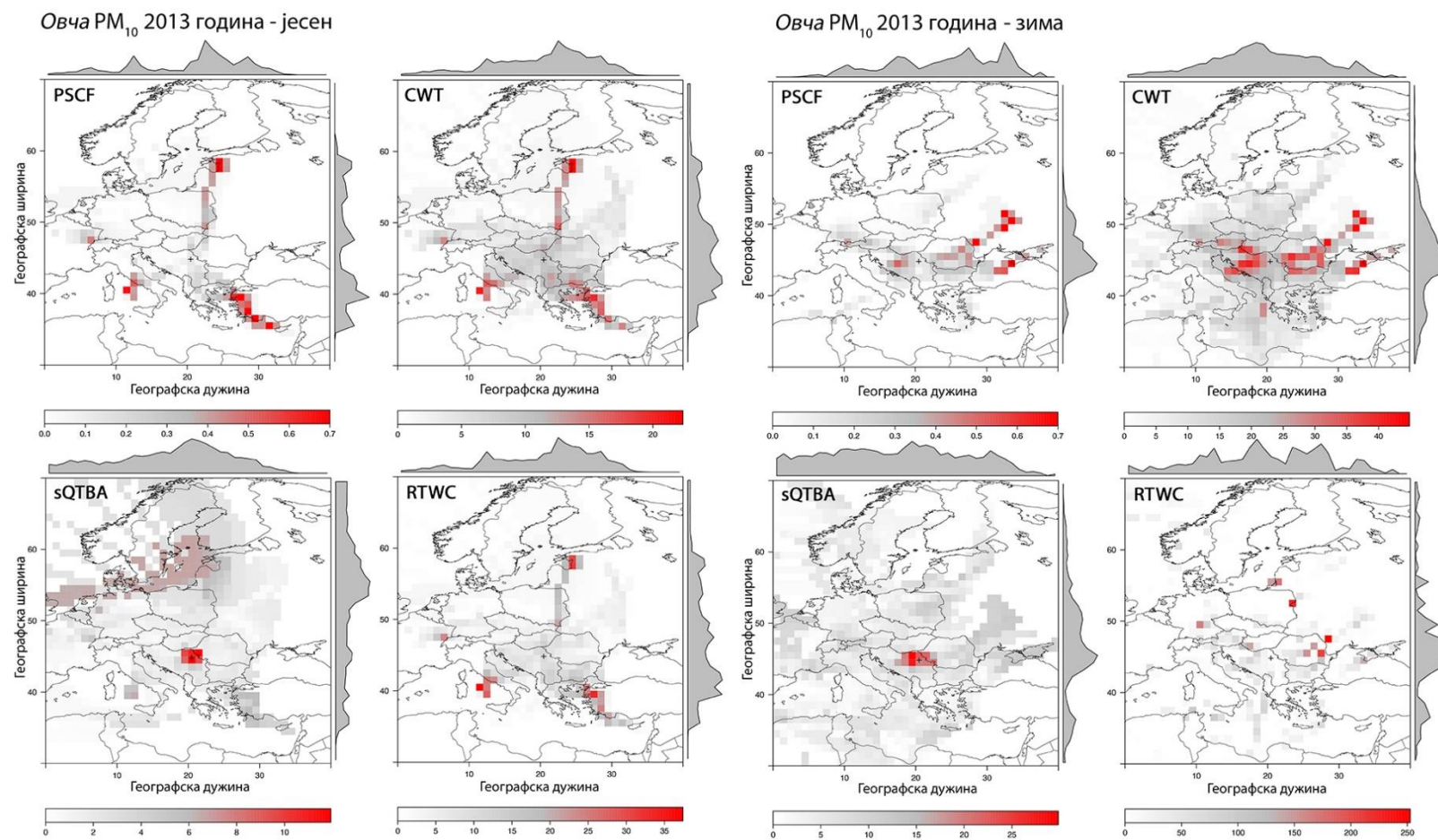
Слика Д-12. Резултати примене хибридних рецепторских модела *PSCF* (вероватноћа), *CWT*, *sQTBA* и *RTWC* [$\mu g\ m^{-3}$] за анализу транспорта PM_{10} на мерном месту *Обреновац* у различитим периодима



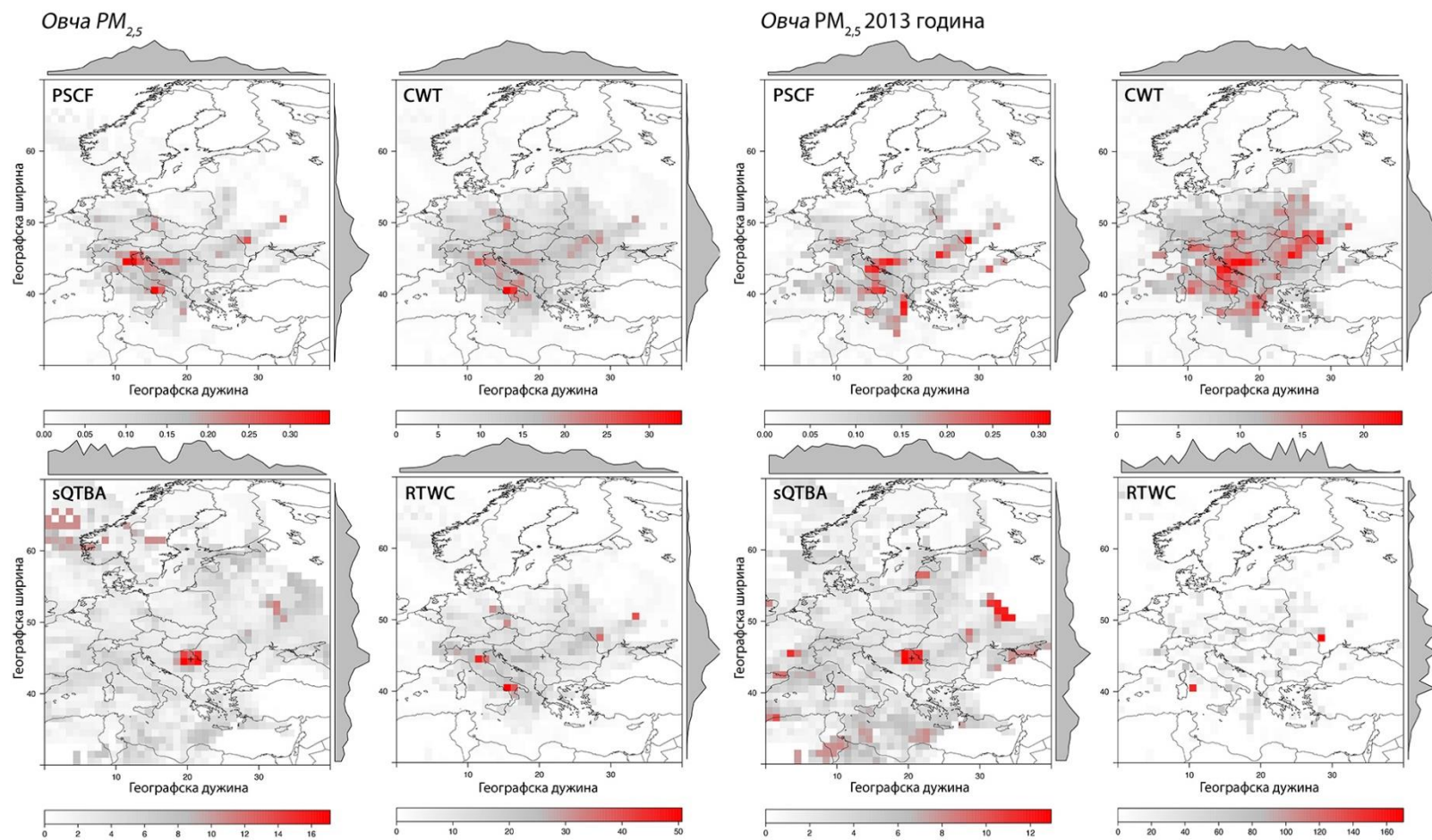
Слика Д-13. Резултати примене хибридних рецепторских модела *PSCF* (вероватноћа), *CWT*, *sQTBA* и *RTWC* [$\mu g m^{-3}$] за анализу транспорта PM_{10} на мерном месту *Овча* у различитим периодима



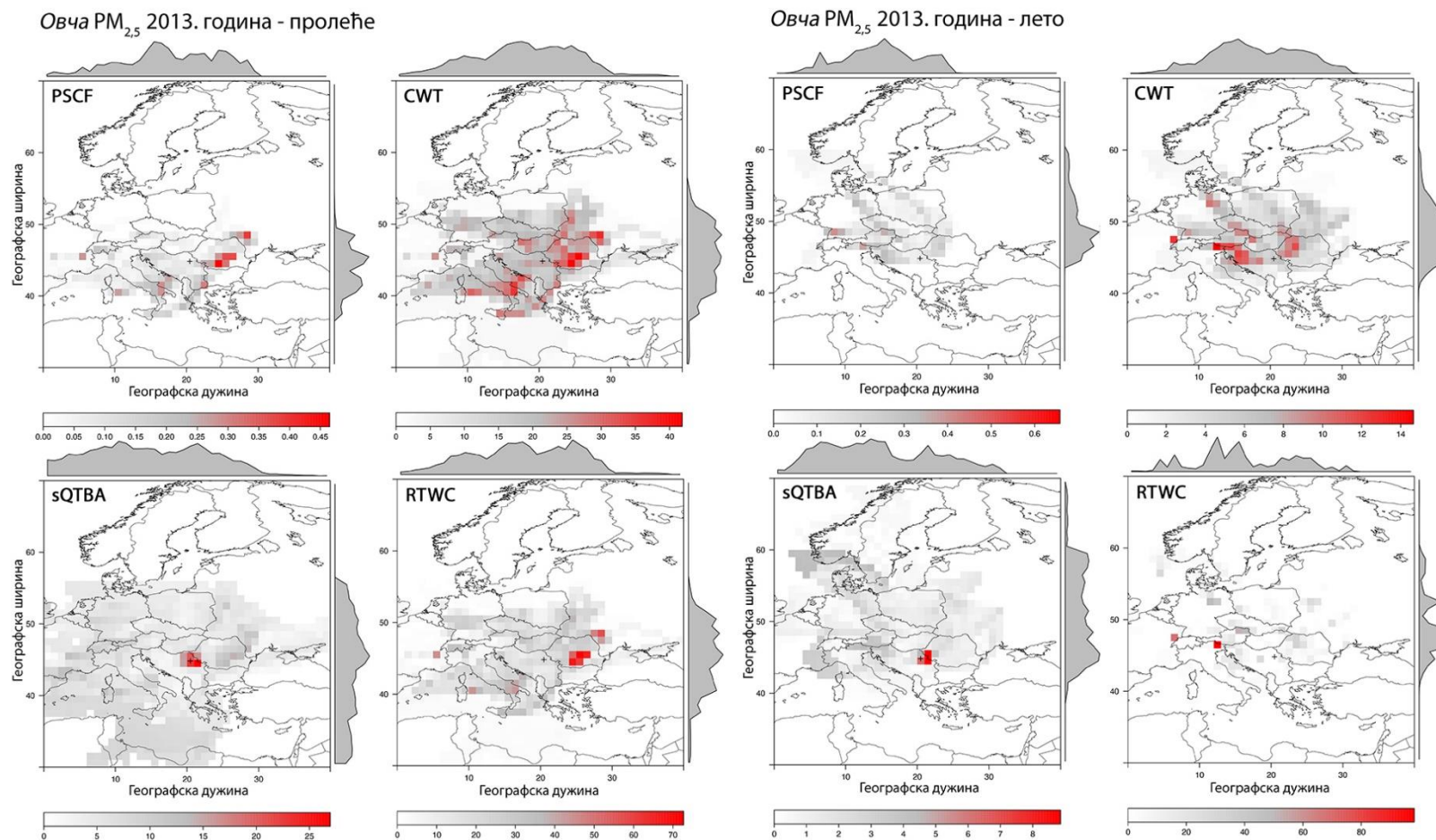
Слика Д-14. Резултати примене хибридних рецепторских модела *PSCF* (вероватноћа), *CWT*, *sQTBA* и *RTWC* [$\mu g m^{-3}$] за анализу транспорта PM_{10} на мерном месту *Овча* у различитим периодима



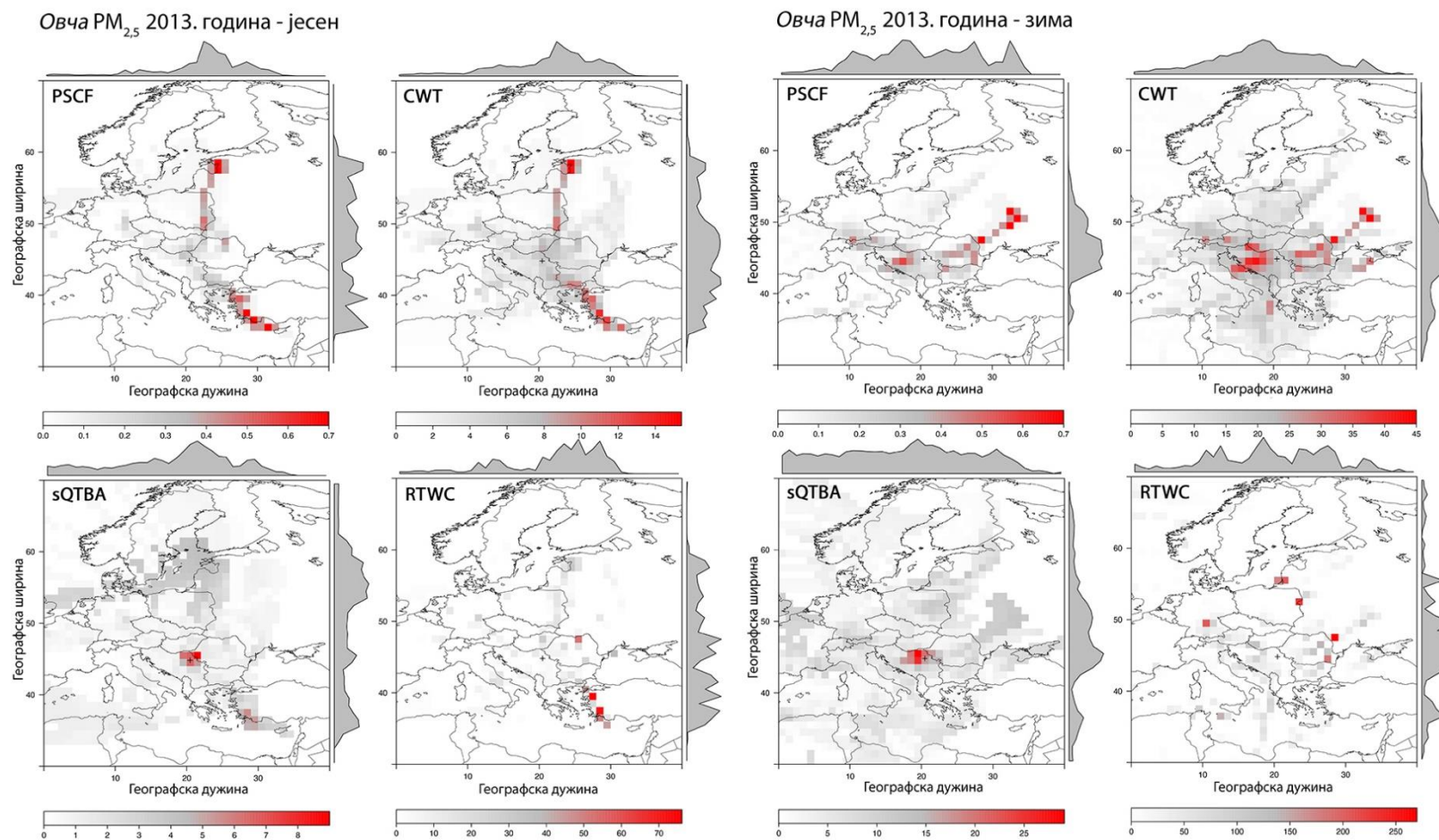
Слика Д-15. Резултати примене хибридних рецепторских модела *PSCF* (вероватноћа), *CWT*, *sQTBA* и *RTWC* [$\mu\text{g m}^{-3}$] за анализу транспорта PM₁₀ на мерном месту *Овча* у различитим периодима



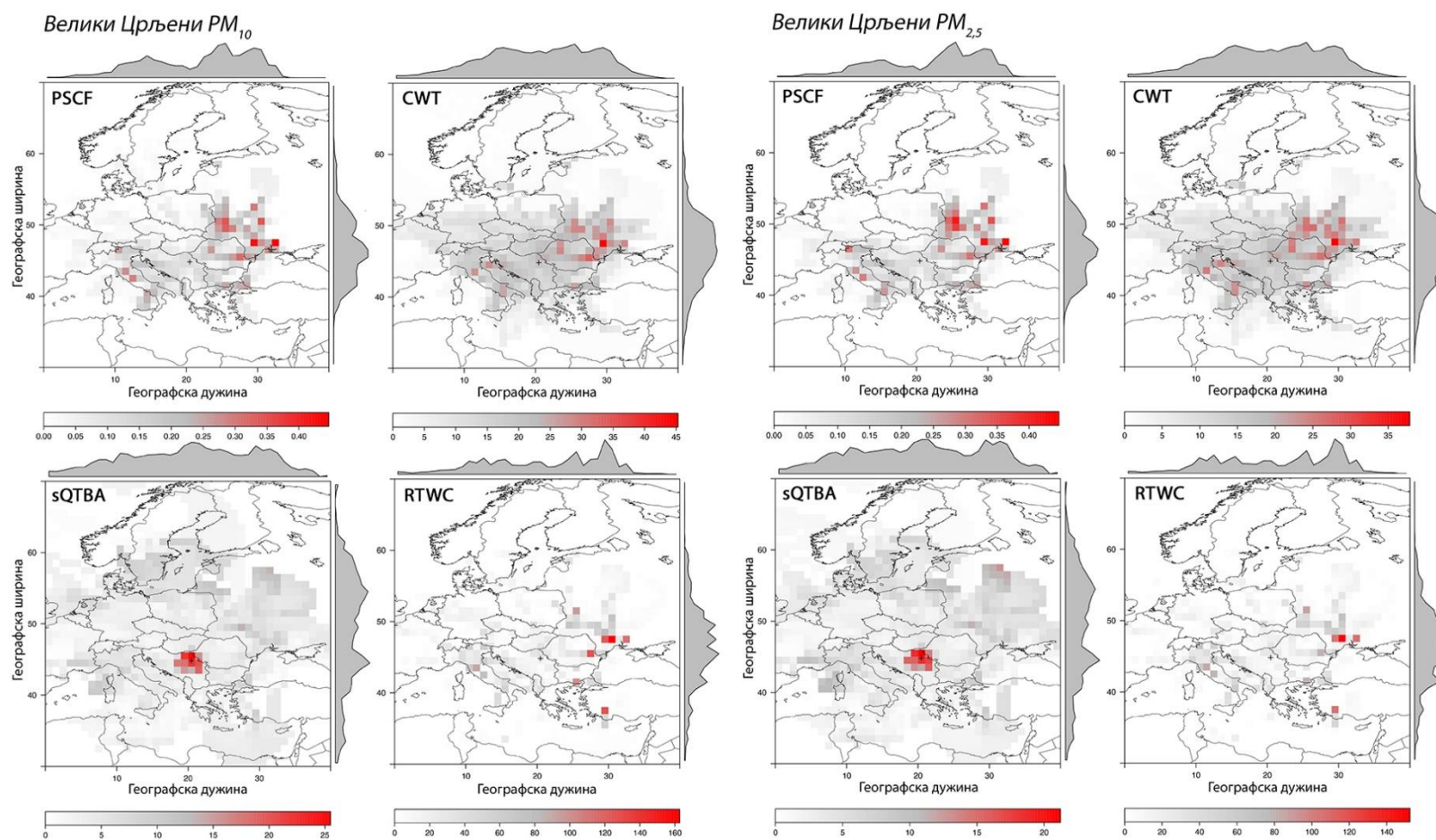
Слика Д-16. Резултати примене хибридних рецепторских модела *PSCF* (вероватноћа), *CWT*, *sQTBA* и *RTWC* [$\mu\text{g m}^{-3}$] за анализу транспорта $\text{PM}_{2,5}$ на мерном месту *Овча* у различитим периодима



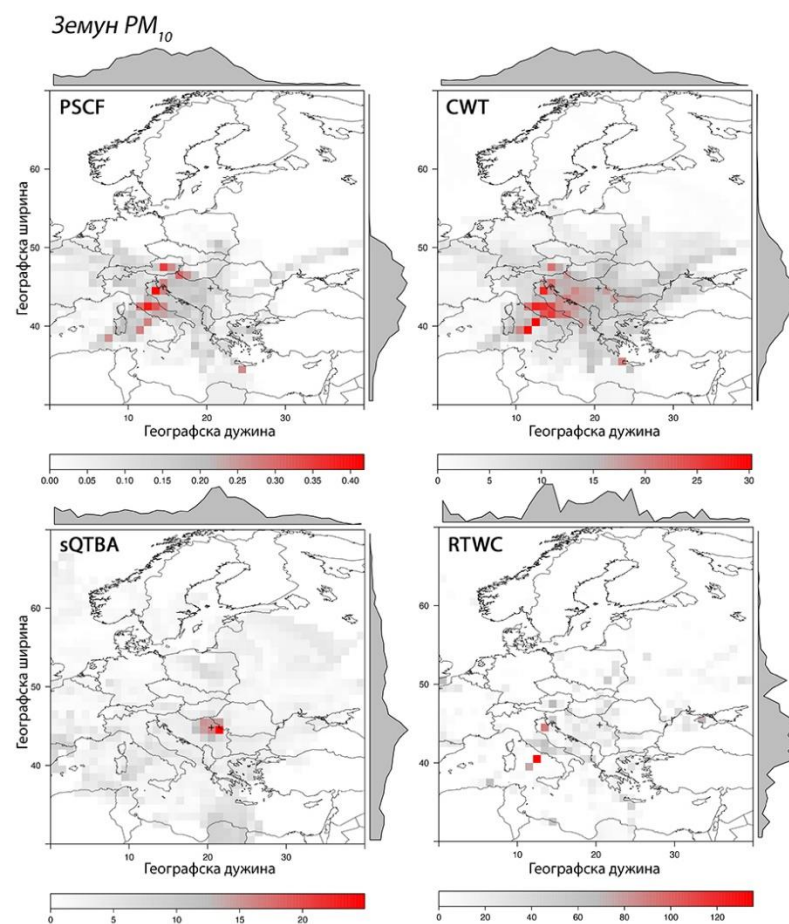
Слика Д-17. Резултати примене хибридних рецепторских модела *PSCF* (вероватноћа), *CWT*, *sQTBA* и *RTWC* [$\mu g\ m^{-3}$] за анализу транспорта $PM_{2.5}$ на мерном месту *Овча* у различитим периодима



Слика Д-18. Резултати примене хибридних рецепторских модела *PSCF* (вероватноћа), *CWT*, *sQTBA* и *RTWC* [$\mu\text{g m}^{-3}$] за анализу транспорта $PM_{2,5}$ на мерном месту *Овча* у различитим периодима



Слика Д-19. Резултати примене хибридних рецепторских модела *PSCF* (вероватноћа), *CWT*, *sQTBA* и *RTWC* [$\mu\text{g m}^{-3}$] за анализу транспорта PM_{10} и $\text{PM}_{2,5}$ на мерном месту *Велики Црљени* у различитим периодима



Слика Д-20. Резултати примене хибридних рецепторских модела *PSCF* (вероватноћа), *CWT*, *sQTBA* и *RTWC* [$\mu\text{g m}^{-3}$] за анализу транспорта PM_{10} на мерном месту *Земун* у периоду 2011-2012. година

Биографија

Мирјана (Нешић) Перишић дипломирала је физику 2007. године на Физичком факултету Универзитета у Београду на смеру Општа физика, са просечном оценом 9,12. Уписала је докторске студије на истом факултету школске 2007/2008. године у ужој научној области Физика атома и молекула. Све испите из изборних предмета на докторским студијама положила је са оценом 10.

Од јула 2007. године запослена је у Институту за физику у Београду. Учесник је на три национална (два интердисциплинарна и један пројекат основних истраживања) и једном међународном пројекту.

Објавила је шест радова, од којих је пет са импакт фактором већим од један, и три из области истраживања за докторску дисертацију, четири поглавља у књизи, двадесет једно саопштење са међународних и пет са националних конференција.

Радови у међународним часописима:

1. **Perišić, M.**, Stojić, A., Stojić, S. S., Šoštarić, A., Mijić, Z. and Rajšić, S. (2015). Estimation of required PM₁₀ emission source reduction on the basis of a 10-year period data. *Air Quality, Atmosphere & Health* 8, 379 – 389.
2. Todorovic, M., **Perisic, M.**, Kuzmanoski, M., Stojic, A., Sostaric, A., Mijic, Z. and Rajsic, S. (2015). Assessment of PM₁₀ pollution level and required source emission reduction in Belgrade area. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, (ahead-of-print), 1-9.
3. Stojić, A., Stanišić Stojić, S., Reljin, I., Čabarkapa, M., Šoštarić, A., **Perišić, M.**, and Mijić, Z. (2016). Comprehensive analysis of PM₁₀ in Belgrade urban area on the basis of long term measurements, *Environmental Science and Pollution Research*.
4. Mijić, Z., Stojić, A., **Perišić, M.**, Rajšić, S., & Tasić, M. (2012). Receptor modeling studies for the characterization of PM₁₀ pollution sources in Belgrade. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 18(4-2), 623-634.
5. Mijić, Z., Stojić, A., **Perišić, M.**, Rajšić, S., Tasić, M., Radenković, M. and Joksić, J. (2010). Seasonal variability and source apportionment of metals in the

atmospheric deposition in Belgrade. *Atmospheric Environment*, 44(30), 3630-3637.

6. Dmitrović, S., **Perišić, M.**, Stojić, A., Živković, S., Boljević, J., Živković, J. N., ... and Mišić, D. (2015). Essential oils of two *Nepeta* species inhibit growth and induce oxidative stress in ragweed (*Ambrosia artemisiifolia* L.) shoots in vitro. *Acta Physiologiae Plantarum*, 37(3), 1-15.

Поглавља у књизи:

1. A. Stojić, S. Stanišić Stojić, Z. Mijić, L. Ilić, M. Tomašević, M. Todorović, and **M. Perišić** (2015). Comprehensive Analysis of VOC Emission Sources in Belgrade Urban Area, In: *Urban and Build Environments: Sustainable Development, Health Implications and Challenges*. Nova Science Publishers, NY, USA, ISBN: 978-1-62417-735-4.
2. M. Tomašević, Z. Mijic, M. Anicic, A. Stojic, **M. Perišić**, M. Kuzmanoski, M. Todorovic and S. Rajšic (2013). Air Quality Study in Belgrade: Particulate Matter and Volatile Organic Compounds as Threats to Human, In: *Air Pollution: Sources, Prevention and Health Effects*, Editors: Rajat Sethi (Texas A&M Health Science Center (TAMHSC), Bryan, Texas, USA), Nova Science Publishers, NY, USA, ISBN: 978-1-62417-735-4.
3. Zoran Mijic, Andreja Stojic, **Mirjana Perišić**, Slavica Rajšic and Mirjana Tasic (2012). In: *Air Quality - New Perspective, Statistical Character and Transport Pathways of Atmospheric Aerosols in Belgrade*, pp. 199 - 226, Edited by Gustavo Lopez Badilla, Benjamin Valdez and Michael Schorr, Published by InTech, ISBN: 978-953-51-0674-6.
4. Zoran Mijic, Slavica Rajšic, Andrijana Žekic, **Mirjana Perišić**, Andreja Stojic and Mirjana Tasic (2010). Characteristics and application of receptor models to the atmospheric aerosols research, Book chapter in *Air quality* edited by Ashok Kumar, 143-167. ISBN 978-953-307-131-2.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписана Мирјана Перишић

број уписа 19/2007

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

„ПРИМЕНА ХИБРИДНИХ РЕЦЕПТОРСКИХ МОДЕЛА У АНАЛИЗИ КВАЛИТЕТА ВАЗДУХА И

ТРАНСПОРТА ЗАГАЂУЈУЋИХ МАТЕРИЈА У БЕОГРАДУ”

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 19. Априла 2016.године

Мирјана Перић

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Мирјана Перишић

Број уписа 19/2007

Студијски програм Физика атома и молекула

Наслов рада „ПРИМЕНА ХИБРИДНИХ РЕЦЕПТОРСКИХ МОДЕЛА У АНАЛИЗИ
КВАЛИТЕТА ВАЗДУХА И ТРАНСПОРТА ЗАГАЂУЈУЋИХ МАТЕРИЈА У БЕОГРАДУ”

Ментор др Славица Рајшић, научни саветник Института за физику у Београду
у пензији

Потписани Мирјана Перишић

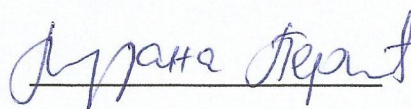
изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 19. Априла 2016.године



Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

„ПРИМЕНА ХИБРИДНИХ РЕЦЕПТОРСКИХ МОДЕЛА У АНАЛИЗИ КВАЛИТЕТА ВАЗДУХА И

ТРАНСПОРТА ЗАГАЂУЈУЋИХ МАТЕРИЈА У БЕОГРАДУ”

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
- ☒ 3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 19. Априла 2016.године

