

UNIVERZITET U BEOGRADU

FIZIČKI FAKULTET

Doktorska disertacija

**ODREĐIVANJE FIZIČKO-HEMIJSKIH
KARAKTERISTIKA, PROSTORNE I VREMENSKE
RASPODELE TROPOSFERSKOG AEROSOLA:
LIDAR SISTEM I RECEPTORSKI MODELI**

Zoran Mijić

Beograd, 2011.

Članovi komisije za odbranu disertacije:

Dr Mirjana Tasić, naučni savetnik,
Institut za fiziku, Univerzitet u Beogradu, mentor

Dr Ljubiša Zeković, redovni profesor,
Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu

Dr Lazar Lazić, vanredni profesor,
Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu

Dr Goran Poparić, docent,
Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu

Dr Slavica Rajšić, naučni savetnik,
Institut za fiziku, Univerzitet u Beogradu

Doktorska disertacija je rađena u Laboratoriji za fiziku okoline Instituta za fiziku u Beogradu pod rukovodstvom dr Mirjane Tasić. Ovom prilikom želeo bih da se zahvalim mentoru dr Mirjani Tasić na rukovođenju izradom ovog rada, strpljenju i više nego korektnom odnosu. Svim članovima laboratorije: dr Slavici Rajšić, dr Milici Tomašević, dr Miri Aničić, dr Veliboru Novakoviću, Mirjani Perišić, Andreji Stojiću i Veri Kovačević, želeo bih da se zahvalim na nesebičnoj pomoći, iskrenoj podršci i razumevanju.

Posebnu zahvalnost dugujem: profesoru dr Lazaru Laziću iz Instituta za meteorologiju u Beogradu, za upoznavanje sa osnovama modeliranja transporta i računanju trajektorija, kao i konstantnoj podršci i interesu za moj rad; profesoru dr Ljubiši Zekoviću sa Fizičkog fakulteta u Beogradu za uspešno vođenje poslediplomskih studija; docentu dr Andrijani Žekić za pomoć i strpljenje prilikom korišćenja elektronskog mikroskopa.

Realizacija LIDAR sistema ne bi bila moguća bez višegodišnje saradnje sa kolegama iz Laboratorije za fotoniku Instituta za fiziku. Za uloženi ogroman trud i entuzijazam hvala: dr Aleksanderu Kovačeviću, dr Darku Vasiljeviću, Bratimiru Paniću i mr Milanu Miniću.

Upoznavanje sa osnovama DREAM modela, njegovu operativnu upotrebu i korišćenje rezultata su mi omogućili dr Slobodan Ničković i mr Ana Vuković na čemu sam im zahvalan.

Izuzetno veliko razumevanje, ogromna pomoć i beskonačno poverenje koje sam imao i imam, nakon svih ovih godina, od svoje porodice, a posebno majke Danice, bili su osnova bez koje ovaj rad nikada ne bi bio završen.

Živa uspomena na oca Ristu prisutna je kao stalna inspiracija i podsticaj za rad tokom svog mog školovanja.

Beograd, februar 2011. godine

Zoran Mijić

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. KARAKTERISTIKE ATMOSFERE	6
2.1 STRUKTURA I SASTAV ATMOSFERE.....	6
2.2 SISTEM ZEMLJA-ATMOSFERA.....	7
3. ATMOSFERSKI AEROSOLI	11
3.1 KLASIFIKACIJA AEROSOLA	13
3.2 TRANSPORT AEROSOLA KROZ ATMOSFERU	15
3.2.1 <i>DREAM model</i>	17
3.2.2 <i>HYSPLIT model</i>	18
3.3 UTICAJ ATMOSFERSKIH AEROSOLA NA GLOBALNU KLIMU	20
3.4 UTICAJ AEROSOLA NA KVALITET VAZDUHA I ZDRAVLJE LJUDI	22
3.5 STANDARDI KVALITETA VAZDUHA	24
4. IN SITU MERENJA: PM₁₀, PM_{2.5} I UKUPNA ATMOSFERSKA DEPOZICIJA	27
4.1 UZORKOVANJE PM ₁₀ I PM _{2.5}	29
4.2 GRAVIMETRIJSKO ODREĐIVANJE PM MASENIH KONCENTRACIJA	31
4.3 ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE ELEMENATA U SUSPENDOVANIM ČESTICAMA	34
4.4 ODREĐIVANJE ELEMENATA U UKUPNOJ ATMOSFERSKOJ DEPOZICIJI	36
4.5 REZULTATI MERENJA	37
4.5.1 <i>Koncentracije PM čestica i odgovarajućih elemenata</i>	37
4.5.2 <i>Spektralna analiza – vikend efekat</i>	43
4.5.3 <i>Koncentracije elemenata u ukupnoj atmosferskoj depoziciji</i>	52
4.5.4 <i>Sezonska zavisnost fluksa elemenata u ukupnoj atmosferskoj depoziciji</i>	54
4.5.5 <i>Faktor obogaćenja</i>	58
5. RECEPTORSKI MODELI	60
5.1 MULTIVARIJACIONI MODELI	63
5.1.1 <i>Unmix</i>	64
5.1.2 <i>PMF - Positive Matrix Factorization</i>	69
5.1.3 <i>Boosttrap metod za računanje grešaka</i>	73
5.1.4 <i>Primena PMF i Unmix modela na rezultate merenja PM₁₀</i>	74
5.1.5 <i>Primena Unmix modela na rezultate merenja ukupne atmosferske depozicije</i>	90
5.2 MODELIRANJE TRANSPORTA I PROSTORNE RASPODELE PM ₁₀	99
5.2.1 <i>Funkcija potencijalnih doprinosa</i>	99
5.2.2 <i>Klaster analiza trajektorija</i>	104

6. FIZIČKO-HEMIJSKA KARAKTERIZACIJA ATMOSFERSKIH AEROSOLA – SEM/EDX	107
7. DALJINSKA DETEKCIJA AEROSOLA	115
7.1 LIDAR SISTEM.....	115
7.2 OSNOVE DALJINSKE DETEKCIJE	118
7.2.1 <i>Prostiranje zračenja kroz atmosferu</i>	119
7.2.2 <i>Rejljevo rasejanje</i>	121
7.2.3 <i>Mievo rasejanje</i>	122
7.2.4 <i>Određivanje mikrofizičkih parametara aerosola</i>	123
7.2.5 <i>LIDAR jednačina</i>	124
7.2.6 <i>LIDAR jednačina za zračenje elastično rasejano unazad</i>	126
7.2.7 <i>Analiza grešaka merenja</i>	128
7.3 REALIZACIJA LIDAR SISTEMA	131
7.3.1 <i>Predajni podsistem</i>	131
7.3.2 <i>Prijemni podsistem</i>	132
7.3.3 <i>Funkcija preklapanja</i>	133
7.3.4 <i>Detekcija i digitalizacija podataka</i>	135
7.3.5 <i>Struktura podataka</i>	137
7.3.6 <i>Uticaj laserskog zračenja na okolinu i zaštita od zračenja</i>	138
7.4 ANALIZA REZULTATA LIDAR MERENJA	143
8. ZAKLJUČAK.....	157
LITERATURA	163
PRILOZI.....	174
PRILOG 1.....	174
PRILOG 2.....	175

I

UVOD

Povećanje broja prirodnih katastrofa i elementarnih nepogoda tokom protekle decenije (poplave, suše, oluje, itd.) je sasvim očigledno, pa više nema sumnje da se klima menja. Klimatske promene i globalno zagrevanje su direktno povezani sa povećanjem efekta staklene bašte. Atmosferski aerosoli mogu da izazovu i efekat hlađenja atmosfere što može dovesti do maskiranja efekta globalnog zagrevanja na regionalnom nivou. Da bi se omogućilo bolje predviđanje klimatskih promena, neophodno je smanjiti nivo nepouzdanosti u proceni uticaja na klimu kako gasova staklene bašte tako i aerosola. Ova nepouzdanost se prvenstveno odnosi na uticaj atmosferskih aerosola antropogenog porekla. Ljudske aktivnosti utiču na koncentraciju i raspodelu gasova staklene bašte i aerosola čime se menja apsorpcija i refleksija kako solarnog, tako i terestrijalnog zračenja. Takođe, pri proceni uticaja atmosferskih aerosola na klimatske promene, mora se uzeti u obzir njihova velika prostorna i vremenska varijacija kako koncentracija tako i samih fizičko-hemijskih karakteristika. Posebno je važna uloga aerosola u oblasti zdravlja: mnoge studije su pokazale da čestični materijal (Particulate Matter) aerodinamičnog dijametra manjeg od 10 μm (PM_{10}) i 2,5 μm ($\text{PM}_{2.5}$) inhalacijom dopire do pluća, a s obzirom da u tragovima sadrži teške metale i toksična organska jedinjenja, predstavlja uzrok mnogih oboljenja. Prema Konvenciji Evropske unije za transport zagađujućih materija na velike daljine, upravo PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ i ozon su proglašeni prioriternim polutantima troposfere. Direktive Evropske unije obavezuju sve zemlje članice da vrše monitoring PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ i ozona. Zagađivanje životne sredine, pored direktnog uticaja na lokalnu sredinu i ekosisteme, poprima sve veće razmere i ispoljava se kroz globalne pojave koje se manifestuju u atmosferi (pojava kiselih kiša, oštećenje ozonskog omotača itd.). Imajući u vidu postojanje različitih tipova izvora emisije aerosola, kompleksnost njihove interakcije sa oblacima, kao i učestvovanje u drugim fizičkim i hemijskim reakcijama u atmosferi, lako je razumeti da, uprkos značajnom naučnom napretku postignutom tokom protekle decenije, postoji potreba za daljim izučavanjem aerosola.

Tehnike merenja različitih karakteristika aerosola se mogu podeliti u dve kategorije: one koje koriste direktan fizički kontakt i vezane su za određeno merno mesto (*in situ*) i tehnike daljinskog osmatranja ili detekcije (remote sensing). Tehnike daljinskog osmatranja mogu biti aktivne (kada se koristi poseban izvor zračenja npr. laser) i pasivne (kada se koristi spoljašnji postojeći izvor zračenja, npr. Sunčevo zračenje). Prednost *in situ* merenja jeste mogućnost pouzdanog određivanja optičkih, hemijskih i mikrofizičkih karakteristika aerosola, ali na određenom mernom mestu tj. bez mogućnosti dobijanja informacija sa vertikalnim razlaganjem (rezolucijom). Podaci dobijeni ovakvim merenjima iako kvalitetni i pouzdani, ne mogu biti reprezentativni na globalnom nivou. Potreba za poboljšanjem i razvijanjem klimatoloških modela aerosola podrazumeva korišćenje rezultata opsežnih merenja dobijenih na mernim stanicama na Zemlji, u avionima, balonima i satelitima. Jedino satelitska merenja imaju globalnu pokrivenost, ali i to je nedovoljno usled nepouzdanosti merenja i male vremenske rezolucije. Upravo merenja pomoću LIDAR (LIght Detection and Ranging) sistema omogućavaju dobijanje značajnih informacija o aerosolima sa visokom vremenskom i prostornom rezolucijom. Umrežavanjem većeg broja ovakvih sistema dobija se mogućnost praćenja kako horizontalne tako i vertikalne raspodele atmosferskih aerosola.

U ovoj disertaciji, koja je rađena u Laboratoriji za fiziku okoline Instituta za fiziku u Beogradu, su prikazani rezultati petogodišnjeg istraživanja atmosferskih aerosola. Istraživanje je podeljeno u dva pravca. Prvi ima za cilj određivanje i analizu fizičko-hemijskih karakteristika atmosferskih aerosola koje se odnose na duži vremenski period merenja vršenih u Beogradu. Drugi pravac se odnosi na realizaciju LIDAR sistema i njegovu primenu za daljinsku detekciju prisustva aerosola u atmosferi, odnosno praćenje njihovog transporta. U tom cilju je korišćeno više različitih mernih tehnika, kao i matematičkih i atmosferskih modela. Disertacija je podeljena u nekoliko poglavlja. U drugom poglavlju su prikazane osnovne karakteristike atmosfere i analiziran je uticaj pojedinih faktora na energetska ravnotežu sistema Zemlja-atmosfera, kao i njihov uticaj na prosečnu temperaturu na Zemlji.

Osnovne karakteristike atmosferskih aerosola, kao i njihov transport kroz atmosferu su opisani u trećem poglavlju. Značaj istraživanja i motivacija za ispitivanje aerosola su objašnjeni kroz analizu njihovog uticaja na klimatske promene i zdravlje ljudi. Navedeni su trenutno važeći standardi kvaliteta vazduha i preporučene vrednosti PM masenih koncentracija i koncentracija nekih metala.

U cilju ispitivanja vremenske, prostorne i sezonske zavisnosti aerosola analizirana je baza podataka 24-časovnih masenih koncentracija PM_{10} i $PM_{2.5}$ uzorkovanih u periodu od 2002-2006. godine na tri reprezentativne lokacije u Beogradu. Analiziran je sadržaj elemenata (Pb, Cu, Zn, Mn, Fe, Cd, Ni, V, Al, Cr) kako u PM tako i u ukupnoj atmosferskoj depoziciji. Opis uzorkovanja i načina merenja masenih koncentracija i odgovarajućih elemenata je dat u četvrtom poglavlju. U istom poglavlju su prikazani i analizirani rezultati pomenutih merenja u smislu poređenja dobijenih vrednosti sa odgovarajućim standardima. Posebno je ispitivana vremenska zavisnost izmerenih koncentracija i njihova periodičnost primenom Furijeove spektralne analize.

Za identifikaciju i procenu doprinosa pojedinih izvora emisije na nivo koncentracija aerosola u atmosferi su korišćeni receptorski modeli. Multivarijacioni receptorski modeli se odnose na rešenje opšteg problema linearne smeše. Na osnovu izmerenih vrednosti koncentracija određenog broja elemenata u sastavu PM ovim modelima je moguće odrediti najverovatniji broj izvora emisije, vrstu izvora, kao i doprinos pojedinog izvora u ukupno izmerenoj masi svakog uzorka. Receptorski modeli pokušavaju da dovedu u vezu merenja koncentracija polutanata na datoj lokaciji sa njihovim izvorima bez rekonstrukcije disperzije materijala. Sa tim ciljem u ovoj disertaciji su primenjena dva receptorska modela, Unmix i PMF (Positive Matrix Factorization). Unmix se bazira na analizi svojstvenih vektora korelacione matrice podataka, dok za procenu greške prilikom računanja sastava pojedinačnih izvora emisije koristi metod uzorkovanja sa ponavljanjem (bootstrap). PMF za određivanje sastava i doprinosa pojedinih izvora emisije koristi jednačinu održanja mase i metod najmanjeg kvadrata za minimiziranje razlike između merenih podataka i podataka predviđenih modelom.

Prostorna identifikacija izvora emisije i njihov doprinos na regionalnom nivou su određeni pomoću hibridnih modela: CWT (Concentration Weighted Trajectory) modela i Funkcije potencijalnih doprinosa izvora emisije (PSCF - Potential Source Contribution Function). Oba modela podrazumevaju određivanje i analizu trajektorija kretanja vazdušnih masa unazad sa mesta receptora. Ovim modelima su identifikovane ćelije mreže koje predstavljaju potencijalnu oblast izvora na osnovu koje se procenjuje doprinos onih izvora čija emisija se transportuje na mesto receptora. U radu je za računanje trajektorija unazad korišćen HYSPLIT (HYbrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory) model, a analizirane su trajektorije na različitim visinama i to za period od pet godina (2004-2008). Izvršena je i klaster analiza trajektorija u cilju formiranja karakterističnih grupa koje su međusobno slične u smislu porekla i pravca

pristizanja vazdušnih masa. U petom poglavlju su prikazane teorijske osnove korišćenih receptorskih modela, kao i rezultati dobijeni njihovom primenom na izmerene vrednosti koncentracija metala u PM₁₀ česticama i ukupnoj atmosferskoj depoziciji.

U šestom poglavlju je prikazana analiza reprezentativnih PM uzoraka korišćenjem elektronske mikroskopije (SEM/EDX analiza), odnosno fizičko-hemijska karakterizacija pojedinačnih PM čestica. Određena je funkcija raspodele čestica po veličini i faktoru oblika, a izdvojene su i karakteristične grupe čestica u odnosu na njihov hemijski sastav i oblik. Rezultati ovakve analize doprinose boljem razumevanju karakteristika aerosola i pomažu u identifikaciji njihovog izvora emisije, odnosno porekla.

Kao što je već pomenuto za istraživanje atmosfere je danas neophodno koristiti i tehnike za daljinsku detekciju. LIDAR pripada grupi metoda za daljinska osmatranja i predstavlja moćnu tehniku za ispitivanje sastava atmosfere, kao i dinamike atmosferskih procesa. Tehnike daljinskog osmatranja spadaju u grupu spektroskopskih metoda i zasnivaju se na analizi svetlosti koja nastaje kao posledica interakcije elektromagnetnog zračenja sa odgovarajućim medijem. Princip rada LIDAR sistema se zasniva na emitovanju impulsnog laserskog zračenja u atmosferu i detektovanju dela zračenja rasejanog unazad. Velika vremenska i prostorna rezolucija (razlaganje) merenja, mogućnost osmatranja i praćenja u realnom vremenu i ambijentalnim uslovima, kao i mogućnost merenja na razdaljinama do više kilometara doprineli su atraktivnosti primene LIDAR sistema. Raznovrsnost procesa kojima emitovano lasersko zračenje interaguje sa različitim konstituentima u atmosferi omogućava određivanje osnovnih parametara stanja atmosfere (temperatura, brzina vetra, vlažnost), koncentracije specifičnih gasova i aerosola, kao i karakteristika oblaka.

U sedmom poglavlju su opisane karakteristike LIDAR sistema, zasnovanog na principu detekcije zračenja elastično rasejanog unazad, koji je u toku izrade disertacije razvijen u Institutu za fiziku u Beogradu. Ovim sistemom je po prvi put na ovim prostorima vršeno ispitivanje vertikalne prostorne i vremenske raspodele aerosola u atmosferi (do visine od oko 10 km), kao i određivanje optičkih parametara atmosfere (koeficijenti ekstinkcije, rasejanja i optičke debljine).

Skorašnje studije pokazuju da pustinjski aerosoli, posebno u oblasti južne Evrope i Balkana, utiču na degradaciju kvaliteta vazduha, avio-saobraćaj i regionalnu klimu. Jedan od ciljeva istraživanja jeste i verifikacija DREAM (Dust Regional Atmospheric Model) modela za oblast Srbije. Ovaj model analizira produkciju, transport, depoziciju i numerički simulira

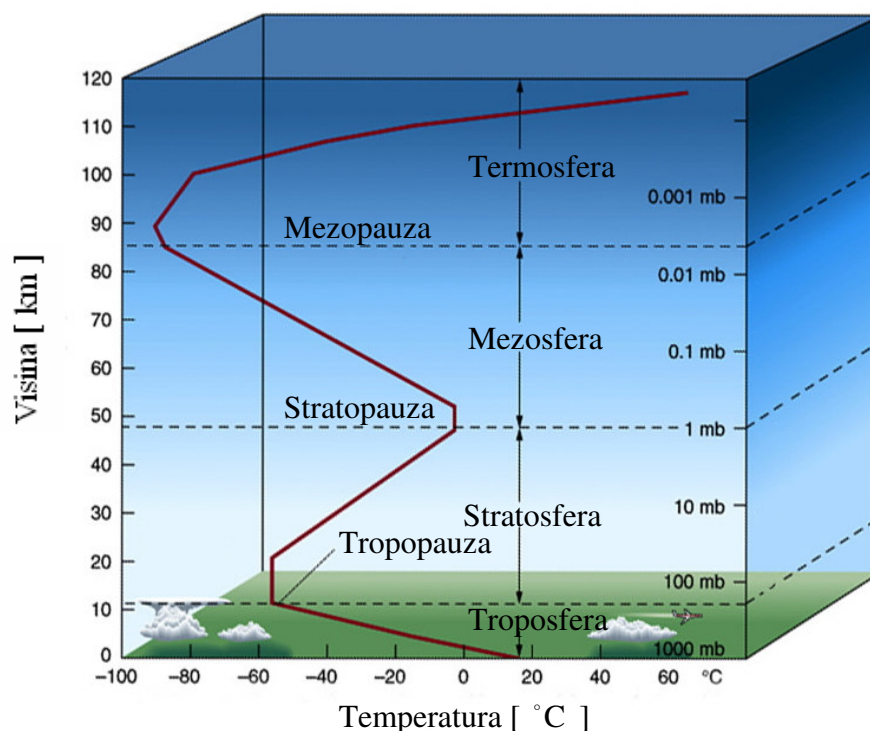
trodimenzionalno polje koncentracije saharskog mineralnog aerosola. U model je uključena specifična topografija, pokrivenost i tekstura tla, parametri koji kroz donji granični uslov modela utiču na proces produkcije i depozicije aerosola. Prikazani su rezultati nekoliko karakterističnih situacija poređenja vertikalne raspodele koncentracija aerosola predviđenih DREAM modelom sa izvršenim merenjima pomoću LIDAR sistema. Realizacija ovog LIDAR sistema trebalo bi da omogući dobijanje značajnih informacija o kretanju aerosola na ovom području i da inicira dalja istraživanja u ovoj oblasti.

2

KARAKTERISTIKE ATMOSFERE

2.1 STRUKTURA I SASTAV ATMOSFERE

Atmosfera je relativno tanak gasoviti omotač Zemlje slojevite strukture čiji sastav dominantno čini azot (78%), kiseonik (20%), argon (0,9%) i gasovi u tragovima. Oko 99% ukupne mase atmosfere je raspoređeno u oblasti do 30 km visine. Na osnovu hidrostatičke stabilnosti, koja zavisi od raspodele temperature po visini, razlikuje se nekoliko glavnih slojeva atmosfere: troposfera, stratosfera, mezosfera, termosfera i egzosfera (slika 2.1.1). Troposfera je najniži sloj koji se prostire do visine od oko 15 km i u kome pritisak i gustina naglo opadaju sa visinom. Temperatura u ovom sloju opada konstantnom brzinom što ima za posledicu hidrostatičku nestabilnost i vertikalno kretanje vazduha, a time i promenu vremenskih prilika.



Slika 2.1.1 Šematski prikaz Zemljine atmosfere

Najniži deo troposfere, do visine od oko 1,5 km je pod direktnim uticajem površine Zemlje, a time i ljudskih aktivnosti i naziva se planetarni granični sloj (PBL-planetary boundary layer). Na ovaj podsloj su usmerena mnoga istraživanja jer se upravo u njemu odvija najviše hemijskih procesa u kojima se generiše energija i hemijska jedinjenja koja se posle transportuju u više slojeve. Troposfera je sa gornje strane ograničena slojem tropopauze (prosečne debljine od oko 10 km) u kojem temperatura prestaje da opada sa visinom i ostaje konstantna. Iznad tropopauze, do visine od oko 50 km prostire se sloj stratosfere. Stratosferu karakteriše manja gustina u odnosu na troposferu, dinamička stabilnost i temperaturna inverzija. Usled apsorpcije UV zračenja temperatura se postepeno povećava i maksimum dostiže na vrhu ovog sloja (stratopauza). Ozonski omotač se nalazi u ovom sloju, a maksimum koncentracije ozona se nalazi na visinama od oko 20-25 km. Iznad stratopauze, do visine od oko 85 km, se prostire mezosfera u kojoj ponovo sa visinom dolazi do opadanja temperature sa minimalnom vrednošću u oblasti koja se naziva mezopauza. Iznad te oblasti nastavlja se termosfera do visina od oko 600 km koju karakteriše znatan porast temperature sa visinom usled apsorpcije Sunčeve svetlosti. Dalje sa visinom se prostire egzosfera, kao najudaljeniji sloj od površine Zemlje.

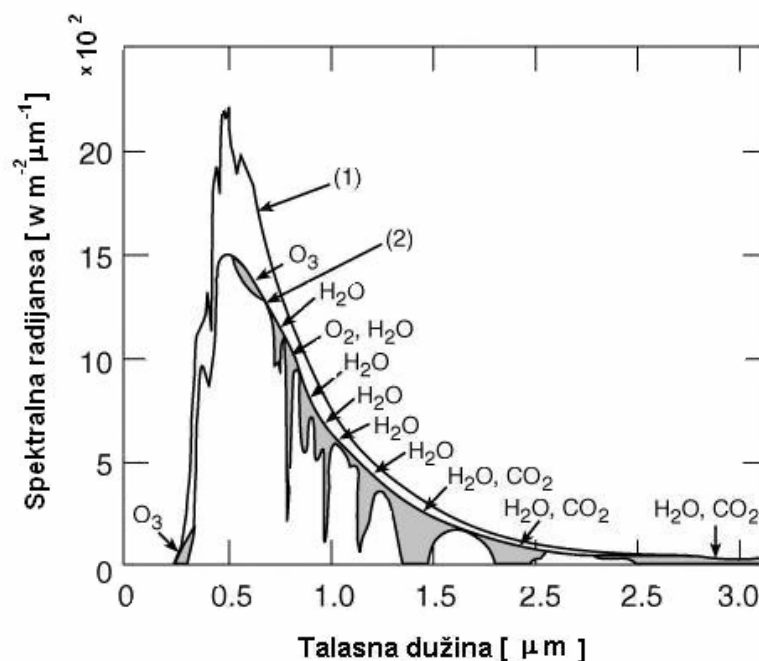
Prilikom prolaska zračenja kroz atmosferu dolazi do njegovog slabljenja i za razumevanje tog procesa je potrebno poznavati procese interakcije zračenja sa konstituentima atmosfere.

2.2 SISTEM ZEMLJA-ATMOSFERA

Prirodni procesi, kao što su promene solarne iradijacije i vulkanska aktivnost koji za posledicu imaju promenu koncentracije atmosferskih aerosola i pojedinih gasova koji utiču na apsorpciju zračenja, mogu da izazovu klimatske promene. Uticaj nekih od najznačajnijih faktora na prosečnu temperaturu Zemlje se može odrediti jednostavnim razmatranjem energetske ravnoteže pristiglog solarnog zračenja i reflektovanog (reemitovanog) zračenja u sistemu Zemlja-atmosfera. U srednjem, uzimajući u obzir duži vremenski period, pristiglo solarno zračenje S mora biti jednako ukupnom emitovanom zračenju sistema (sistem Zemlja-atmosfera se praktično nalazi u nekoj vrsti ravnotežnog stanja).

Prolaskom kroz atmosferu jedan deo kratkotalasnog solarnog zračenja se apsorbuje (srednji koeficijent apsorpcije atmosfere je a_s) i transformiše u toplotu. Na slici 2.2.1 je prikazan

apsorpcioni opseg atmosfere. Procenjeno je da srednji globalni albedo površine Zemlje iznosi $A = 0,3$ što znači da se oko 30% pristiglog solarnog zračenja reflektuje na površini Zemlje.



Slika 2.2.1 Apsorpcioni spektar atmosfere: Spektralna radijansa (1) na vrhu atmosfere i (2) na nivou mora na površini Zemlje

Određeni deo apsorbovanog zračenja f na površini se prenosi u atmosferu neradijativnim procesima (npr. u obliku latentne toplote) dok se preostali deo energije emituje sa površine Zemlje, čija je temperatura T_e , u obliku dugotalasnog (infracrvenog) zračenja. Jedan deo ovog zračenja apsorbuje atmosfera (srednji koeficijent apsorpcije atmosfere za IC zračenje je a_{ic}), a preostali deo $(1 - a_{ic})$ propušta. Konačno, sama atmosfera ima temperaturu T_a i emituje zračenje takođe u oblasti IC i to u oba smera, i prema površini Zemlje i nazad u vasionu. Ravnoteža energetskog fluksa za površinu Zemlje se može u tom slučaju opisati jednačinom

$$(1 - A - a_s)S + a_{ic}\sigma T_a^4 = \sigma T_z^4 + f(1 - A - a_s)S \quad (2.2.1)$$

gde je $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$ Štefan-Bolcmanova konstanta.

Za atmosferu se slično može napisati

$$\sigma T_z^4 + f(1 - A - a_s)S + a_s S = (1 - a_{ic})\sigma T_z^4 + 2a_{ic}\sigma T_a^4 \quad (2.2.2)$$

Iz prethodnih jednačina se mogu izraziti temperature atmosfere i površine Zemlje u zavisnosti od ostalih parametara. Za temperaturu Zemlje se dobija

$$S \frac{(2 - f)(1 - A - a_s) + a_s}{2 - a_{ic}} = \sigma T_z^4 \quad (2.2.3)$$

Ako se za neradijativni prenos energije uzme vrednost $f = 30\%$, za apsorpciju solarnog zračenja atmosfere $a_s = 1\%$, a dugotalasnog zračenja $a_{ic} = 92 - 97\%$ srednja globalna temperatura na Zemlji se onda nalazi u opsegu $(11,9 - 15,3)^\circ\text{C}$. Odgovarajuća temperatura atmosfere je u tom slučaju u intervalu od $-21,5^\circ\text{C}$ do $-19,6^\circ\text{C}$. Jednačina (2.2.3) ukazuje kako pojedini faktori utiču na srednju globalnu temperaturu na površini Zemlje (Larchevêque, 2002):

- povećanje apsorpcije solarnog zračenja (povećanje a_s) dovodi do smanjenja temperature na površini Zemlje, ali povećava temperaturu atmosfere,
- povećanje apsorpcije dugotalasnog zračenja (povećanje a_{ic}) utiče na povećanje temperature i Zemlje i atmosfere,
- povećanje neradijativnog prenosa toplote (f) smanjuje temperaturu na površini Zemlje.

U srednjem, 28% dolazećeg solarnog zračenja se reflektuje od oblaka (19%), molekula i čestica u vazduhu (6%) i površine Zemlje (3%). Skoro 25% zračenja biva apsorbovano unutar atmosfere (stratosferski ozon 3%, oblaci 5% i vodena para 17%). Preostalih 47% zračenja apsorbuje površina Zemlje (Graedel, 1993). Skoro polovina zračenja koju apsorbuje površina Zemlje transformiše se u latentnu toplotu, a deo se emituje u vidu termalnog dugotalasnog zračenja (terestrijalno zračenje).

Veća apsorpcija IC zračenja u atmosferi utiče na povećanje temperature Zemlje usled reemisije zračenja atmosfere ka površini Zemlje (efekat staklene bašte). Glavni apsorberi IC zračenja su vodena para (H_2O), ugljen dioksid (CO_2), ozon (O_3), metan (CH_4), azot suboksid (N_2O) i hlorfluor-ugljovodonici (CFC). Svi ovi gasovi (poznati i pod nazivom gasovi staklene bašte) osim CFC imaju kako prirodno tako i antropogeno poreklo, pa povećanje antropogenih izvora emisije direktno utiče na pojačanje efekta staklene bašte.

Mera uticaja određenog faktora na energetska ravnotežu u sistemu Zemlja-atmosfera se kvantitativno opisuje veličinom nazvanom radijativno opterećenje (radiative forcing). Termin radijativno ukazuje da ovi faktori menjaju ravnotežu između dolazećeg solarnog zračenja i emitovanog dugotalasnog zračenja, dok naziv opterećenje se odnosi na njihov doprinos u izvođenju atmosfere iz prirodne energetske ravnoteže. Radijativno opterećenje se izražava obično u jedinicama $[\text{Wm}^{-2}]$ i može imati pozitivne i negativne vrednosti. Pozitivno radijativno opterećenje označava povećavanje energije sistema Zemlja-atmosfera što dovodi do zagrevanja sistema i obrnuto, negativno opterećenje ukazuje na smanjenje energije sistema i hlađenje. Važan izazov današnjice jeste identifikacija svih faktora koji utiču na promenu klime, kao i mehanizama kako to čine, zatim kvantifikacija njihovog radijativnog opterećenja i ukupnog opterećenja grupe faktora.

3

ATMOSFERSKI AEROSOLI

Suspendovan čestični materijal u atmosferi ima veoma važnu ulogu u klimatskim promenama, kvalitetu vazduha, zdravlju ljudi, razgradnji ozona, kao i u transportu toksičnih materija na velike daljine. Atmosferski aerosoli se u osnovi definišu kao sistemi čvrstih i/ili tečnih čestica suspendovanih u gasnoj sredini, tj. vazduhu, odnosno multifazni sistemi sačinjeni od gasova, tečnih kapi i čvrstih čestica koji učestvuju u različitim fizičko-hemijskim procesima u atmosferi. Izvori aerosola su višestruki, počevši od morskog spreja i mineralne prašine, koje vetar mehanički unosi u atmosferu sa Zemljine površine, pa do sulfata, nitrata i organskih jedinjenja nastalih iz hemijskih reakcija gasova. Kompleksnost i veliki broj procesa u kojima učestvuju aerosoli dovode do velike neodređenosti njihovog kvantitativnog uticaja na prethodno navedene pojave u atmosferi. U izveštaju Međuvladinog panela za promenu klime (IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change) se navodi da su uticaj aerosola na klimatske promene, kao i odgovarajuće posledice neke od najvećih nepoznanica u razumevanju procesa klimatskih promena (IPCC, 2001, 2007). U prvoj deceniji 21. veka je učinjen znatan napredak u razvoju i korišćenju različitih tehnika merenja i posmatranja aerosola na globalnom nivou, uporedo sa razvojem odgovarajućih matematičkih modela. Odavno je postalo jasno da su za istraživanje atmosferskih aerosola neophodna kombinovana merenja na površini Zemlje (na određenoj lokaciji, kao i daljinsko određivanje vertikalnih profila parametara od interesa), merenja iz aviona ili balona i satelitska osmatranja. Jedan od ciljeva Svetske meteorološke organizacije (WMO – World Meteorological Organization) jeste upravo da obezbedi globalno osmatranje aerosola i njihovog uticaja na atmosferu kroz koordinaciju internacionalne saradnje. Strategija ovog programa data je u planu Globalnog osmatranja atmosfere (GAW- Global Atmosphere Watch), GAW (2007).

Program GAW ima za cilj da prati prostorne i vremenske raspodele fizičko-hemijskih karakteristika aerosola koje utiču na klimatske promene i kvalitet vazduha u toku više decenija. Posebna pažnja je poklonjena mreži GALION (GAW Atmospheric LIDAR Observation

Network) koju čini veliki broj stacionarnih mernih stanica koje, putem daljinske detekcije pomoću lasera, obezbeđuju informacije o vertikalnoj raspodeli aerosola i njihovih karakteristika (profili optičkih karakteristika kao što su koeficijenti ekstinkcije i rasejanja za odgovarajuće talasne dužine, lidarski odnos, Angstrom koeficijent). Takođe, tip aerosola (prašina, dim, magla, ...), identifikacija sloja aerosola, kao i mikrofizičke osobine (zapreminska i površinska koncentracija, indeks prelamanja, raspodela po veličini) su od primarnog interesa.

Proteklih godina je postalo očigledno da poznavanje karakteristika aerosola i njihove raspodele nije na zadovoljavajućem nivou i da je neophodno uvođenje dodatnih 4D posmatranja. Zahtev za poboljšanim osmatranjima vertikalne raspodele aerosola proizilaze iz nekoliko činjenica: praktično svaki transport na daljinu se odvija u višim slojevima atmosfere koji nisu direktno povezani sa Zemljinom površinom; merenja na površini Zemlje su pod velikim uticajem lokalnih efekata i otuda velika prostorna i vremenska promenljivost; glavni izvori emisije nisu dovoljno poznati, kao ni formiranje sekundarnih aerosola ili generisanje prašine nad pustinjским oblastima; ne postoje adekvatna merenja vertikalnih raspodela aerosola na globalnom nivou.

Za istraživanje aerosola i efekata na globalnom nivou je neophodan integralni pristup, počevši od merenja na površini na odabranim stacionarnim lokacijama, daljinskih osmatranja vertikalnih profila, pa do satelitskih osmatranja i kombinovanja sa savremenim numeričkim modelima. Satelitska osmatranja vertikalnih profila aerosola su već započeta projektom CALIPSO (Cloud and Aerosol Lidar Pathfinder for Spaceborne Observations), a u pripremi su i nove misije za korišćenje LIDAR sistema na satelitima. Mreža mernih stanica sa LIDAR sistemima na Zemlji je i dalje neophodna za upotpunjavanje sakupljenih podataka putem satelitskih merenja. Neke od karakteristika merenja vršenih LIDAR sistemima sa Zemlje, a koje upotpunjavaju merenja dobijena putem satelita su:

- merenja vršena LIDAR sistemima sa površine Zemlje su osetljivija i preciznija pa mogu poslužiti za kalibraciju, kao i potvrdu granice detekcije satelitskih merenja, a takođe i onih karakteristika atmosferskih procesa koje satelitska osmatranja ne detektuju (neke od mikrofizičkih osobina aerosola je moguće odrediti samo savremenim LIDAR merenjima sa Zemlje, ali ne i sa satelita),
- dnevne varijacije vertikalnih profila, kao i drugih pojava koje imaju određene cikluse je teško odrediti satelitskim merenjima (sateliti u orbiti ne mogu da vrše merenja sa

potrebnom vremenskom rezolucijom, obično naprave po dva merenja dnevno u fiksiranim vremenskim trenucima iznad određene lokacije na Zemlji).

Atmosferski aerosoli imaju veoma značajan lokalni, regionalni i globalni uticaj. Lokalni uticaj uključuje emisiju izduvnih materija iz saobraćaja i industrijskih procesa koji dovode do aerzagadenja i mogućeg nepovoljnog uticaja na životnu sredinu. Regionalni uticaj se ogleda u mogućnosti transporta aerosola iz područja gde je prisutna visoka emisija ka udaljenim relativno nezagađenim oblastima. Globalni uticaj na celu planetu se ogleda u njihovoj ulozi u heterogenim hemijskim procesima koji se odigravaju u troposferi i stratosferi, kao i efektima na klimu. Trenutno, najveće nesigurnosti u predviđanju promena globalne klime i kvantifikovanja promene u sastavu atmosfere uzrokovane uticajem čoveka su posledica uticaja aerosola na prostiranje zračenja. Bolje poznavanje formiranja, sastava i transformacija aerosola je neophodno za razumevanje navedenih efekata.

3.1 KLASIFIKACIJA AEROSOLA

Veličina atmosferskih aerosola se obično opisuje aerodinamičnim prečnikom koji predstavlja prečnik sferne čestice gustine 1 mg cm^{-3} , a koja ima iste osobine kao i posmatrana čestica. Oblik i veličina aerosola uglavnom zavise od njihovog porekla koje može biti prirodno ili antropogeno. Čestice prirodnog porekla imaju dijametar između 1 i 20 μm i uglavnom su nastale kao posledica rasturanja materijala sa Zemljine površine pod dejstvom vetra (mineralna prašina, čestice tla, organski aerosoli nastali usled degradacije terpena itd.). U ove čestice spadaju i meteorološka prašina kosmičkog porekla, čestice nastale usled prirodnog sagorevanja (šumski požari), okeanski sprej, čestice iz vulkanskih erupcija itd.

Čestice antropogenog porekla imaju dimenzije manje od 1 μm i uglavnom nastaju pri različitim hemijskim reakcijama i kondenzaciji atmosferskih gasova i para. Hemijske reakcije su u opštem slučaju započete fotohemijskim reakcijama. U većini evropskih zemalja, industrijalizacija i gust saobraćaj doprineli su povećanju antropogenih izvora, posebno u urbanim sredinama. Najznačajniji izvori su saobraćaj, toplane, industrija, građevinski radovi i slično.

Na globalnoj skali prirodni izvori emisije aerosola premašuju antropogene za faktor 4 (Meszaros, 1981). Ovaj odnos se može značajno promeniti u oblastima visoke koncentracije antropogenih izvora, naročito u severnoj hemisferi i prema nekim predviđanjima (Hobbs, 2000) antropogena emisija će do 2040. godine dostići razmeru emisije prirodnih izvora.

Nastale čestice mogu menjati svoju veličinu i sastav putem koagulacije, kondenzacije ili hemijskih reakcija. Uklanjanje aerosola iz atmosfere se dešava putem dva procesa: suve i mokre depozicije. Ovi procesi dovode do relativno kratkog vremena boravka čestica u troposferi, od nekoliko dana do nekoliko nedelja, što zajedno sa neuniformnom raspodelom izvora emisije na globalnom nivou, ima za posledicu da koncentracija i sastav aerosola značajno variraju širom planete.

Podela aerosola može da se izvrši i prema dimenzijama pri čemu se uzima u obzir ekvivalentni prečnik, odnosno prečnik sferne čestice koja ima identično geometrijsko, optičko, električno ili aerodinamičko ponašanje kao i čestica koja se ispituje. U raspodelama po veličini prečnika postoje tri moda (Seinfeld i Pandis, 1998):

- **nukleacioni mod**, koji sačinjavaju čestice prečnika manjeg od $0,1 \mu\text{m}$, koje se stvaraju u procesima kondenzovanja para ili čestice nastale konverzijom gas-čestica,

- **akumulacioni mod**, koji sačinjavaju čestice prečnika od $0,1 \mu\text{m}$ do $1,0 \mu\text{m}$, nastale koagulacijom čestica nukleacionog moda ili kondenzacijom para,

- **mod krupnih čestica**, koji sačinjavaju čestice prečnika većeg od $1 \mu\text{m}$, nastale u različitim procesima mehaničkog usitnjavanja prirodnih i veštačkih materijala.

Postoje i drugi termini za klasifikaciju čestica u vazduhu, kao što su: suspendovane čestice (Suspended Particulate Matter - SPM), ukupne suspendovane čestice (Total Suspended Particles - TSP), čestice prečnika manjeg od $x \mu\text{m}$ - PM_x (Particulate Matter) (Seinfeld i Pandis, 1998) odnosno one čestice koje prolaze kroz ulaz uzorkivača sa 50% efikasnosti na $10 \mu\text{m}$ i $2,5 \mu\text{m}$ aerodinamičkog prečnika – PM_{10} (inhalabilne) i $\text{PM}_{2.5}$, (respirabilne) čestice. Pri standardnom ispitivanju atmosferskih aerosola uobičajena je podela na sitne (fine), $d < 2 \mu\text{m}$ i krupne (coarse) $d > 2 \mu\text{m}$.

Parametri prenosa aerosola sa vazдушnim masama zavise od veličine i hemijskog sastava čestica nastalih pri različitim antropogenim aktivnostima i prirodnim izvorima emisije, a menjaju se u ambijentalnom vazduhu u zavisnosti od meteoroloških uslova i prisustva različitih hemijskih jedinjenja (Pacyna, 1995; Đorđević, 2004).

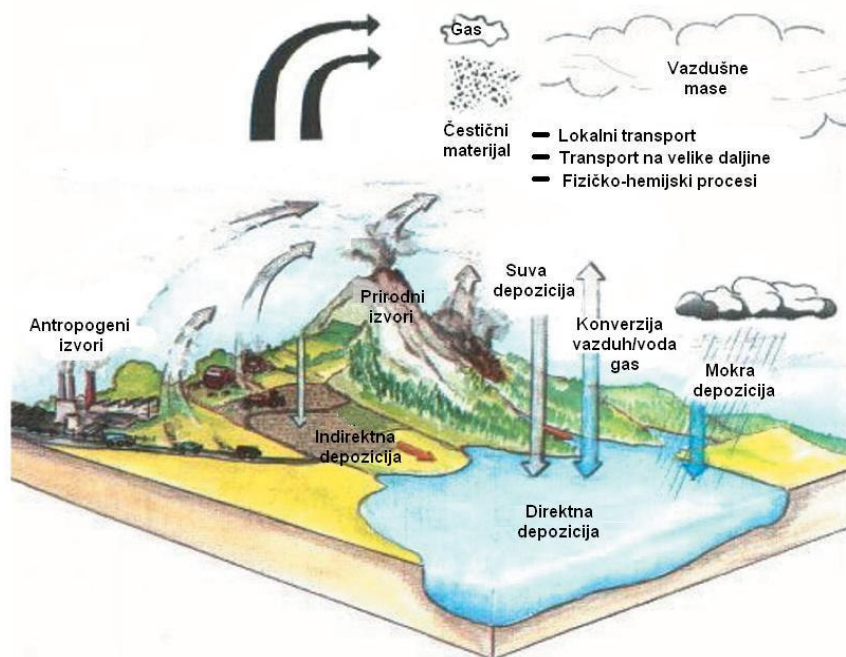
Antropogeni izvori primarnih aerosola mogu biti stacionarni i mobilni. U stacionarne izvore se ubrajaju izvori emisije u kojima su zastupljeni različiti tehnološki procesi, kao i fugalna emisija. Visokotemperaturni procesi (sagorevanje uglja i nafte za grejanje ili proizvodnju električne energije, tehnološki procesi za proizvodnju industrijske robe itd.) su značajni izvori sitnih čestica u atmosferi. Fugalni izvori (prašina oduvana vetrom sa većih površina otvorenih skladišta, emisija iz građevina putem ventilacije, kao i emisija sa puteva) emituju čestice u širokom opsegu veličina. Emitovanje čestica iz motora sa unutrašnjim sagorevanjem benzina i dizel goriva predstavlja značaj mobilni izvor emisije. Procenjeno je da oko 90% emitovanih čestica nastalih iz procesa sagorevanja goriva ima prečnik manji od 0,35 μm .

3.2 TRANSPORT AEROSOLA KROZ ATMOSFERU

Transport aerosola kroz atmosferu i analiza na globalnoj, regionalnoj pa i lokalnoj skali je od velikog značaja. Posebna pažnja se u novije vreme poklanja izučavanju transporta aerosola na velike daljine. Poznate su pojave "crvenih kiša" kao posledica prenosa čestica peščane prašine iz Sahare i njihovog spiranja padavinama. Od trenutka nastanka, tokom boravka u atmosferi, pa sve do nestanka posmatranog aerosola, dolazi do različitih fizičko-hemijskih procesa koji utiču kako na promenu bitnih svojstava posmatrane čestice, tako i na vreme njenog života u atmosferi. Podložnost navedenim transformacijama u mnogome zavisi od fizičko-hemijskih osobina samih aerosola, tako da neki gotovo ostaju nepromenjeni tokom celokupnog boravka u atmosferi, dok drugi nastaju i nestaju prolazeći kroz različite faze. Vreme boravka aerosola u atmosferi u velikoj meri zavisi od veličine aerosola. Aerosoli čije su dimenzije manje od 0,01 μm borave u atmosferi manje od jednog dana. Osnovni mehanizam kojim čestice ovih dimenzija bivaju uklonjene iz atmosfere jeste foretička difuzija na kapima koje formiraju oblake i koagulacija usled Braunovog kretanja. Aerosoli koji su veći od 20 μm borave u atmosferi takođe oko jednog dana najviše. Na njihovo uklanjanje iz atmosfere presudno utiču procesi sedimentacije, hvatanja na površinama različitih prepreka, kao i spiranja padavinama.

Na slici 3.2.1 su ilustrovani glavni procesi uklanjanja atmosferskih aerosola iz atmosfere. Proces deponovanja čestica nakon različitih sudara u vazduhu, ali i usled sedimentacije (uglavnom čestica većeg prečnika) pod dejstvom gravitacije se naziva suva depozicija (dry

deposition). Mokra depozicija (wet deposition) predstavlja čišćenje atmosfere od gasova i čestica koji bivaju zahvaćeni u procesu nastajanja kapljica kiše i pahulja snega ili prosto budu isprani padavinama. Ukupna atmosferska depozicija (total deposition) obuhvata istovremeno obe vrste depozicije. Atmosferska depozicija je značajan izvor toksičnih supstanci (teški metali su široko rasprostranjeni u okolini i njihova interakcija sa drugim prirodnim komponentama može imati toksičan efekat na biosferu) i jedan od glavnih puteva njihovog prenosa u životnoj sredini. Toksični elementi, kao što su Pb, Cd i Hg mogu biti transportovani i deponovani na velikim udaljenostima od njihovih izvora emisije (Alcamo *et al.*, 1992). U okviru programa za monitoring transporta zagađujućih materija na velike daljine za oblast Evrope (Cooperative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe), u mnogim zemljama se za ove elemente koristi metod merenja ukupne atmosferske depozicije (EMEP, 2009). U protekloj deceniji je objavljeno više studija o sadržaju teških metala u ukupnoj atmosferskoj depoziciji u urbanim sredinama (Wong *et al.*, 2003; Azimi *et al.*, 2003, 2004, 2005; Sharma *et al.*, 2008). U ovoj tezi biće prikazani rezultati merenja koncentracija Al, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn i Cd u ukupnoj atmosferskoj depoziciji u Beogradu, kao i analiza njihovih izvora emisije (Mijić *et al.*, 2010a).



Slika 3.2.1 Ilustracija procesa atmosferske depozicije

Prisustvo i karakteristike aerosola u određenoj regiji zavise od njihovog izvora i transporta vazdušnih masa. Bitna informacija jeste ispitivanje trajektorija vazdušnih delića koje opisuju putanje pristizanja vazduha u region od interesa. Modeli trajektorija koriste dinamičke procese u atmosferi i opisuju putanju delića vazduha tokom određenog vremena. Dva standardna pristupa ovom problemu su Ojlerov i Lagranžev. Ojlerov pristup se bazira na posmatranju protoka vazduha iz fiksiranih tačaka u prostoru, dok se Lagranžev pristup bazira na posmatranju kretanja delića vazduha u prostoru i vremenu iz sistema koji se kreće sa delićima. Lagranžev metod je naročito koristan za ispitivanje transporta atmosferskih konstituenata kao što su aerosoli. Osnovni problemi koje treba da reše modeli transporta zagađenja jesu računanje koncentracije jedne ili više zagađujućih materija u prostoru i vremenu u funkciji od nezavisno promenljivih kao što su količina emitovanog zagađenja koje se ispušta u atmosferu, meteorološki parametri i parametri koji opisuju transformaciju i depoziciju zagađenja. Sve ove nezavisne promenljive mogu biti funkcije prostora i vremena. Pregled trenutno aktuelnih modela koji se koriste za proračun trajektorija je dat u radu Kašića (2009). U nastavku su date osnovne karakteristike dva modela (DREAM i HYSPLIT) koji su u ovoj disertaciji korišćeni za modeliranje transporta pustinjskog peska i računanje trajektorija.

3.2.1 DREAM model

DREAM (Dust REgional Atmospheric Model) model prognozira atmosferski životni ciklus pustinjskog peska i operativno se koristi u Španiji (Barcelona Supercomputing Center), a od nedavno i u Beogradu u Virtuelnom centru za klimatske promene za jugoistočnu Evropu SEEVCCC (South East European Virtual Climate Change Centar). Model rešava Ojlerovske parcijalne diferencijalne jednačine za kontinuitet peščane mase (Nickovic *et al.*, 2001). Jednačina za koncentraciju prašine simulira glavne procese u atmosferskom ciklusu prašine. Za vreme integracije modela se vrši proračun ubacivanja prizemnog fluksa prašine iznad tačaka modela koje su locirane u pustinji. Kada se jednom ubaci u vazduh, česticama prašine upravljaju promenljive veličine atmosferskog modela: parametri turbulencije (u ranoj fazi procesa kada se prašina diže sa zemlje prema višim nivoima), vetar (u kasnijoj fazi procesa kada prašina putuje dalje od svog izvora) i na kraju termo-dinamički procesi i padavine koje su modelirane i koje određuju suhu i mokru depoziciju prašine na površini Zemlje. Jedna od

ključnih komponenti za modeliranje transporta prašine je predstavljanje izvornih uslova u jednačini kontinuiteta za koncentraciju prašine, te se posebna pažnja mora posvetiti parametrizaciji procesa nastajanja prašine. Erozijska zemlja usled vetra u DREAM-ovoj parametrizacionoj šemi je uglavnom određena sledećim faktorima: tipom zemljišta, tipom vegetacionog pokrivača, sadržajem vlage u zemljištu i prizemnom atmosferskom turbulencijom. Glavni ulazni podaci koji se koriste za određivanje produkcije prašine iz zemljišta su globalni setovi podataka o površinskom pokrivaču.

U najnovijoj operativnoj konfiguraciji za modeliranje transporta analiziraju se čestice prečnika u intervalu od 0,1 μm do 20 μm razvrstane u osam klasa (Perez *et al.*, 2006a, 2006b). Kako još uvek nema zadovoljavajućih 3D osmatranja koncentracije prašine za asimilaciju, početno stanje koncentracije u modelu je definisano 24-h prognozom koja se dobija iz modela startovanog prethodnog dana. U prvom startu modela se pretpostavlja da je koncentracija jednaka nuli kao početni uslov. Modelu je potrebno oko 2-3 dana da bi se ustalila realna koncentracija prašine. Granični uslovi se preuzimaju svakih 6 h iz ECMWF (European Centre for Medium-Range Weather Forecasts). Upravo merenja vršena pomoću LIDAR sistema trebalo bi da obezbede adekvatne podatke i vertikalne profile koji se odnose na aerosole, a sa kojim bi se mogla vršiti asimilacija, kao i verifikacija atmosferskih modela. Prva asimilacija satelitskih podataka o aerosolima je izvršena od strane japanskih naučnika (Sekiyama *et al.*, 2010), a u toku je korišćenje baze podataka lidarskih merenja iz EARLINET mreže za karakteristične epizode transporta saharskog peska i njihova asimilacija u DREAM model.

3.2.2 HYSPLIT model

HYSPLIT (HYbrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory) model je razvijen u NOAA (National Oceanic and Atmospheric Agency) Air Resource Laboratory (Draxler i Rolph, 2010). Metod računanja trajektorija u modelu je hibridni, tj. advekcija i difuzija se računaju u Lagranževom sistemu prateći transport delića vazduha, dok se koncentracija zagađujućih materija računa u fiksiranoj mreži (Ojlerov sistem). Najnovija verzija ovog modela pored računanja prostih trajektorija omogućava i simulacije kompleksne disperzije i depozicije. U novu verziju modela je uključena advekcija, zavisnost od stabilnosti, disperzija, a postoji i mogućnost uključivanja potprograma za hemijske transformacije. Model je izvršavan

interaktivno uz pomoć READY (Real-time Environmental Applications and Display sYstem) sistema na serveru NOAA (Rolph, 2010). Trajektorije unazad su računate korišćenjem GDAS (Global Data Assimilation Set) podataka sa vremenskim korakom od jednog časa.

U cilju formiranja grupa trajektorija, koje su međusobno slične u smislu porekla i pravca iz kojeg pristižu na mesto receptora, može se izvršiti klaster analiza. Trajektorije unutar jedne grupe se međusobno razlikuju koliko je moguće manje, a sve grupe se međusobno razlikuju koliko je moguće više. Mera različitosti među trajektorijama je rastojanje između trajektorija, kao i pravac odnosno ugao pod kojim stižu na posmatranu lokaciju. Ugaono rastojanje između dve trajektorije unazad se računa kao

$$d_{1,2} = \frac{1}{13} \sum_{i=1}^{13} \cos^{-1} \left(\frac{1}{2} \frac{(A_i + B_i - C_i)}{\sqrt{A_i B_i}} \right) \quad (3.2.3.1)$$

gde su:

$$A_i = (x_1(i) - x_0)^2 + (y_1(i) - y_0)^2$$

$$B_i = (x_2(i) - x_0)^2 + (y_2(i) - y_0)^2$$

$$C_i = (x_2(i) - x_1(i))^2 + (y_2(i) - y_1(i))^2$$

Pozicija receptorskog mesta je određena koordinatama x_0 i y_0 , a $x_1(i), y_1(i)$ i $x_2(i), y_2(i)$ su koordinate i -te tačke prve i druge trajektorije, dok d_{12} predstavlja srednji ugao između dve trajektorije onako kako se vidi sa mesta receptora.

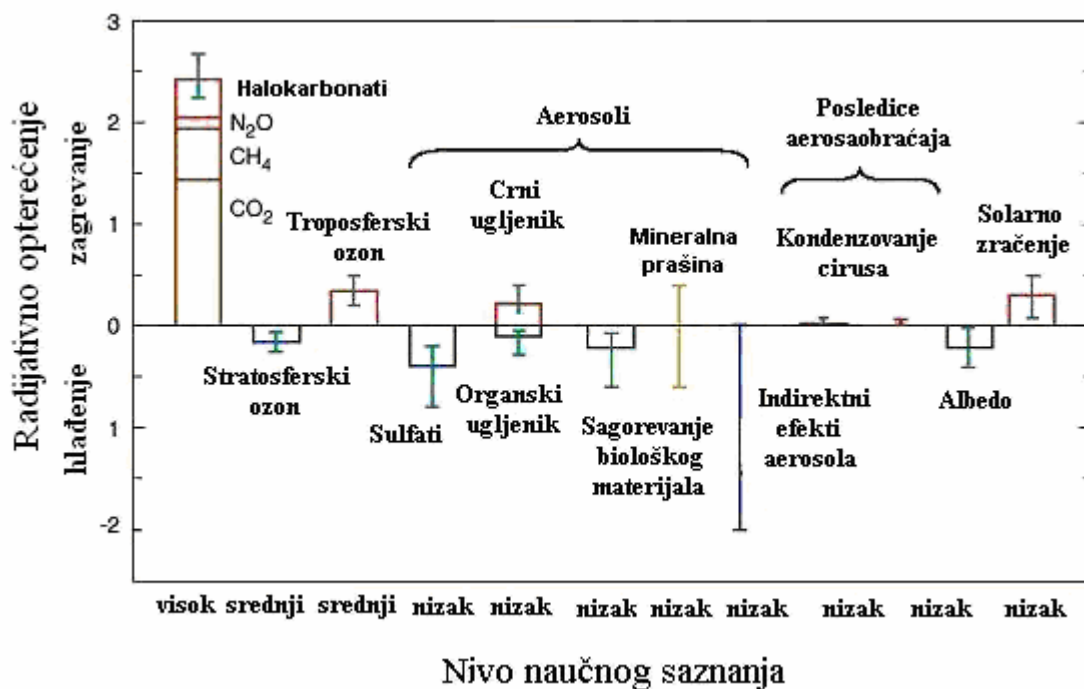
U ovoj disertaciji za računanje klastera trajektorija je korišćen softver Trajstat (Wang *et al.*, 2009). Analizom velikog broja trajektorija unazad za period od pet godina, računatih pomoću HYSPLIT modela, određeni su dominantni pravci pristizanja vazdušnih masa za područje Beograda, kao i odgovarajuća statistika u smislu povezanosti povećanih vrednosti izmerenih koncentracija PM_{10} čestica sa pojedinim grupama (klasterima) trajektorija.

3.3 UTICAJ ATMOSFERSKIH AEROSOLA NA GLOBALNU KLIMU

U najnovijim istraživanjima se zaključuje da emisija gasova, koji dovode do efekta staklene bašte i aerosola kao posledica ljudskih aktivnosti nastavljaju da utiču na promenu klime na način koji se i očekivao. Najjednostavnije rečeno efekat staklene bašte dovodi do zagrevanja površine Zemlje, dok aerosoli utiču na njeno hlađenje. Rasejavanje Sunčeve svetlosti na aerosolima redukuje količinu energije koju planeta apsorbira što dovodi do hlađenja. Međutim, ovaj pojednostavljeni model ne obuhvata činjenicu da aerosoli mogu dovesti i do zagrevanja donjeg dela atmosfere ako u svom sastavu sadrže apsorbera kao što su elementarni ugljenik i mineralna prašina. Rasejanje i apsorpcija solarnog zračenja su poznati kao direktni efekti aerosola na globalnu klimu koji mogu dovesti kako do hlađenja tako i do zagrevanja planete u zavisnosti od njihovog hemijskog sastava. Aerosoli imaju i indirektni uticaj na klimu menjajući osobine i svojstva oblaka, a time i njihovu mogućnost rasejanja zračenja. Aerosoli su i osnovna jezgra kondenzacije za nastajanje oblaka, kao i osnova za kondenzovanje kapljica vode. Na taj način koncentracija atmosferskih aerosola može da utiče na frekvenciju nastajanja oblaka, debljinu njihovog sloja, kao i na padavine.

Ovakvi globalni fenomeni ne mogu biti kvantitativno proučeni i predviđeni bez poznavanja odgovarajućih lokalnih procesa i merenja na lokalnom nivou. Solarno zračenje, a posebno UV zračenje, je izuzetno bitno za fotohemijske procese u troposferi. Prisustvo aerosola u troposferi dovodi do smanjenja UV zračenja, putem rasejanja ili apsorpcije, što direktno utiče na brzinu fotohemijskih reakcija. Nekoliko studija je ukazalo da ovi efekti mogu značajno da utiču na formiranje ozona i nekih gasova u donjim slojevima atmosfere (Dickerson *et al.*, 1997). Pošto raspodela aerosola i oblaka varira kako u prostoru, vertikalno i horizontalno, tako i u vremenu, kvantitativna procena uticaja na fotohemijski ciklus ostaje izazovan problem.

Slika 3.3.1 sažeto prikazuje nivo naučnog saznanja o efektima pojedinih faktora na globalne klimatske promene. Prikazano je globalno srednje godišnje radijativno opterećenje za različite faktore u periodu od predindustrijskog doba pa do 2000. godine (IPCC, 2001). Radijativno opterećenje je mera uticaja pojedinih faktora na energetska ravnotežu u sistemu Zemlja-atmosfera. Takođe, može se posmatrati kao indeks značajnosti potencijalnog uticaja pojedinih faktora na klimatske promene i izražava se u [Wm^{-2}]. Sva prikazana opterećenja pokazuju različita prostorna i sezonska svojstva tako da prikazane srednje vrednosti ne oslikavaju



Slika 3.3.1 Relativni doprinosi gasova staklene bašte i nekih prirodnih i antropogenih faktora na klimatske promene

kompletnu radijativnu perturbaciju, nego samo u relativnom smislu doprinos pojedinih faktora u prvoj aproksimaciji. Procenjeno globalno radijativno opterećenje za sulfate je $-0,4 \text{ W m}^{-2}$, $-0,2 \text{ W m}^{-2}$ za aerosole nastale sagorevanjem biološkog materijala, $-0,1 \text{ W m}^{-2}$ za organski ugljenik poreklom iz fosilnih goriva, $0,2 \text{ W m}^{-2}$ za elementarni ugljenik, dok se za mineralnu prašinu nalazi u opsegu od $-0,6 \text{ W m}^{-2}$ do $0,4 \text{ W m}^{-2}$. Za razliku od uticaja pojedinih gasova koji doprinose efektu staklene bašte, nivo naučnog saznanja i mogućnost kvantifikovanja direktnih i indirektnih efekata aerosola na globalne klimatske promene je još uvek jako nizak. To je posledica relativno kratkog zadržavanja aerosola u troposferi, kao i prostorne i vremenske neuniformnosti radijativnog opterećenja. Optičke osobine pojedinih čestica i njihova mogućnost apsorbovanja zračenja direktno zavise od njihove veličine i hemijskog sastava što dodatno komplikuje opisivanje uticaja aerosola na klimatske promene. Smatra se da, najverovatnije, aerosoli globalno imaju značajan negativan doprinos radijativnom opterećenju odnosno da doprinose hlađenju planete. Međutim, jos uvek se ne zna dovoljno o relativnom doprinosu ovom procesu prirodnih aerosola i onih nastalih iz antropogenih izvora, kao i u kojim oblastima dolazi do povećanja, smanjenja, odnosno održavanja koncentracije aerosola (Anderson *et al.*, 2003).

Direktan uticaj aerosola zavisi od količine zračenja koje se raseje nazad u vasionu (dakle zračenja koje se raseje u gornjoj hemisferi u odnosu na horizont i vrati u svemir). Ova frakcija dolazećeg zračenja zavisi od raspodele aerosola po veličini i njihovih optičkih karakterisitika, kao i od solarnog ugla. Intenzitet ovako rasejanog zračenja zavisi od tzv. "upscatter" koeficijenta β (treba primetiti da se ovaj koeficijent razlikuje od koeficijenta rasejanja unazad u odnosu na pravac prostiranja zračenja).

Promena radijativnog opterećenja usled direktnog uticaja aerosola, pod pretpostavkom da je Sunce u zenitu, se izražava jednačinom

$$\Delta F = -\left(\frac{1}{4}F\right)(1-A_o)[2(1-R)\beta\tau_{ras} - 4R\tau_{aps}] \quad (3.3.1)$$

gde je F dolazeće solarno zračenje [Wm^{-2}], A_o - rasejano zračenje od oblaka, R - albedo Zemljine površine, β - "upscatter" koeficijent rasejanja, τ_{ras} - efektivna optička debljina usled rasejanja zračenja na aerosolima, τ_{aps} - efektivna optička debljina usled apsorpcije zračenja aerosolima. Iz prethodne jednačine sledi da su hemijski sastav aerosola (od kojeg zavisi indeks prelamanja) i njihova veličina ključni parametri koji utiču na radijativno opterećenje. Zbog svega toga, prostorno-vremenska merenja koncentracija aerosola i razumevanje njihovih fizičko-hemijskih osobina su neophodni za kvantitativno razumevanje uticaja pojedinih izvora, dalju sudbinu aerosola i njihovog uticaja na klimatske promene, kao i zdravlje ljudi.

3.4 UTICAJ AEROSOLA NA KVALITET VAZDUHA I ZDRAVLJE LJUDI

Problemi zagađenja vazduha imaju dugu istoriju i do sredine dvadesetog veka su uglavnom bili povezani sa visokim koncentracijama oksida sumpora i čađi. Ovaj tip zagađenja se obično pominje kao "londonski smog" koji je u decembru 1952. godine u tom gradu odneo preko 4000 života. Prva merenja zagađenja čestičnim materijalom, PM (Particulate Matter), su se odnosila na određivanje ukupno suspendovanih čestica (TSP -Total Suspended Particles) ne uzimajući u obzir njihove veličine. Međutim, višegodišnje studije u SAD i Evropi su ukazale na dominantan značaj veličine čestica, odnosno na negativan uticaj čestica sa aerodinamičnim dijametrom manjim od $10 \mu\text{m}$ tzv. PM_{10} , koje čine veći deo u raspodeli ukupne mase čestica u

vazduhu (Tasić *et al.*, 2006a). Uočena je pozitivna korelacija između povećanja broja obolelih od respiratornih bolesti u gradskim sredinama i povećane emisije čestica dijametra manjeg od 10 μm (PM_{10}), odnosno manjeg od 2,5 μm ($\text{PM}_{2.5}$), koje udisanjem dospevaju duboko u respiratorne organe (Schwartz *et al.*, 1996; Dockery i Pope, 1994, 2006). S obzirom na to da su na njima često apsorbirani elementi u tragovima, kao što su na primer teški metali i neka toksična organska jedinjenja, ove čestice predstavljaju uzrok mnogih obolenja. Ovakve čestice uglavnom nastaju iz procesa sagorevanja i konverzije gasova u čestice, pri čemu se produkuju kancerogene materije kao što su policiklični aromatični ugljovodonici (PAH-ovi). Svako povećanje koncentracije od 10 $\mu\text{g m}^{-3}$ sitne frakcije aerosola je povezano sa približno 6% i 8% povećanja rizika za kardiovaskularna i plućna kancerogena oboljenja respektivno (Dockery i Stone, 2007). Inhalacija je najvažniji put ulaska u organizam za veliki broj hemijskih štetnih materija koje se nalaze u obliku aerosola. Čestice imaju različita mesta depozicije i različitu retenciju unutar disajnog trakta, što zavisi od njihovih fizičko-hemijskih karakteristika. Depozicija udahnutih čestica se ostvaruje putem inercione impakcije, gravitacione sedimentacije i Braunovog difuznog kretanja. Samo se krupnije inhalirane čestice sa aerodinamičkim prečnikom iznad 5 μm deponuju putem impakcije i to na vlažnoj sluzokoži nosne duplje, ždrela i većih bronhija. Čestice promera 1-5 μm dopiru do alveola gde dolazi do njihove sedimentacije, a usled smanjene brzine kretanja udahnutog vazduha. Čestice manje od 0,5 μm podležu Braunovom difuznom kretanju i deponuju se na svim nivoima disajnog trakta, od njegovih početnih delova do alveola. Međutim, za ove čestice postoji mogućnost da se nakon depozicije oslobode i ponovo vrata u vazдушnu struju.

Najčešći oblik aerosola jeste prašina koja se izdvaja po svom specifičnom dejstvu na ljudski organizam. Stepent štetnosti zavisi od velikog broja karakteristika od kojih su neke: poreklo čestica, sastav čestica, veličina i oblik čestica, način nastanka (disperzija ili kondenzacija). Vreme zadržavanja u vazduhu takođe utiče na stepent štetnosti i za čestice manje od 10 μm je jako dugo, one lebde u vazduhu danima, čime se znatno povećava mogućnost da budu udahnute. To vreme je zanemarljivo kratko za čestice iznad 100 μm , jer se u blizini mesta stvaranja vrlo brzo talože usled gravitacije.

Osnovna štetna dejstva aerosola mogu biti: lokalni nadražaj sluzokože gornjih disajnih puteva, opšte toksično dejstvo (čestice koje sadrže olovo, arsen i cink), kaustično dejstvo, kancerogeni efekat, infekcija (u slučaju mikrobiološki zagađene prašine pri industrijskoj preradi kože, gume i tekstilnih otpadaka), fibrogeno dejstvo (koje podrazumeva specifično razrastanje vezivnog

tkiva u plućima), fotodinamičko dejstvo (koje se ispoljava kombinovanim delovanjem UV zračenja na kožu kontaminiranu pojedinim vrstama aerosola) itd. Prema tome, patološka stanja i obolenja koja se dovode u vezu sa aerosolima su mnogobrojna, ugrožen je veći broj organa, ali ipak u najvećoj meri respiratorni. Najčešća obolenja koja se javljaju kao direktna posledica udisanja aerosola su pneumokonioze (akumulacija prašine u plućima i reakcija plućnog tkiva na njeno prisustvo), hronična opstruktivna bolest pluća, maligna, kao i neka infektivna oboljenja. Nakon saznanja o ovakvim štetnim delovanjima aerosola, jasno je da se povećalo interesovanje za kontrolu kvaliteta vazduha sa posebnim akcentom na prisustvo čestica sa aerodinamičkim prečnikom manjim od 10 μm odnosno manjim od 2,5 μm (Hopke *et al.*, 2006).

3.5 STANDARDI KVALITETA VAZDUHA

Da bi se zaštitilo zdravlje ljudi, kao i životna sredina u celini, odnosno kontrolisalo i smanjilo prisustvo zagađujućih materija (PM₁₀, PM_{2.5}, Pb, As, Ni, Cd, O₃, NO_x, SO₂ itd.) donose se standardi kvaliteta vazduha koji definišu granične vrednosti koncentracija na godišnjem i/ili dnevnom nivou. Granična vrednost koncentracije se određuje na osnovu naučnih saznanja, sa ciljem izbegavanja, sprečavanja ili smanjenja štetnog dejstva na zdravlje ljudi i/ili životnu sredinu kao celinu, a koja treba da se dostigne u datom periodu i da se više ne premašuje.

Imajući u vidu negativan uticaj čestičnog materijala na zdravlje ljudi, u Evropi se 1990. godine po prvi put započelo sa monitoringom ambijentalnih koncentracija PM₁₀ čestica u urbanim sredinama. Pod ambijentalnim vazduhom se podrazumeva spoljašnji vazduh u troposferi, izuzimajući vazduh u radnim sredinama kojima javnost nema redovan pristup, a koji je definisan u EU Direktivi (Directive 89/654/EEC) i gde se primenjuju odredbe koje se tiču bezbednosti i zdravlja na radu. Prema rezultatima istraživanja i zaključcima Svetske zdravstvene organizacije (WHO), Evropska unija je 1999. godine donela odluku po kojoj se sve članice obavezuju da vrše monitoring PM₁₀ čestica. Evropska komisija je procenila da emisije sitnih čestica iz saobraćaja treba da se smanje za 50% da bi se postigle predložene srednje godišnje vrednosti od 40 $\mu\text{g m}^{-3}$ do 2010. godine (EC, 1999, 2008). Prema EU Direktivi, 24-časovna granična vrednost za PM₁₀ koncentracije od 50 $\mu\text{g m}^{-3}$ ne sme u toku godine biti

premašena više od 35 puta do 2005. odnosno 7 puta do 2010. godine. Srednja godišnja vrednost za masenu koncentraciju PM_{2.5} je 25 µg m⁻³ za period do 2015. godine, odnosno 20 µg m⁻³ do 2020. godine (EC, 2008). Poređenje i analiza postojećih standarda koji se odnose na PM čestice se mogu naći u radu Brunekreef i Maynard (2008).

Svetska zdravstvena organizacija od 1999. godine izdaje smernice *Air Quality Guidelines* koje imaju za cilj da obezbede osnovu za zaštitu javnog zdravlja od štetnog dejstva zagađujućih materija, kao i da eliminišu ili smanje na minimum one zagađujuće materije za koje se zna da su ili koje mogu da budu opasne po ljudsko zdravlje. Smernice WHO čine osnovu za uspostavljanje nacionalnih standarda. Godine 2005. WHO je izdala smernice (WHO, 2006) u kojima su navedene preporučene vrednosti koncentracija za PM: srednja godišnja vrednost za PM₁₀ je 20 µg m⁻³ odnosno 50 µg m⁻³ za srednju 24-h vrednost; srednja godišnja vrednost za PM_{2.5} je 10 µg m⁻³ odnosno 25 µg m⁻³ za 24-h srednju vrednost.

Evropska komisija je u Direktivi o kvalitetu vazduha i čistijem vazduhu u Evropi (EC, 2008) propisala i graničnu vrednost od 0,5 µg m⁻³ za srednju vrednost koncentracije na godišnjem nivou za olovo u vazduhu. Direktiva (EC, 2004) je postavila granične vrednosti na godišnjem nivou za kadmijum (5 ng m⁻³) i nikl (20 ng m⁻³) u PM₁₀ česticama u ambijentalnom vazduhu.

Prema smernicama WHO (2000) preporučene su srednje godišnje vrednosti za Cd (5 ng m⁻³), Pb (0,5 µg m⁻³), Mn (0,15 µg m⁻³) i 24-h vrednost za V od 1 µg m³. Prema WHO Cr i Ni su klasifikovani kao kancerogene materije, ali za njih ne postoji utvrđena granična vrednost.

Postojeći nacionalni standard (Službeni glasnik, 2006) u Srbiji propisuje maksimalne godišnje vrednosti za ukupno suspendovane čestice do 70 µg m⁻³ u naseljima i 40 µg m⁻³ u nenaseljenim i rekreativnim oblastima. Trenutno ne postoji nacionalni standard koji se odnosi na PM₁₀ i PM_{2.5}.

Istim Pravilnikom su propisane i granične vrednosti za srednje godišnje vrednosti imisije za teške metale u suspendovanim česticama i iznose 0,01 µg m⁻³, 1 µg m⁻³ i 1 µg m⁻³ za Cd, Mn i Pb, respektivno. Granične vrednosti imisije za kancerogene materije su 0,3 ng m⁻³ za Cr i 20 ng m⁻³ za Ni.

Pravilnik propisuje i granične vrednosti imisije za teške metale u ukupnoj depoziciji (taložnim materijama): 250 µg m⁻² dan⁻¹ za olovo, 5 µg m⁻² dan⁻¹ za kadmijum i 400 µg m⁻² dan⁻¹ za cink.

Da bi se dostigli postojeći standardi Evropske unije moraju se kontrolisati izvori emisije primarnih i sekundarnih čestica. Kontrola primarnih čestica koje se direktno emituju u

atmosferu podrazumeva prevenciju emisije i njihovo sakupljanje na izvoru. Kontrola sekundarnih čestica koje se formiraju u atmosferi zahteva redukciju emisije primarnih zagađujućih materija iz kojih nastaju SO₂, NO_x i NH₃.

4

IN SITU MERENJA: PM₁₀, PM_{2.5} I UKUPNA ATMOSFERSKA DEPOZICIJA

Zbog velikog značaja uticaja čestičnog materijala na kvalitet vazduha uopšte, a posebno na moguće posledice po zdravlje, u 2002. godini u okviru integralnog projekta "Ispitivanje kvaliteta vazduha u urbanim sredinama: teški metali, radionuklidi i njihove interakcije" je započeta pilot studija procene nivoa PM čestica u ambijentalnom vazduhu u urbanom delu Beograda (Rajšić *et al.*, 2004; Tasić *et al.*, 2005; Novaković, 2006). To su bila prva indikativna merenja PM₁₀ i PM_{2.5} vršena u Beogradu, jer su se prethodno vršila merenja samo ukupno suspendovanih čestica. Pošto su merenja ukazala na povećane vrednosti masenih koncentracija, istraživanje PM čestica i njihovog sastava je nastavljeno i u okviru projekta "Emisija i transmisija polutanata u urbanoj sredini" (Tasić *et al.*, 2008). Merene su dvadesetčetvoročasovne masene koncentracije PM₁₀ i PM_{2.5}, određivana je koncentracija metala u njima i u ukupnoj atmosferskoj depoziciji i analizirana je njihova sezonska i prostorna raspodela.

Epizodna uzorkovanja suspendovanih PM₁₀ i PM_{2.5} čestica u vazduhu su vršena na dve reprezentativne lokacije u urbanom delu Beograda: terasa iznad ulaza u Veterinarski fakultet i krov zgrade Rektorata Univerziteta u Beogradu. Suspendovane čestice su sakupljane na teflonskim i kvarcnim filterima (ϕ 47 mm, veličina pora 2 μ m), uzorkivačem male zapremine sa protokom od 5 l min⁻¹, (MiniVol Portable Air Sampler, Springfield, OR, USA). Dvadesetčetvoročasovne masene koncentracije su određivane gravimetrijskom metodom nakon 48 časova kondicioniranja u stabilnim uslovima (T=20°, RH=50%) čiste sobe klase 100. Kvalitet postupka određivanja mase je kontrolisan dodatnim merenjima mase tri kontrolna filtera. Za potrebe analize, odgovarajući meteorološki podaci (temperatura, vlažnost, pritisak, brzina vetra, pravac vetra i padavine) su preuzeti sa meteorološke stanice Republičkog hidrometeorološkog zavoda u Beogradu.



Slika 4.1. Mesta na kojima je u Beogradu vršeno uzorkovanje PM_{10} , $PM_{2.5}$ i ukupne atmosferske depozicije

U ovoj disertaciji su prikazani rezultati koji su dobijeni u okviru istraživanja koja se odnose na merenja vršena u periodu 2002 - 2006. godine.

4.1 UZORKOVANJE PM₁₀ I PM_{2.5}

Za uzorkovanje suspendovanih čestica PM₁₀ i PM_{2.5} je korišćen MiniVol prenosni uzorkivač vazduha (slika 4.1.1). Iako ne spada u grupu referentnih uzorkivača, MiniVol daje rezultate koji su saglasni sa podacima dobijenim korišćenjem referentne metode. MiniVol je lagan uređaj, siguran i precizan, jeftin i relativno jednostavan za upotrebu. U osnovi se sastoji iz pumpe koja uvlači vazduh brzinom od 5 l min⁻¹ kroz impaktor za separaciju čestica po veličini. Čestice se kolektuju na filterima prečnika 47 mm čija se masa meri pre i posle uzorkovanja i tako određuje masena koncentracija deponovanih čestica. Ovi filteri se dalje analiziraju na hemijski sastav čestica, odnosno na sadržaj određenih metala.



Slika 4.1.1 Uzorkivač MiniVol Air Sampler (levo) i njegova instrument tabla (desno)

MiniVol uzorkivač može da vrši uzorkovanje samo jedne frakcije čestica, tj. PM₁₀, PM_{2.5} ili ukupno suspendovane čestice (TSP). Uzorkovanje PM čestica vrši se dodavanjem PM_{2.5}, PM₁₀ impaktora ili uklanjanjem oba u slučaju uzorkovanja TSP. Za uzorkovanje PM₁₀ čestica se koristi inercijalni impaktor sa kritičnim prečnikom od 10 μm i analogno za uzorkovanje PM_{2.5} inercijalni impaktor sa kritičnim prečnikom od 2,5 μm koji se stavlja ispod PM₁₀ impaktora. PM₁₀ se i definiše kao čestični materijal sa aerodinamičnim prečnikom od 10 μm, koji sa efikasnošću od 50% prolazi kroz inlet koji selektuje čestice po veličini kako je definisano u referentnoj metodi za uzorkovanje i merenje PM₁₀ (EN 12341). Analogno, PM_{2.5} se definiše kao

čestični materijal sa aerodinamičnim prečnikom od 2,5 μm , koji sa efikasnošću od 50% prolazi kroz inlet koji selektuje čestice po veličini kako je definisano u referentnoj metodi za uzorkovanje i merenje $\text{PM}_{2.5}$ (EN 14907). Uzorkovanje TSP se vrši uklanjanjem oba impaktora tako da se čestice sakupljaju direktno na filteru. Kritični prečnik PM impaktora je određen brzinom protoka kroz inlet i da bi se održala njegova konstantna vrednost neophodno je održavati konstantan protok u toku uzorkovanja. Potreban protok u MiniVol uređaju je 5 l min^{-1} , a ako opadne na $4,5 \text{ l min}^{-1}$ pumpa se isključuje i prestaje uzorkovanje. Pri uzorkovanju PM_{10} i $\text{PM}_{2.5}$ čestica, disk na impaktoru mora da bude premazan tankim slojem specijalne mešavine apiezona i heksana. U toku procesa separacije čestica ovaj sloj premaza zadržava one čestice koje su većih dimenzija od onih koje su predviđene postavljenim impaktorom.

MiniVol je projektovan da radi sa protokom od 5 l min^{-1} na normalnim uslovima. Uzorkivač je kalibrisan na temperaturi od $21 \text{ }^\circ\text{C}$ i pritisku od 1005 hPa . Prilikom uzorkovanja na određenoj lokaciji mora biti podešen da radi na temperaturi i pritisku okoline. Podešavanje u okviru prethodno utvrđenog opsega putem kalibracije se izvodi pre svakog epizodnog merenja. U procesu kalibracije protok se kalibriše u odnosu na položaj pokazivača uređaja za merenje protoka. Obično se meri šest brzina protoka u opsegu od 4 l min^{-1} do 6 l min^{-1} . Ulazni otvor uređaja za merenje protoka je otvoren, dok je izlazni povezan na ulaz uzorkivača. Tokom kalibracije ne vrši se sakupljanje čestica na filteru. Za uređaj su dati od proizvođača parametri linearne regresije m i b

$$Q_{std} = m \times Q_{ind} + b \quad (4.1.1)$$

gde je:

Q_{ind} - protok koji pokazuje indikator na uzorkivaču,

Q_{std} - protok pri standardnim uslovima (pritisak od 1013 hPa i temperatura $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Na osnovu toga protok pri aktuelnim uslovima kalibracije određen na osnovu pokazivanja indikatora se dobija iz formule

$$Q_{act} = (m \times Q_{ind} + b) \sqrt{\frac{P_{std}}{P_{act}} \times \frac{T_{act}}{T_{std}}} \quad (4.1.2)$$

gde su:

P_{std} - standardni atmosferski pritisak,

T_{std} - standardna temperatura,

P_{act} - aktuelni pritisak okoline,

T_{act} - aktuelna temperatura okoline.

Impaktor je dizajniran da zadržava čestice određenog kritičnog prečnika pri aktuelnom protoku od 5 l m^{-1} pa se protok mora tako podesiti da se održava u toku uzorkovanja u granicama od 5%. Položaj pokazivača se određuje na osnovu formule

$$I_{sp} = \frac{5 \times \sqrt{\frac{P_{act}}{P_{std}} \times \frac{T_{act}}{T_{std}} - b}}{m} \quad (4.1.3)$$

gde je I_{sp} - set point (utvrđeni položaj pokazivača protoka). U slučaju da se iz bilo kog razloga protok vazduha promeni za više od 5% uređaj se automatski zaustavlja i memoriše proteklo vreme uzorkovanja.

4.2 GRAVIMETRIJSKO ODREĐIVANJE PM MASENIH KONCENTRACIJA

Za merenje mase filtera je korišćena vaga marke SARTORIUS (R 160 P) sa minimalnom rezolucijom od 0,01 mg, smeštena na mermernoj ploči da bi se postigla što bolja stabilnost. Pre svakog merenja su kontrolisani mikroklimatski uslovi u laboratoriji: relativna vlažnost, temperatura i pritisak. Prazni filteri i filteri sa suspendovanim česticama (u Petri šoljama) su mereni nakon 48 časova kondicioniranja u eksikatoru u čistoj sobi klase 100 pri uslovima relativne vlažnosti od 45-55% i temperature od $(20 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$. Kontrola stabilnosti uslova merenja je vršena simultanim merenjima mase seta od tri "blanko filtera" pre i posle merenja filtera koji su bili (ili tek treba da budu) izloženi uzorkovanju na terenu. Srednja promena u masi blanko filtera je korišćena za korigovanje mase filtera.

Masa uzorkovanih čestica na filteru je određivana kao razlika mase filtera sa uzorkom (m_e) i mase praznog filtera (m_c)

$$\Delta m = m_e - m_c \quad (4.2.1)$$

Promena u masama kontrolnih filtera između merenja čistog i filtera sa uzorkom se određuje iz jednačine

$$\Delta C = \frac{\sum_{i=1}^n [(C_{ica} + C_{icb}) - (C_{iea} + C_{ieb})]}{2n} \quad (4.2.2)$$

gde je:

- n broj upotrebljenih kontrolnih filtera (obično se koriste 3 kontrolna filtera),
- C_{ica} i C_{icb} su mase kontrolnih filtera pre i posle merenja izlaganog filtera,
- C_{iea} i C_{ieb} su mase kontrolnih filtera pre i posle merenja praznog filtera.

Masa PM čestica na filteru M_{net} je dobijena korigovanjem mase Δm za promene mase kontrolnih filtera

$$M_{net} = \Delta m + \Delta C \quad (4.2.3)$$

Koncentracija PM čestica u $\mu\text{g m}^{-3}$ je određivana kao

$$PM [\mu\text{g m}^{-3}] = 1000 \times \frac{M_{mg}}{V_{m^3}} \quad (4.2.4)$$

gde je V zapremina uzorkovanog vazduha koja je za 24 h uzorkovanja i protok od 5 l min^{-1} iznosila $7,2 \text{ m}^3$.

Masene koncentracije aerosola u ambijentalnom vazduhu su vrlo male, reda veličine mikrograma po kubnom metru vazduha, pa su za njihovo određivanje potrebne vrlo osetljive analitičke metode. Iako postoji veoma osetljiva, pouzdana i dobro opisana analitička metoda za određivanje masenih koncentracija aerosola, ona sama po sebi ne mora značiti da rezultat analize uzorka zaista predstavlja masenu koncentraciju aerosola u vazduhu na mestu gde je

uzorak sakupljen, pa čak ni prvobitnu koncentraciju određenih elemenata u samom uzorku. Atmosfera je već sama po sebi vrlo nestabilna sredina u kojoj neprestano variraju temperatura i relativna vlažnost, pojava i intenzitet padavina. Uz ove nepravilne promene treba dodati i periodične promene dana i noći i godišnjih doba. Sa druge strane, zagađenje atmosfere je posledica i ljudske aktivnosti koja opet ima periodične promene u intenzitetu zbog načina života ljudi. Zbog svega ovoga osnovni problem je kako efikasno sakupiti reprezentativni uzorak i kako ga sačuvati u istom obliku do analize. Uzimajući u obzir greške prilikom merenja mase filtera, kao i protoka vazduha prilikom uzorkovanja, ukupna procenjena greška izračunate koncentracije PM čestica je oko 10%.

Kod gotovo svih sistema za uzorkovanje, čestični materijal se prikuplja na filteru. Tip filtera koji bi trebalo koristiti zavisi od planiranih fizičkih i hemijskih analiza. Generalno, tip filtera koji se koristi prouzrokuje minorne greške u merenju ukupne mase čestica, ali se one moraju vrlo pažljivo razmotriti ukoliko su planirane detaljnije analize (npr. za analizu čestica pomoću elektronskog mikroskopa su pogodniji kvarcni filteri). Efikasnost sakupljanja uzorka zavisi i od fizičkih i hemijskih karakteristika čestičnog materijala, o mediju, obliku i funkciji uređaja za sakupljanje uzoraka, brzini strujanja vazduha kroz uređaj, protokoj zapremini vazduha itd. Od velikog značaja za efikasno sakupljanje uzoraka su i ulazne karakteristike sistema (promer ulaznog otvora i linearna brzina vazduha na ulazu).

4.3 ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE ELEMENATA U SUSPENDOVANIM ČESTICAMA

Da bi se izbegla dodatna kontaminacija, uzorci za analizu se pripremaju u laboratoriji visokog stepena čistoće, Klase 100. Radi smanjenja koncentracije čestica u laboratoriji, vazduh se uvodi laminarno kroz apsolutne filtere i održavaju se konstantni uslovi ($T=20^{\circ}\text{C}$, konstantna relativna vlažnost vazduha od 50%). Petrijeve šolje u kojima se rastvaraju uzorci, kao i svi ostali sudovi takođe moraju da budu visokog stepena čistoće. Ekstrakcija metala iz depozita na filteru se vrši sa 15 ml 0,1N HNO_3 u Petrijevoj šolji na ultrazvučnom kupatilu (Kyotani i Iwatsuki, 2002). Na ovaj način se dobija lako rastvorljiva metalna frakcija koja predstavlja ukupnu količinu metalnih jedinjenja rastvornih u vodi i slabo kiseloj sredini. Pod ovim uslovima se rastvaraju i neke komponente kao što sulfati, karbonati i dobijaju oni metali čija stabilnost zavisi od kiselosti okoline. Metali dobijeni iz antropogenih izvora se pojavljuju uglavnom u lako rastvorljivom obliku (Fernandez Espinosa *et al.*, 2002). U ovako pripremljenom uzorku metodom atomske apsorpcione spektroskopije sa grafitnom kivetom su određivane koncentracije sledećih elemenata: Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Fe, Mn, Al, Zn i V.

U tu svrhu za svaki element je prvo konstruisana kalibraciona (analitička) kriva na osnovu merenja apsorpcije standardnih rastvora u optimalnom koncentracionom opsegu koji je određen preliminarnim merenjima. Iz kalibracionih krivih su direktno na osnovu očitanih vrednosti apsorpcija za analizirane rastvore određene nepoznate koncentracije. Sva merenja su vršena u odnosu na slepu probu. Konstrukcija kalibracionih krivih i određivanje nepoznatih koncentracija teških metala u suspendovanim česticama, uz korišćenje Zimanove korekcije, je vršeno na atomskom apsorpcionom spektrometru sa grafitnom kivetom (AAS - GF) firme Perkin Elmer 600.

Kao primarni izvori zračenja se koriste stabilne i intenzivne emisije linije čija talasna dužina λ_0 odgovara maksimumu apsorpcione linije ispitivanog elementa. Za dobijanje ovakvih linija koriste se emisijoni spektri samog elementa čija se apsorpcija meri. Ovakvu emisiju daju lampe sa šupljom katodnom cevi.

U tabeli 4.3.1 su date granice detekcije za određivanje koncentracija pojedinih elemenata pomoću AAS-GF.

Tabela 4.3.1 Granice detekcije za elemente

Element	Talasna dužina [nm]	Granice detekcije AAS-GF [ng ml ⁻¹]
Al	309,3	2,00
V	438,5	5,00
Cr	357,9	0,10
Mn	403,1	0,20
Fe	248,3	0,50
Ni	232,0	0,40
Cu	324,7	0,20
Zn	213,9	2,00
Cd	228,8	0,04
Pb	217,0	0,50

Greške merenja koncentracija su relativno male, ali često realne koncentracije mogu biti veoma niske i nalaze se ispod granice detekcije (<gd). Granica detekcije podrazumeva najmanji nivo koncentracije koji može biti određen sa značajnom statističkom razlikom od blanko uzorka. U takvim slučajevima vrednosti mogu biti prikazane kao nulte ili manje od vrednosti granice detekcije. Osnovna baza podataka dobijena merenjem koncentracija polutanata u realnim uslovima sadrži i takve kritične podatke. U ovoj analizi su sve vrednosti za koje su dobijene koncentracije ispod granice detekcije, dakle, kada je merenje ipak definisano, zamenjivane sa polovinom vrednosti granice detekcije. Takođe, kao kritične vrednosti se javljaju i ekstremno visoke koncentracije, koje se u svakom pojedinačnom slučaju moraju posebno razmotriti i korigovati ako je to moguće.

U prirodnom ambijentu, elementi čija se koncentracija određuje koegzistiraju sa mnogim drugim elementima koji se nalaze u znatno većim koncentracijama. U toku uzorkovanja postoji mogućnost međusobne interakcije što dovodi do promene sastava uzorka, pogotovo u toku čuvanja uzorka do analize. Zbog svega ovoga pre pristupa merenjima je potrebno proveriti metodu kao celinu, od sakupljanja uzoraka preko čuvanja i pripreme uzoraka za analizu do vršenja same analize.

4.4 ODREĐIVANJE ELEMENATA U UKUPNOJ ATMOSFERSKOJ DEPOZICIJI

Uzorkovanje ukupne atmosferske depozicije je vršeno pomoću otvorenih cilindričnih polietilenskih kolektora (prečnik otvora 29 cm i visina cilindra 40 cm) koji su postavljeni na visinu od oko 2 m iznad podloge. Kolektori su bili izloženi atmosferskoj depoziciji (istovremeno i suvoj i mokroj) u periodu od po mesec dana. Uzorkovanje ukupne depozicije je na ovaj način vršeno u kontinuitetu tokom pet godina i to od juna 2002. godine do decembra 2006. godine na tri reprezentativne lokacije u Beogradu (Rektorat, Botanička bašta i Veterinarski fakultet). Pre svakog uzorkovanja u kolektor je sipano 20 ml rastvora kiseline (10% HNO₃).

Priprema tako sakupljenih uzoraka za hemijsku analizu je vršena digestijom uzorka u rastvoru kiseline, uparavanjem do suve materije i potom rastvaranjem suvog ostatka u 50 ml 0,1 N HNO₃. Koncentracije elemenata Al, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd i Pb su određivane plamenom atomskom apsorpcionom spektroskopijom i atomskim apsorpcionim spektrometrom sa grafitnom kivetom. Za kalibraciju su korišćeni standardni kalibracioni rastvori (Merck) koji sadrže koncentracije metala od interesa (1000 mg l⁻¹ metala u 0,5 N HNO₃).

Kontrola pouzdanosti i kvaliteta (Quality assurance/Quality control, QA/QC) analitičke metode je proveravana analizom standardnog referentnog materijala US National Institute of Standards and Technology (NIST 2783) koji sadrži frakciju aerosola PM_{2.5} kao smešu urbane prašine iz industrijskih oblasti sakupljene na dva polikarbonatna membranska filtera i dva odgovarajuća blank uzorka. Dobijena saglasnost rezultata (reproducibilnost) je u opsegu ±15% za sve elemente osim Ni (58%) i Al (74%). Manja reproducibilnost za ove elemente je moguća posledica nepotpune digestije uzorka.

Određivanje dnevne atmosferske depozicije po jedinici površine (µg m⁻² dan⁻¹) za svaki metal je računata deljenjem ukupne izmerene mase metala u mesečnom uzorku sa odgovarajućim brojem dana i površinom poprečnog preseka kolektora.

4.5 REZULTATI MERENJA

U ovom delu biće prikazani rezultati merenja masenih koncentracija PM₁₀ i PM_{2,5}, kao i odgovarajuće koncentracije elemenata u PM uzorcima i ukupnoj atmosferskoj depoziciji. Dobijeni rezultati će se uporediti sa postojećim standardima o graničnim vrednostima, kao i odgovarajućim publikovanim podacima koji se odnose na istraživanja vršena u nekim drugim gradovima širom sveta. Takođe, biće prikazana sezonska zavisnost izmerenih veličina, a posebno će se analizirati pojava vikend efekta koji se odnosi na PM₁₀.

4.5.1 Koncentracije PM čestica i odgovarajućih elemenata

Osnovni statistički parametri izmerenih masenih koncentracija PM₁₀ i elemenata Al, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd i Pb su prikazani u tabeli 4.5.1.1. Rezultati se odnose na ukupno 277 24-h uzoraka sa Veterinarskog fakulteta i zgrade Rektorata Univerziteta u Beogradu za period 2003 - 2006. godina.

Tabela 4.5.1.1 Osnovni statistički parametri masenih koncentracija PM₁₀ ($\mu\text{g m}^{-3}$) i koncentracija elemenata (ng m^{-3})

	PM ₁₀	Pb	Cu	Zn	Mn	Fe	Cd	Ni	V	Al	Cr
N	277	277	269	271	275	277	276	275	266	278	235
Sr.Vr.	70,1	47,7	85,1	1221,1	24,5	1407,8	1,86	22,6	38,3	3896,3	9,8
Med.	59,5	20,2	55,1	371,5	20,3	822,0	0,86	15,2	11,8	778,5	7,7
St. Gr.	2,8	6,9	6,8	126,6	1,1	104,9	0,15	1,4	3,2	477,2	0,6
St. Dev.	47,3	115,7	111,9	2084,8	18,7	1745,8	2,47	24,4	53,1	7956,9	9,6
Min.	2,7	0,4	2,2	24,9	1,2	< g.d.	0,04	0,4	< g.d.	2,0	0,1
Maks.	343,8	1525,0	947,5	17239,5	102,5	20282,0	17,71	163,3	308,3	68576,0	57,9
Q	121,3	93,9	173,1	3732,6	49,9	3305,5	4,84	48,3	110,2	12781,2	16,4

N – broj uzoraka; Sr.Vr.- srednja vrednost; Med.- medijana; St.Gr.- standardna greška; St.Dev.- standardna devijacija; Min.-minimum; Maks.- Maksimum; Q – 90 procentni kvantil; g.d. – granica detekcije

Srednja vrednost masenih koncentracija PM₁₀ za ceo period i oba mesta uzorkovanja, od 70,1 $\mu\text{g m}^{-3}$, premašuje vrednost od 40 $\mu\text{g m}^{-3}$ propisanu EU direktivom (EC, 2008). Analiza srednjih godišnjih vrednosti PM₁₀ masenih koncentracija po godinama je pokazala postepeni porast koncentracija počevši od 63,3 $\mu\text{g m}^{-3}$ (2003. god.) do 88,6 $\mu\text{g m}^{-3}$ (2006. god.).

Srednja vrednost masene koncentracije PM₁₀ na lokaciji VF (84 µg m⁻³) je veća u odnosu na srednju koncentraciju na Rektoratu (45 µg m⁻³) što je posledica velikog uticaja emisije iz saobraćaja (karakteristično za to mesto uzorkovanja) koji predstavlja jedan od najvažnijih izvora čestičnog materijala. Treba napomenuti da je veći broj uzoraka (oko 70%) uzet tokom zimskog perioda kada su obično i veće masene koncentracije čestica.

Sagorevanje fosilnih goriva je osnovni antropogeni izvor za Be, Co, Hg, Mo, Ni, Sb, Se, Sn i V (Pacyna i Pacyna, 2001). Veći procenat As, Cr, Cu, Mn i Zn se emituje iz industrijskih procesa (metalurgija) dok izduvni gasovi, nastali sagorevanjem goriva, sadrže različite količine Pb, Cu, Zn i Ni. Rezultati koji se odnose na koncentracije metala u PM₁₀ pokazuju da je Al najviše zastupljen (3896 ng m⁻³). Visoko su zastupljene koncentracije Fe (1408 ng m⁻³), kao i Zn (1221 ng m⁻³). Ovako visoka koncentracija Zn ukazuje na značajan doprinos antropogenih izvora emisije, jer je Zn pouzdan indikator emisije iz saobraćaja nastale sagorevanjem bezolovnog goriva (Monaci *et al.*, 2000). Relativno visoka koncentracija je izmerena i za Cu (85 ng m⁻³) koga karakteriše visoka toksičnost. Ovaj element je povezan sa industrijskom aktivnošću, ali u urbanim sredinama glavni izvor emisije može biti i saobraćaj. Vanadijum je povezan sa industrijskim procesima vezanim za sagorevanje nafte i derivata. Nikl uglavnom potiče iz izvora koji koriste fosilna goriva. Takođe, kako se koristi kao dodatak u gorivu, može biti emitovan i iz izduvnih gasova iz saobraćaja, a poznato je i njegovo geološko poreklo (Ecological Bulletin, 2008). Srednja koncentracija Ni (22,6 ng m⁻³) premašuje odgovarajuću graničnu vrednost od 20 ng m⁻³ propisanu standardom Evropske komisije (EC, 2003). Prisustvo Mn je takođe posledica industrijskih procesa, ali takođe može biti emitovan kao posledica abrazije kočionih diskova u automobilima. Srednje koncentracije Pb, Cd, V i Mn u PM₁₀ ne premašuju vrednosti propisane postojećim direktivama i propisima.

U tabeli 4.5.1.2 su prikazane srednje vrednosti koncentracija PM₁₀ i elemenata izmerene u različitim gradovima. Takođe, naveden je i vremenski period na koji se izvršena merenja odnose. Iz tabele se može uočiti da su izmerene srednje masene koncentracije PM₁₀ u Beogradu veće od vrednosti izmerenih u drugim gradovima, osim u Atini, Solunu i Rio de Janeiro-u. Poredeći prikazane vrednosti može se konstatovati da se koncentracije Pb, Mn, Fe i Cr nalaze u okviru izmerenih vrednosti za većinu drugih mesta. Koncentracije Cd i V su povećane u odnosu na većinu drugih gradova, dok su koncentracije Ni i Al najveće u Beogradu. Koncentracija Zn je značajno veća u odnosu na druge gradove, osim za Rio de Janeiro. Što se tiče Cu, Beograd

pored Barselone, Štokholma i Berna spada u gradove sa visokom koncentracijom, što je verovatno posledica i emisije iz lokalnih izvora (Rajšić *et al.*, 2008).

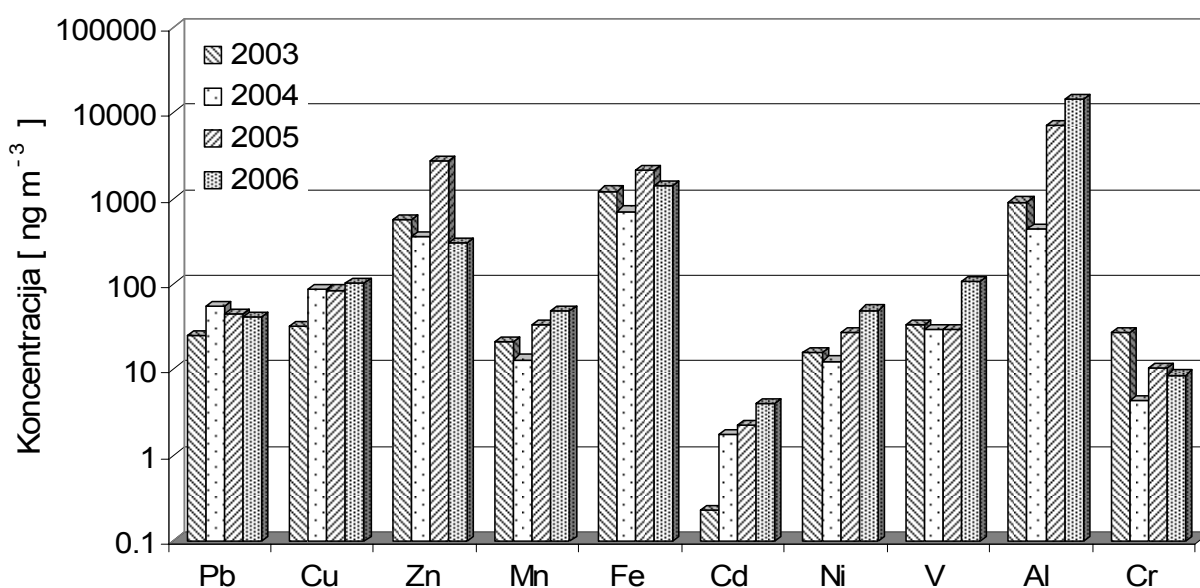
Tabela 4.5.1.2 Srednje masene koncentracije PM_{10} (μgm^{-3}) i elemenata (ngm^{-3}) u različitim gradovima

Mesto	Period	PM_{10}	Cd	Cu	Ni	Pb	Cr	V	Mn	Al	Fe	Zn
Beograd	2003-2006	70,1	1,86	85,1	22,6	47,7	9,8	38,3	24,5	3896	1408	1221
¹ Barcelona	1999-2000	49,8		74	7,0	149	6,0	13	24	1220	890	250
² Edinburgh	1999-2000	14,2	0,34	4,9	3,43	14,1	1,6	1,14	2,94			13,3
³ Stockholm	2003-2004	36	0,31	76	3,9	15	3,7	3,3	18	548	1800	43
⁴ Vienna	1999-2000		0,44	11,1	1,6	22	0,78		6,7		175	33
⁵ Zaragoza	2001-2002	42,9		22,8	0,83	18,7	7,7	6,6	24,7	2690	666	212
⁶ Llodio	1999/2006	32	1,2	33	33	103	25	8	87			420
⁷ Rome	1999/2001		0,4		7,6	30,3	3,7		13,6		769	
⁸ Frankfurt	2001-2002	32,6	0,2	12,4	2,6	11,6	3,8	3,2	9,7			105,6
⁹ Barcelona	2003-2006		0,5	80	6	26	6	12	20			103
¹⁰ Palermo	2005	36		49	5,5	18	6,5	20	12	733	496	48
¹¹ Bern	1998-1999			74	3	49			25		2048	
¹² Madrid	1999-2000			112	4	118	9	4	22			93
¹³ Thesaloniki	1997-1998	92		71	9,2	78	11	42	24		2506	188
¹⁴ Athens	2001-2002	73,8	2,6	51,5	11	46,6	13,1	9,5	19,1			
¹⁵ Rio de Janeiro	2004-2005	169	0,4	22	2,1	15,9	2,4		16	1490	775	2124

¹ Querol *et al.* (2001), ² Heal *et al.* (2005), ³ Furlong *et al.* (2007), ⁴ Puxbaum (2004), ⁵ Lopez (2005), ⁶ Querol *et al.* (2008),

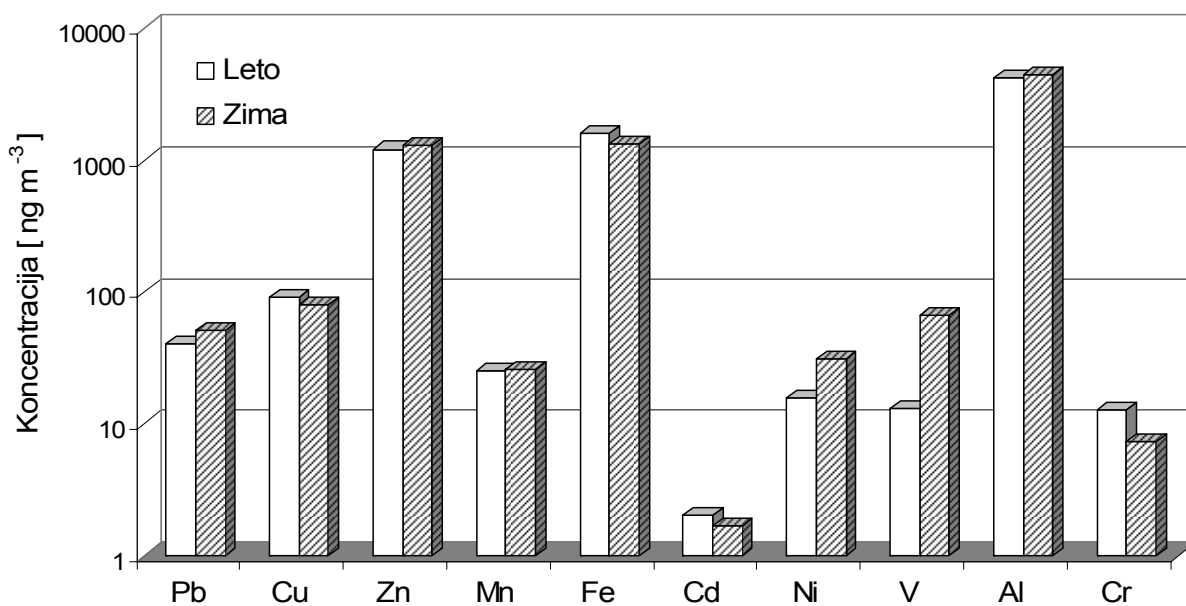
⁷ Ziemachi *et al.* (2003), ⁸ Zereini *et al.* (2005), ⁹ Perez *et al.* (2008), ¹⁰ Dongarra (2007), ¹¹ Hueglin *et al.* (2005), ¹² Salvador *et al.* (2004), ¹³ Voutsas *et al.* (2002), Manalis *et al.* (2005), ¹⁵ Toledo *et al.* (2008)

Na slici 4.5.1.1 su prikazane srednje koncentracije metala u PM_{10} za svaku godinu u kojoj je vršeno uzorkovanje. Može se primetiti konstantno povećavanje vrednosti koncentracija za Cd i Cu. Trend povećanja koncentracija imaju i Ni, V i Al, dok jedino Cr pokazuje trend smanjenja koncentracija.



Slika 4.5.1.1 Srednje godišnje koncentracije elemenata (ng m^{-3}) u PM_{10}

Vrednosti srednjih koncentracija elemenata za letnji i zimski period u PM_{10} su prikazane na slici 4.5.1.2. Značajno veće koncentracije u zimskom periodu su izmerene za Ni i V. Nešto veće koncentracije, ali ne značajno, u zimskom periodu su dobijene i za Pb, Zn, i Al. Jedino su tokom leta izmerene veće koncentracije za Cd i Cr.



Slika 4.5.1.2 Izmerene koncentracije elemenata u PM_{10} u toku zimskog i letnjeg perioda

U periodu od juna 2003. do decembra 2006. godine je uzorkovano ukupno 159 PM_{2.5} uzoraka na dva mesta u urbanom delu Beograda i određene su masene koncentracije, kao i koncentracije elemenata Al, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd i Pb u njima. U tabeli 4.5.1.3 su prikazane srednje masene koncentracije PM_{2.5} i odgovarajuće koncentracije elemenata u njima. Srednja masena koncentracija PM_{2.5} (60,7 µg m⁻³) je značajno veća od izmerenih u drugim gradovima, ali treba imati u vidu da su i PM_{2.5} uzorci većinom uzorkovani u zimskom periodu (oko 80%) i najviše na mestu Veterinarskog fakulteta (129 uzoraka).

Analiza koncentracija (ng m⁻³) za oba mesta uzorkovanja u Beogradu je pokazala da je Fe najzastupljeniji metal (1627), a slede Al (901), Zn (943,6), Cu (44,7), Mn (18,3), Pb (43,7), V (71,4), Ni (29,2), Cr (4,4) i Cd (1,5).

Visoka vrednost koncentracije Cu od 20,8 ng m⁻³ u PM_{2.5} se može pripisati industrijskim aktivnostima i saobraćaju (dizel motori i habanje kočnica). Kao i u slučaju PM₁₀ čestica, najveće koncentracije Cu su dobijene na Rektoratu što ukazuje na dodatnu emisiju iz lokalnih izvora. Srednja koncentracija Ni od 29,2 ng m⁻³ u PM_{2.5} frakciji je veća od ciljne vrednosti od 20 ng m⁻³ za PM₁₀ (EC, 2004). Srednje vrednosti Pb, Cd, V i Mn koncentracija ne premašuju važeće preporučene godišnje vrednosti (WHO, 2002).

Tabela 4.5.1.3 Srednje masene koncentracije PM_{2.5} (µgm⁻³) i elemenata (ngm⁻³) u različitim gradovima

Mesto	Period	PM _{2.5}	Pb	Cu	Zn	Mn	Cd	Ni	V	Cr
Beograd	2003 - 2006	60,7	43,7	44,7	943,6	18,3	1,5	29,2	71,4	4,4
¹ Barselona	2003 - 2006		19	43	69	10	0,4	4	9	3
² Hong Kong	2003	49	80	33	310	19		6,4	15	1,2
³ Rim	1999-2001		23,8			6,4	0,4	4,6		1,6
⁵ Amsterdam	1998-1999	16,8		2,49	18,1	3,03		1,77	4,13	
⁵ Helsinki	1998-1999	10,6	9,79	1,64	16,8	3,42		2,90	6,56	
⁵ Erfurt	1998-1999	16,3	11,2	2,49	39,9				2,38	
⁶ Gipuzkoa	2006-2007	12,8-28,9	43,1-154,5	8,2-45,5	74,1-370	18,9-89,8	0,4-0,8	2,3-7,1		4,1-19
⁷ Venecija	2004	21,5	10	3	31	2,6	3	3	5,1	
⁸ Budimpesta	1999	28	16	8,7	54	5		1,2	2	<2

¹Perez *et al.* (2008), ²Cheng *et al.* (2010), ³Ziemachi *et al.* (2003), ⁵Vallius *et al.* (2005), ⁶Lertxundi *et al.* (2010), ⁷Gambaro *et al.* (2007), ⁸Salma *et al.* (2002)

U tabeli 4.5.1.3 su prikazani i rezultati merenja vršenih u industrijskim i urbanim sredinama nekih drugih gradova. Očigledne su znatno veće koncentracije Ni i V u Beogradu u odnosu na druge gradove. Povećana je i koncentracija za Zn, Cu i Cd u odnosu na većinu drugih gradova.

Ovako visoke vrednosti masenih koncentracija $PM_{2.5}$ i elemenata ne pokazuju realnu sliku na godišnjem nivou imajući u vidu da je uzorkovanje $PM_{2.5}$ vršeno uglavnom u zimskom periodu. Izvršena je i analiza sezonske zavisnosti koncentracija elemenata u PM_{10} i $PM_{2.5}$. Rezultati su pokazali da su zimi, kada grejanje postaje značajan izvor čestica u vazduhu, povećane i koncentracije svih metala koji su vezani za procese sagorevanja goriva u toplanama i individualnim ložištima. Izuzetak su Cu, Cr i Cd, što ukazuje na dominaciju nekih lokalnih industrijskih izvora u toku letnjeg perioda.

4.5.2 Spektralna analiza – vikend efekat

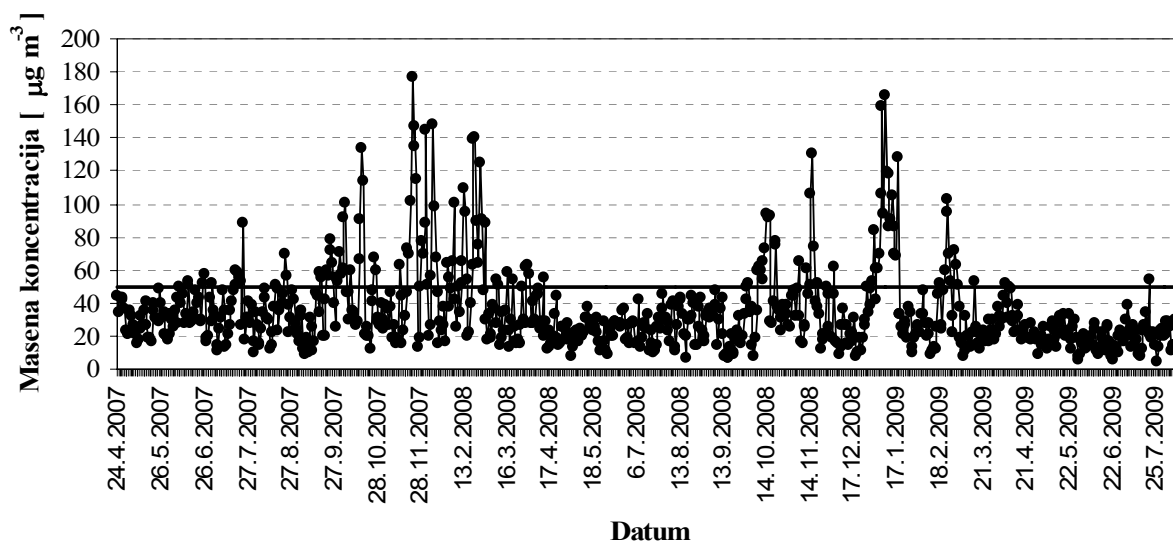
Spektralna analiza ima široku primenu u meteorologiji, ali je ova metoda uspešno korišćena i za ispitivanje postojanja nedeljnih (sedmičnih) promena u masenim koncentracijama aerosola (Hies *et al.*, 2000; Marr i Harley, 2002). U mnogim zemljama su primećene sedmične promene u koncentracijama atmosferskih aerosola u urbanim oblastima što se povezuje sa antropogenim uticajem (Gong *et al.*, 2007; Jin *et al.*, 2005). Iako nije potpuno razjašnjena povezanost u promenama atmosferskih parametara i koncentracije aerosola, mnoge studije su pokazale postojanje značajne razlike u temperaturama, padavinama i oblačnosti tokom radnih dana i vikenda. Jedna od pretpostavki jeste da akumulacija aerosola u vazduhu tokom radnih dana usled radijativnog zagrevanja, inicira dodatno kretanje vazduha što ima za posledicu razblaženje koncentracije aerosola usled dinamičkog mešanja vazduha. Tako dolazi do tzv. vikend efekta, odnosno pojave smanjenja koncentracija aerosola za vreme vikenda u odnosu na radne dane. U cilju identifikacije postojanja vikend efekta u Beogradu je izvršena analiza baze podataka srednjih dnevnih masenih koncentracija PM₁₀ preuzete od strane Gradskog zavoda za javno zdravlje, Beograd. Analizirana je vremenska serija PM₁₀ za dva merna mesta u Beogradu koja se nalaze u ulicama Omladinskih brigada i Bulevaru Despota Stefana za period od 2007 - 2009. godine. Na slici 4.5.2.1 su prikazane izmerene vrednosti PM₁₀ gde je sa horizontalnom linijom naznačena granična vrednost srednjih dnevnih koncentracija od 50 µg m⁻³. Uporedo je za ista merna mesta analizirana i odgovarajuća baza podataka za gasove SO₂, NO_x i CO (Marković *et al.*, 2008).

Diskretna Furijeova transformacija, X , je računata za vremenske serije masenih koncentracija PM₁₀ i gasova SO₂, NO_x i CO koristeći algoritam brze Furijeove transformacije (FFT). Periodogram za konačnu vremensku seriju podataka je računat kao

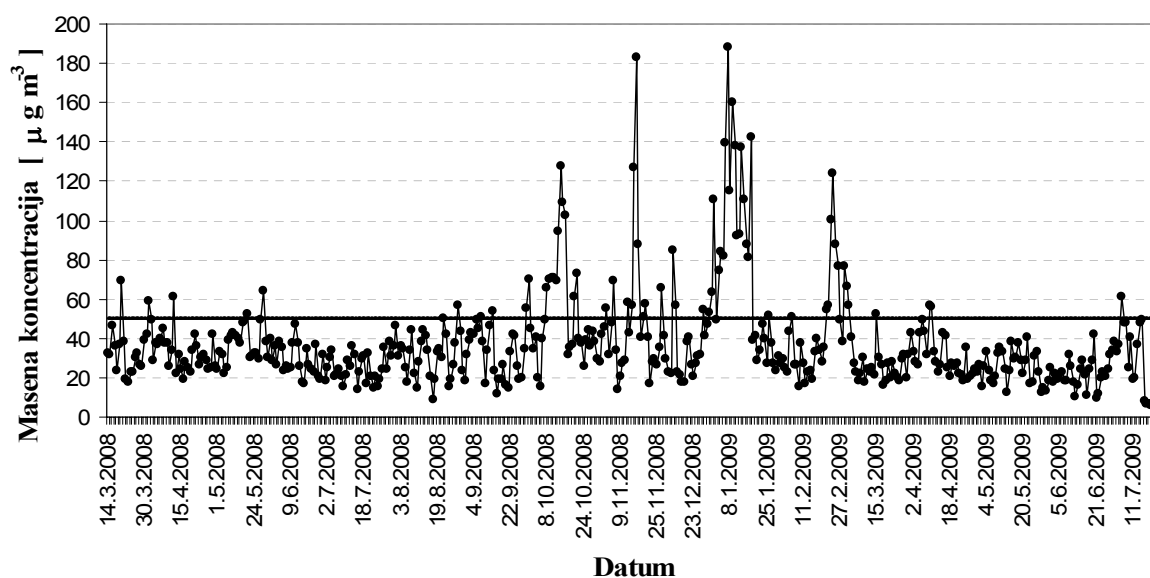
$$\Phi(\nu_k) = |X(k)|^2 = \left| \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{t=0}^{N-1} x_t e^{(-2\pi i \nu_k t)} \right|^2 \quad (4.5.2.1)$$

gde je $k=0,1,\dots,(N-1)$, N broj uzoraka, x_t amplituda segmenta vremenske serije, $\nu_k = k/N$. Periodogram ukazuje na jačinu signala u funkciji od frekvencije, a čitav spektar u opsegu svih frekvencija odgovara ukupnoj varijansi podataka odgovarajuće vremenske serije. Kako su u fokusu ispitivanja vremenske promene merenih veličina u opsegu od jednog dana do dve nedelje, korisno je odrediti spektar gustine snage za veći broj sukcesivnih preklapajućih

segmenata podataka određene vremenske serije i zatim izvršiti osrednjavanje. U tom cilju serije merenih podataka su podeljene na po 42 uzastopna dana (6 nedelja) i izvršena je Furijeova analiza svakog segmenta pojedinačno, a zatim je izvršeno osrednjavanje signala po frekvencijama. Za slučaj kada je $N = 42$, za $k = 6$ frekvencija je približno $\nu_6 = 0,14 \text{ dan}^{-1}$ što odgovara vremenskom periodu od sedam dana.



a)



b)

Slika 4.5.2.1 Vremenska serija PM_{10} za merna mesta a) Omladinskih brigada i
b) Bulevar Despota Stefana

Svaki spektar $\Phi(v_k)$ sadrži fon $\Phi_0(v_k)$ koji je u ovoj analizi određen korigovanjem spektralne gustine snage na crveni šum (Gilman *et al.*, 1963). Gustina snage za crveni šum je računata za svaku seriju podataka prema jednačini

$$P(k, \rho, M) = \frac{1 - \rho^2}{1 - 2\rho \cos \frac{k\pi}{M} + \rho^2} \quad (4.5.2.2)$$

gde je ρ autokorelacioni koeficijent, a $k = 0, 1, 2, \dots, M$ frekvencija. Autokorelacioni koeficijent je računat kao srednja vrednost autokorelacionog koeficijenta za jedan korak i kvadratnog korena koeficijenta za dva koraka kašnjenja. Ovakva korekcija je neophodna, jer je poznato da većina geofizičkih i atmosferskih merenja, u vidu vremenske serije, imaju tendenciju povećanja spektralne gustine na nižim frekvencijama. Značajnost pojedinih spektralnih pikova u periodogramu se obično procenjuje poređenjem $\Phi(v_k)$ sa $\Phi_0(v_k)$ gde je nulta hipoteza pretpostavka o postojanju neperiodične vremenske serije podataka. Iz tog razloga za identifikaciju značajnih pikova u konačnom periodogramu je i korišćen odnos $\overline{\Phi(v_k)/\Phi_0(v_k)}$ gde nadvučena linija označava osrednjene vrednosti za sve ispitivane segmente.

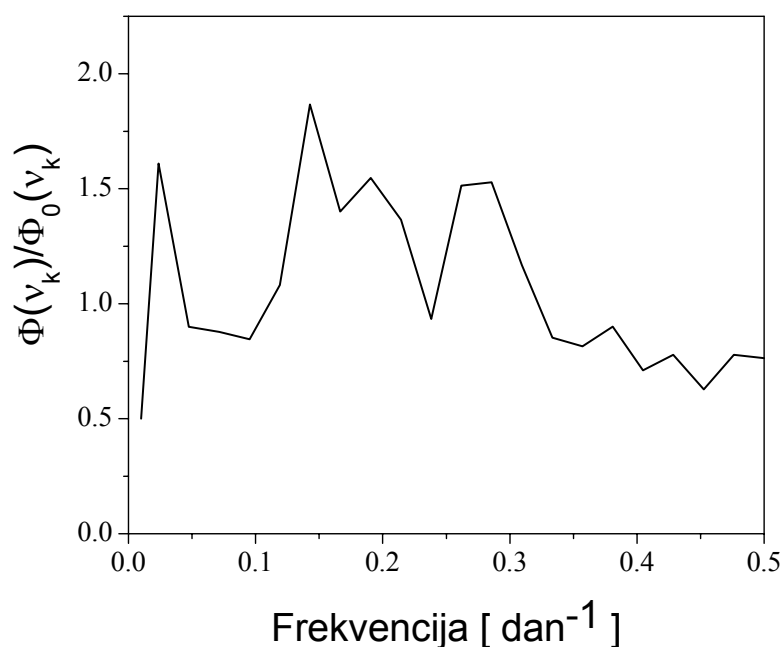
U cilju identifikovanja postojanja vikend efekta, tj. postojanje razlike u emisiji polutanata tokom radnih dana i vikenda, potrebno je ispitati postojanje spektralnog pika sa frekvencijom koja odgovara periodu od 7 dana. Međutim, vremenska serija merenja atmosferskih polutanata neizbežno uključuje postojanje “atmosferskog šuma”, kao posledica promene vremenskih uslova. Takav šum se javlja u periodu od nekoliko dana do 14 dana (Jin *et al.*, 2005) što dakle, obuhvata i period od 7 dana koji je predmet istraživanja. Takođe, i sam sedmodnevni period može da fluktuiru 1 ili 2 dana pre ili posle kontaminacije nastale usled direktne emisije polutanata ili procesa njihovog formiranja u atmosferi. U cilju eliminisanja uticaja atmosferskog šuma, definiše se normalizovana varijansa Λ kao odnos varijanse za period 6-8 dana i varijanse za period 2-14 dana odnosno

$$\Lambda = \frac{\sum_{k=5}^7 \overline{\Phi(v_k)/\Phi_0(v_k)}}{\sum_{k=3}^{21} \overline{\Phi(v_k)/\Phi_0(v_k)}} \quad (4.5.2.3)$$

gde vrednosti za $k = 3, 5, 7, 21$ odgovaraju frekvencijama $0,07; 0,12; 0,17$ i $0,5 \text{ dan}^{-1}$ (14, 8, 6 i 2 dana respektivno). Ovako definisana varijansa bi trebalo da bude direktno proporcionalna spektralnom piku koji je posledica antropogenih aktivnosti, a obrnuto proporcionalna

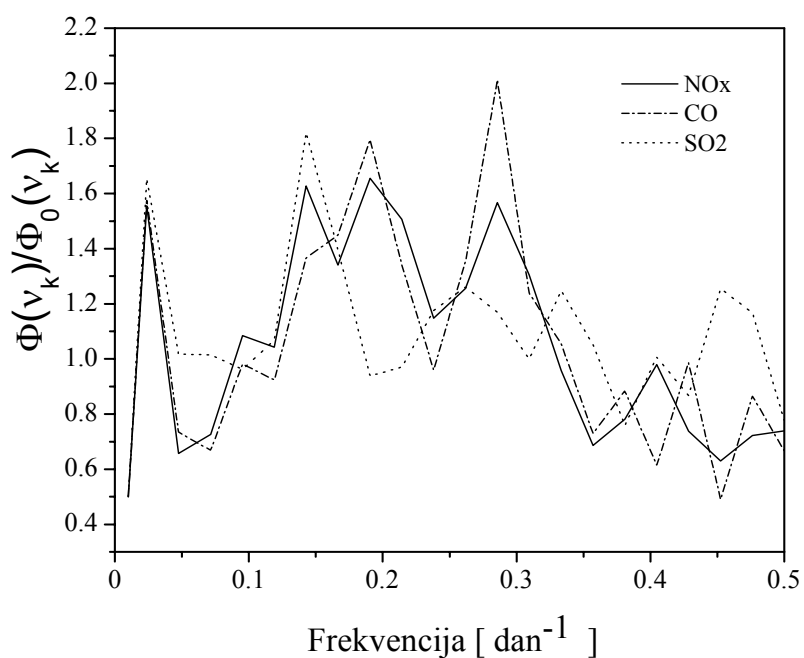
atmosferskom šumu. Veće vrednosti za Λ se očekuju u onoj oblasti gde antropogeni uticaj na koncentracije atmosferskih aerosola ima značajniju ulogu u odnosu na prirodne vremenske promene.

Na slici 4.5.2.2 je prikazan periodogram normiran na crveni šum za PM_{10} i osrednjen za oba merna mesta. Evidentno je postojanje maksimuma koji odgovara frekvenciji $0,14 \text{ dan}^{-1}$ (odnosno periodu od 7 dana), ali i uočavaju se pikovi koji odgovaraju približnim periodima od 3, 5 i 40 dana. Postojanje izraženog maksimuma koji odgovara periodu od 7 dana uočava se i za gasove NO_x , CO i SO_2 (slika 4.5.2.3).



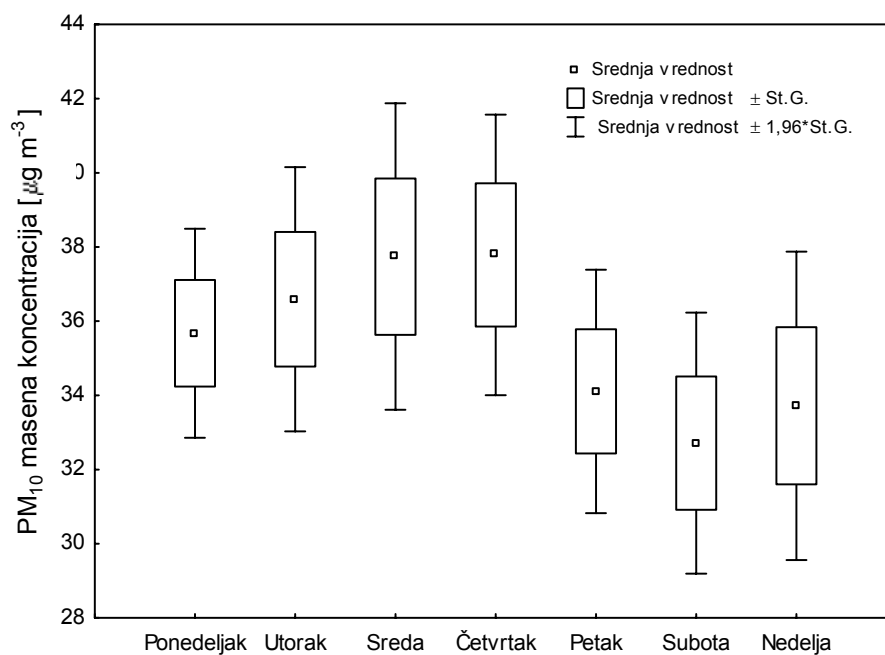
Slika 4.5.2.2 Periodogram normiran na crveni šum za PM_{10} osrednjen za oba merna mesta

Vrednost PM_{10} normalizovane varijanse za merno mesto Omladinskih brigada iznosi 1,4 i za merno mesto Bulevar Despota Stefana 1,3. Ove činjenice ukazuje na dominantniji antropogeni uticaj na izmerene koncentracije u odnosu na atmosferski šum. Sama spektralna analiza ukazuje na intenzitet ponavljanja signala sa određenom frekvencijom, a da bi se potvrdio vikend efekat potrebno je dodatno analizirati ponašanje izmerenih koncentracija po danima u nedelji.



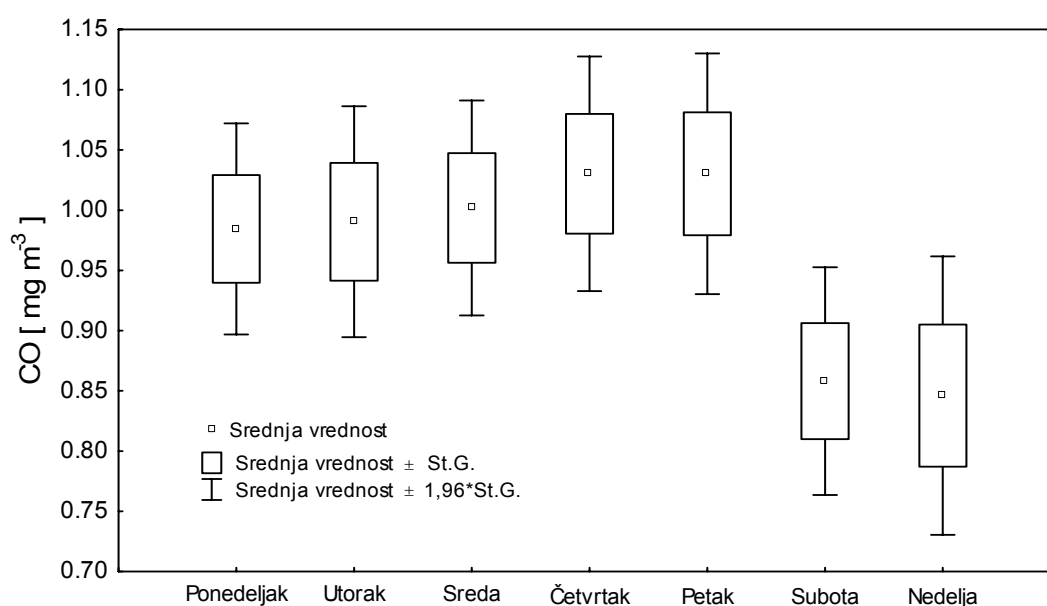
Slika 4.5.2.3 Periodogram za NO_x , CO i SO_2 normiran na crveni šum i osrednjen za oba merna mesta

Na slici 4.5.2.4 su prikazane srednje masene koncentracije PM_{10} za oba merna mesta po danima u nedelji.

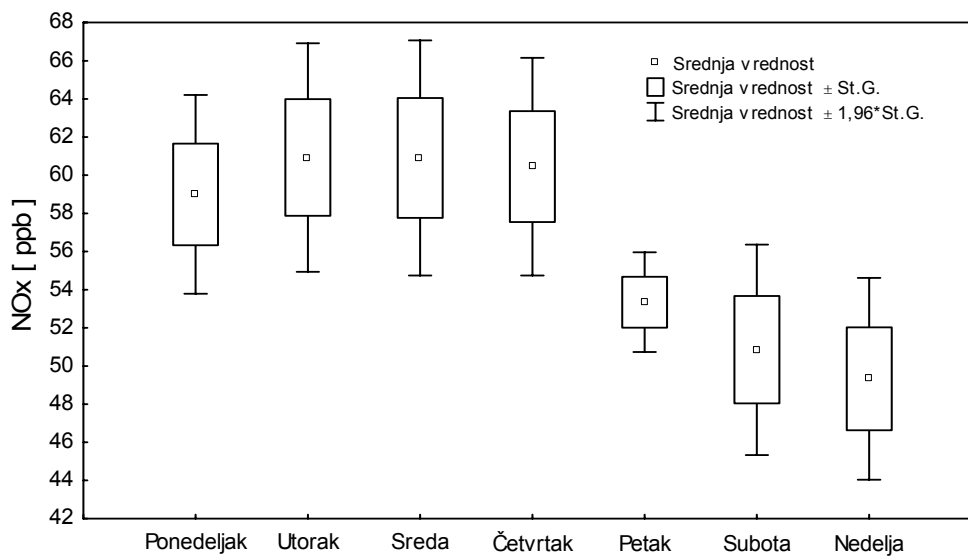
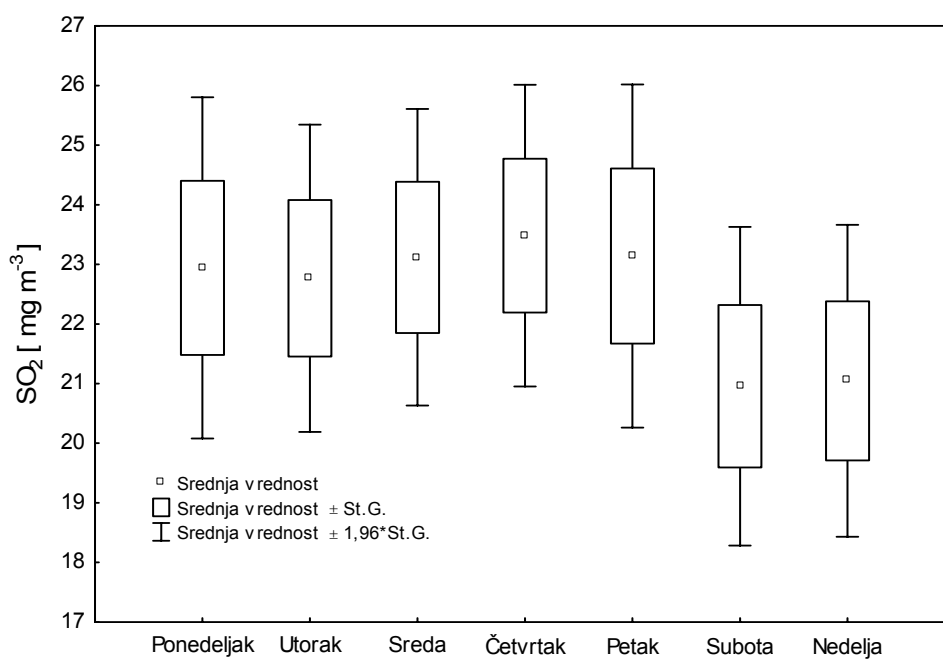


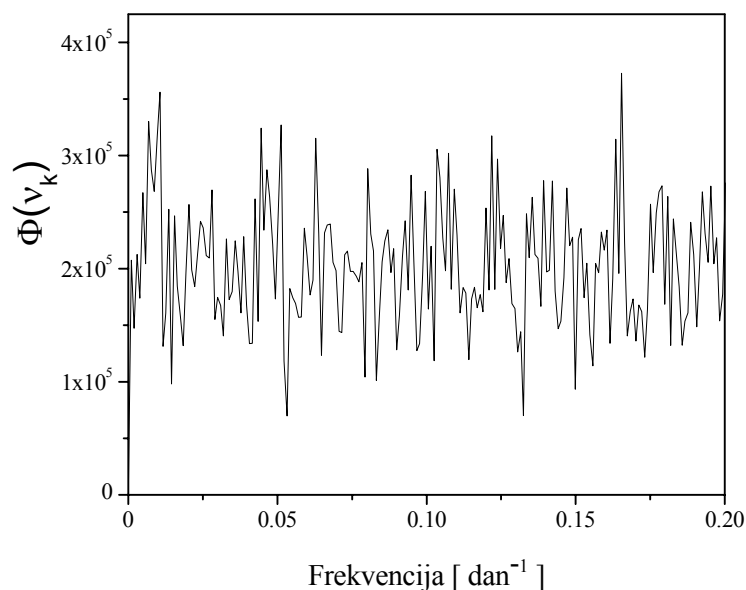
Slika 4.5.2.4 Srednje vrednosti masenih koncentracija PM_{10} za dane u nedelji

Očigledan je porast srednjih koncentracija tokom radnih dana, sa maksimalnom vrednošću u četvrtak, a zatim opadanje i manje vrednosti za dane vikenda. Ovakav rezultat ukazuje na jasno postojanje razlike u koncentracijama PM_{10} tokom radnih dana i za vreme vikenda, što zajedno sa rezultatima Furijeove analize identifikuje periodičan antropogeni doprinos. Kako je saobraćaj jedan od dominantnih antropogenih izvora emisije, slična analiza je sprovedana i za odgovarajuću bazu podataka za gasove CO, NO_x i SO₂ kao indikatore emisije. Na slikama 4.5.2.5-4.5.2.7 su prikazane srednje koncentracije gasova po danima u nedelji. Slično kao i za PM_{10} , uočava se očigledno smanjenje koncentracija za sve gasove tokom vikenda.



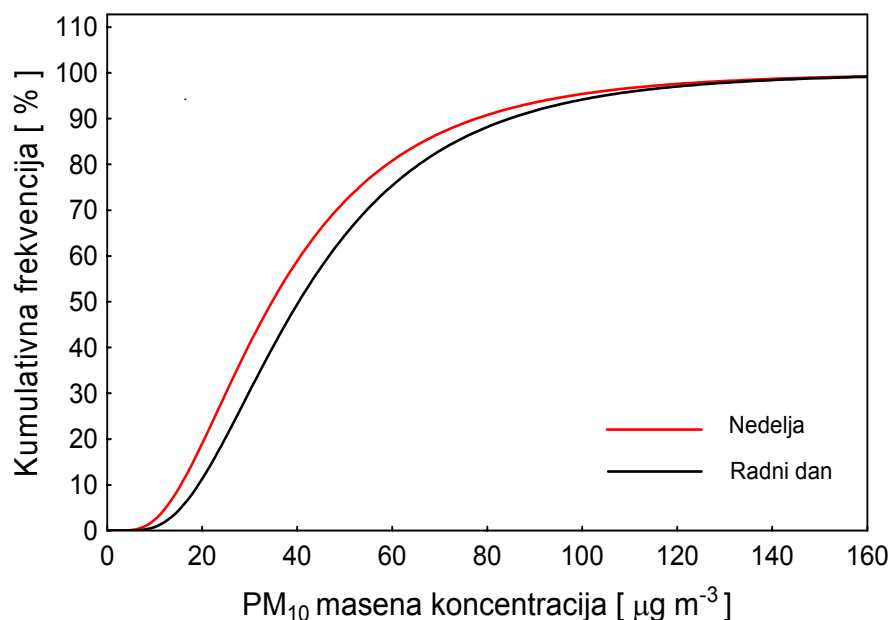
Slika 4.5.2.5 Srednje vrednosti masenih koncentracija CO za dane u nedelji

Slika 4.5.2.6 Srednje vrednosti koncentracija NO_x za dane u nedeljiSlika 4.5.2.7 Srednje vrednosti masenih koncentracija SO₂ za dane u nedelji



Slika 4.5.2.8 Periodogram padavina za period 2007 - 2009. godine

Za period 2007-2009. godine je urađena i spektralna analiza srednjih dnevnih padavina. Rezultat je prikazan na slici 4.5.2.8 gde se može videti spektar sa više izraženih pikova od kojih neki odgovaraju i periodu od oko 7 dana. Ipak, na osnovu prethodnog ne može se sa sigurnošću utvrditi bitna povezanost koncentracija aerosola sa padavinama.



Slika 4.5.2.9 Lognormalne kumulativne raspodele za nedelju i radne dane koje se odnose na PM_{10} podatke izmerene na mestu Bulevar Despota Stefana

Kako se u velikom broju radova pokazalo, lognormalna, Vejbulova i gama funkcije raspodele u većini slučajeva dobro reprezentuju merene PM_{10} masene koncentracije (Mijić *et al.*, 2009; Mijić, 2006). Testiranje koja od ovih raspodela najviše odgovara merenim podacima je vršeno neparametarskim testom Kolmogorov-Smirnov (K-S). Test statistika u slučaju K-S je data sa (Jevremović i Mališić, 2002)

$$D = \max |f_n(x) - F(x)| \quad (4.5.2.4)$$

gde su $f_n(x)$ i $F(x)$ empirijska i teorijska funkcija raspodele. Manja vrednost test statistike D ukazuje da teorijska funkcija raspodele koja se testira više odgovara eksperimentalnom uzorku. Lognormalna raspodela najbolje fituje izmerene vrednosti za PM_{10} na nivou poverenja od 95%.

Od primarnih izvora emisije saobraćaj ima dominantan doprinos na nivo atmosferskih aerosola u vazduhu većine velikih gradova pa tako i u Beogradu. Kako saobraćaj i druge ljudske aktivnosti imaju periodičan karakter sa izraženim promenama za vreme vikenda, očekuje se da tokom vikenda, kada su smanjene ljudske aktivnosti, dolazi do smanjenja i masenih koncentracija aerosola u vazduhu.

Međutim, u poslednjih nekoliko godina mnoge poslovne aktivnosti se odvijaju i subotom, slično kao i svakim drugim radnim danom tokom nedelje što može da ima direktan uticaj na nivo koncentracije aerosola. Na slici 4.5.2.9 je prikazana karakteristična kumulativna lognormalna raspodela masenih koncentracija PM_{10} za radne dane (ponedeljak – petak) i za nedelju. Sa slike se jasno uočava da se sve koncentracije PM_{10} značajno pre dostižu tokom radnih dana nego nedeljom.

4.5.3 Koncentracije elemenata u ukupnoj atmosferskoj depoziciji

U periodu od juna 2002. do decembra 2006. godine je sakupljeno ukupno 140 mesečnih uzoraka atmosferske depozicije na sva tri mesta uzorkovanja u urbanom delu Beograda: Rektorat, Veterinarski fakultet i Botanička bašta. Na osnovu izračunatog mesečnog fluksa ukupne atmosferske depozicije (UD) elemenata (Al, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd i Pb) određene su vrednosti flukseva atmosferske depozicije na sezonskom i godišnjem nivou.

Srednja dnevna atmosferska depozicija metala ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ dan}^{-1}$) za sva mesta uzorkovanja je pokazala da je Fe najzastupljeniji metal (1627), a slede Al (901), Zn (113,5), Cu (94,5), Mn (71,8), Pb (59,4), V (54,1), Ni (31,0), Cr (4,5) i Cd (0,6). Ovaj redosled elemenata je sličan već dobijenim za ukupnu depoziciju u drugim urbanim sredinama (Sandroni i Migon, 2002; Azimi *et al.*, 2004; Motelay-Massei *et al.*, 2005).

U tabeli 4.5.3.1 su dati osnovni statistički parametri za izvršena merenja tokom 2002 - 2006. godine posebno za sva tri mesta uzorkovanja. Kao posledica različitih uticaja, počevši od različite frekvencije i intenziteta saobraćaja, pa do postojanja specifičnih lokalnih izvora emisije, izmereni fluksevi metala u atmosferskoj depoziciji se razlikuju.

Tabela 4.5.3.1 Osnovni statistički parametri za elemente u UD po mestu uzorkovanja ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ dan}^{-1}$)

	Rektorat			Botanička bašta			Veterinarski fakultet		
	\bar{X}	Max	Min	\bar{X}	Max	Min	\bar{X}	Max	Min
Fe	776,2	1451,3	42,8	1292,1	3736,5	275,5	2753,4	6113,6	541,8
Cd	0,4	2,5	< g.d.	0,4	2,0	< g.d.	0,8	3,6	< g.d.
Pb	39,3	87,5	4,8	48,5	140,4	2,4	90,1	229,8	6,4
Cu	166,5	423,0	10,9	43,2	94,5	18,5	75,3	131,6	11,9
Ni	11,0	49,2	0,7	15,7	79,6	1,3	65,8	598,2	1,6
Zn	60,8	119,9	16,1	122,9	615,4	38,4	155,5	345,5	32,0
Cr	1,5	6,4	0,1	4,3	14,8	< g.d.	7,5	30,0	1,4
Mn	31,1	56,7	16,8	72,1	351,2	22,4	111,2	264,3	3,4
Al	494,7	1410,5	42,5	869,1	2051,0	106,9	1330,9	3722,9	477,5
V	25,7	107,2	0,4	30,7	191,0	0,8	105,3	340,7	20,0
As	3,7	75,2	0,2	4,4	43,9	0,5	20,4	154,8	1,2

\bar{X} – Srednja vrednost; Max – Maksimum; Min – Minimum; g.d. – granica detekcije

Analiza fluksa UD pokazuje da su vrednosti UD za sve metale osim Cu najveće na Veterinarskom fakultetu što je s obzirom na specifičnost mesta (najveća izloženost uticaju

saobraćaja, kao i blizina autoputa) i očekivan rezultat. Najveća vrednost za Cu je izmerena na Rektoratu što upućuje na postojanje nekog specifičnog lokalnog izvora.

Očigledno je postojanje velikih varijacija u mesečnim vrednostima fluksa ukupne depozicije svih elemenata čime se objašnjavaju i visoke vrednosti standardne devijacije depozicije. Ovo se može pripisati vremenskim uslovima (temperaturna inverzija, niske temperature i stagnacija vazdušnih masa) koji su jako uticali na disperziju i transport zagađujućih materija, kao i promenama u intenzitetu emisije.

Poređenje srednjeg godišnjeg fluksa analiziranih elemenata u UD za sva merna mesta zajedno sa odgovarajućim podacima za druge oblasti (urbane, suburbane i ruralne) je prikazano u tabeli 4.5.3.2.

Tabela 4.5.3.2 Srednji godišnji fluks ($\text{mg m}^{-2} \text{ god}^{-1}$) ukupne depozicije elemenata za različite oblasti

Mesto	Period	Fe	Al	Zn	Cu	Mn	Pb	V	Ni	Cr	Cd
Beograd	2002-2006	594	329	41,4	34,5	26,2	21,7	19,70	11,3	1,64	0,22
¹ Pariz	2001-2002			30	6,0		4,2		0,62		0,24
² Pearl River Delta, China	2001-2002	555		104	18,6	8,98	12,7	2,09	8,35	6,43	0,07
³ Massachusetts Bay	1992-1993	140	17,0	7,80	2,50	3,40	1,80		1,50	2,70	0,27
⁴ Lake Michigan	1993-1994			6,00	1,87	2,81	1,59	0,14	0,61	0,20	0,45
⁵ North Sea	1993-1994			6,50	1,24		3,52				
⁶ Mediterranean Coast	1988-1993		144		2,60	5,72	3,77		0,57		0,31
⁷ Northern France	2001-2002			15,6	3,90		2,20		1,50		0,05
⁸ Southern Scandinavia	2002-2005			6,9	1,0		1,0	0,5	0,3		0,05
⁹ North-East Spain	1995-1996			21,5	0,50	3,20	0,63	0,47			0,54
¹⁰ Varanasi, India	2003-2004			52,5	6,68		0,98				1,38
¹¹ French Riviera	1997-1998		141	41,2	1,28		1,20		1,10	0,62	0,06

¹Motelay-Massei *et al.* (2005); ²Wong *et al.* (2003); ³Golomb *et al.* (1997); ⁴Sweet *et al.* (1998); ⁵Injuk *et al.* (1998); ⁶Guieu *et al.* (1997); ⁷Azimi *et al.* (2004); ⁸Hovmand *et al.* (2008); ⁹Avila i Rodrigo (2004); ¹⁰Sharma *et al.* (2008); Sandroni i Migon (2002)

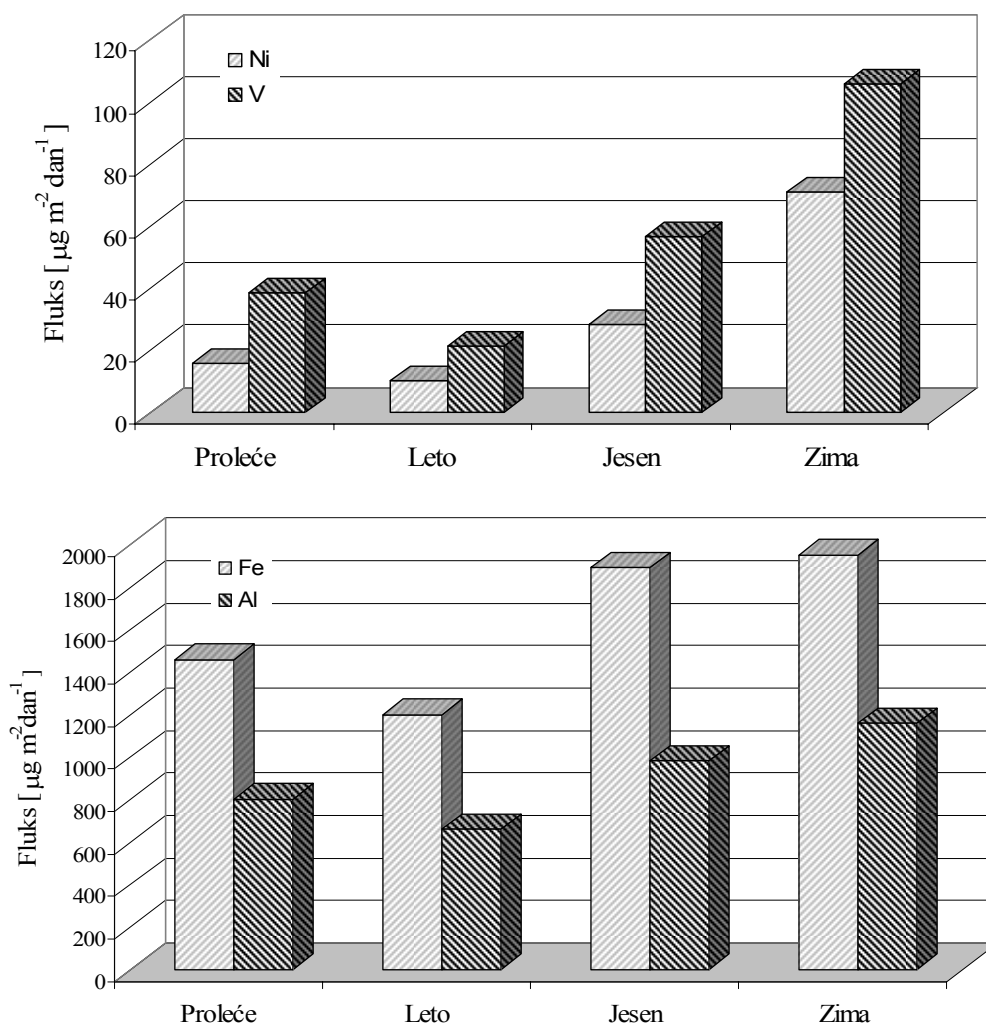
Godišnji fluks Cu, Ni, V, Mn i Pb premašuje vrednosti prikazane u drugim studijama. Izvori koji najviše doprinose koncentracijama ovih elemenata su saobraćaj, industrijske aktivnosti i sagorevanje nafte. Najverovatniji izvori Cu su čestice poreklom iz saobraćaja (abrazija kočnica, korozija metalnih delova automobila) i emisije iz industrijskih postrojenja, kao i postrojenja za spaljivanje otpada (Pacyna i Pacyna, 2001; Rajšić *et al.*, 2008). Povećane koncentracije Ni su posledica emisije iz procesa sagorevanja fosilnih goriva (Ni i V), kao i geološkog porekla, jer su već potvrđene povećane koncentracije Ni u uzorcima zemljišta u Beogradu (Ecological

Bulletin, 2008). Velike koncentracije Ni i V su izmerene i u PM uzorcima. Povećane koncentracije Ni i Cu su izmerene i u studiji u kojoj su se koristile mahovine kao bioindikatori zagađenja na istim mestima uzorkovanja (Aničić *et al.*, 2009). Osim dominantnih prirodnih izvora, Mn može biti emitovan i iz motornih vozila i industrije čelika (Furusjo *et al.*, 2007). Povećane koncentracije Pb su uglavnom posledica još uvek široko korišćenog olovnog benzina (NIS, 2006).

Međusobni odnos izmerenih flukseva metala u ukupnoj depoziciji je analiziran izračunavanjem Pirsonovih koeficijenata korelacije r . Najznačajnije korelacije, na nivou poverenja $p < 0,05$, su nađene između Al-Fe ($r = 0,78$), V-Ni ($r = 0,68$), Al-Ni ($r = 0,65$), Al-Mn ($r = 0,65$), Fe-V ($r = 0,63$), Al-V ($r = 0,61$), Fe-Mn ($r = 0,61$), Ni-Cd ($r = 0,58$), Cr-Mn ($r = 0,58$) i Zn-Fe ($r = 0,57$). Elementi, koji dominantno imaju prirodno poreklo Al, Fe i Mn su takođe korelisani i sa elementima koji imaju antropogeno poreklo i potiču iz saobraćaja i industrije (Furusjo *et al.*, 2007; Herngren *et al.*, 2006).

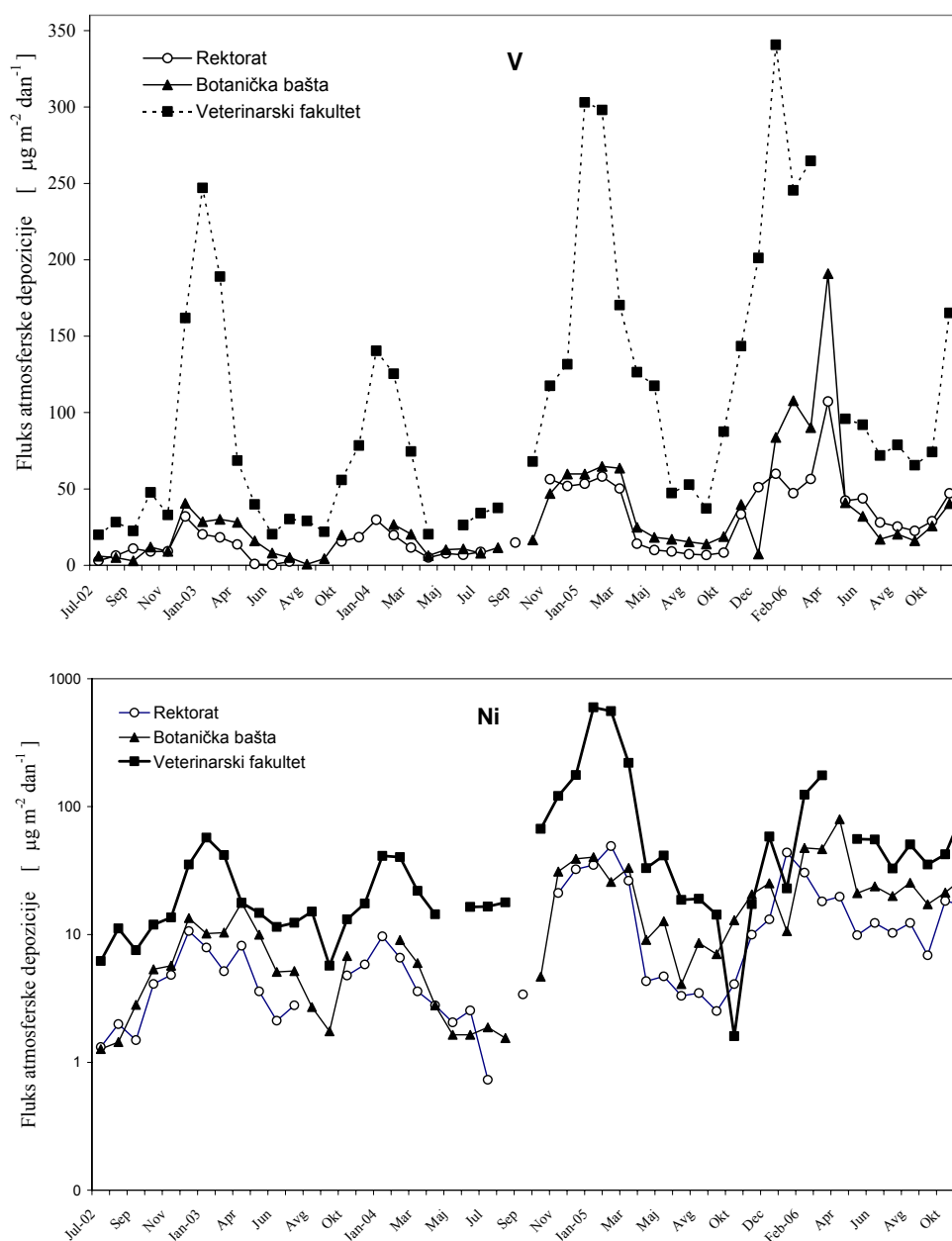
4.5.4 Sezonska zavisnost fluksa elemenata u ukupnoj atmosferskoj depoziciji

Analiza sezonske zavisnosti fluksa elemenata u ukupnoj atmosferskoj depoziciji je pokazala postojanje naglašenih razlika kod V i Ni, kao i manje naglašenih, ali ipak značajnih za Fe i Al. Na slici 4.5.4.1 su prikazane srednje vrednosti fluksa za ove elemente za sva tri merna mesta zajedno tokom četiri sezone. Fluks za V i Ni je pet i sedam puta veći tokom zimske sezone u odnosu na letnju sezonu. Ovo je direktna posledica sagorevanja fosilnih goriva u elektranama, toplanama za grejanje, kao i lokalnim grejnim jedinicama. Takođe, i povećanje fluksa za Fe i Al tokom zime je povezano sa grejnim jedinicama koje predstavljaju dodatni antropogeni izvor emisije za ove elemente, koji prevashodno imaju prirodno poreklo (Herngren *et al.*, 2006). Za ostale elemente sezonska zavisnost nije uočena, tj. nije značajno izražena.



Slika 4.5.4.1 Sezonska zavisnost fluksa za Fe, Al, Ni i V za sva tri mesta uzorkovanja

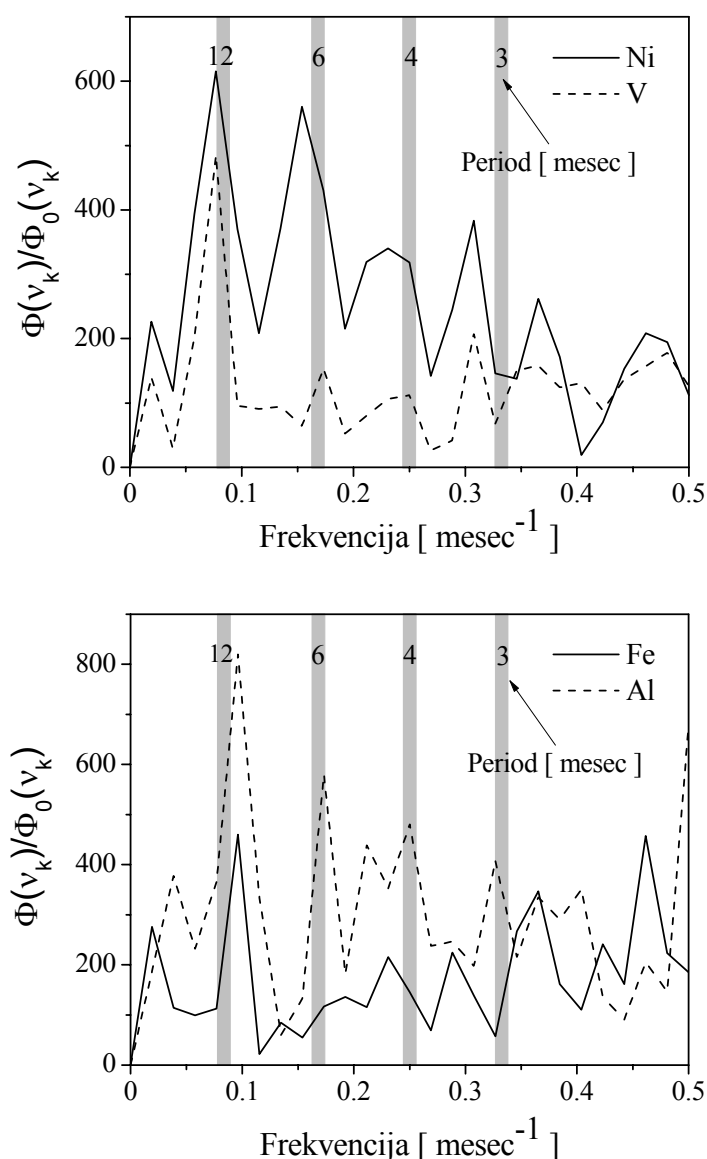
Na slici 4.5.4.2 je prikazana vremenska serija fluksa atmosferske depozicije za V i Ni izmerene na pojedinačnim mestima uzorkovanja. S obzirom na to da je utvrđeno postojanje značajne razlike u fluksu ovih elemenata za različite sezone u godini, za ispitivanje periodičnosti ove pojave je primenjena Furijeova spektralna analiza. Postojanje određene sezone periodičnosti odgovaralo bi postojanju spektralnog pika na frekvencijama koje odgovaraju periodu vremena od 3, 6 i 12 meseci.



Slika 4.5.4.2 Vremenska serija (jul 2002 – decembar 2006.) fluksa atmosferske depozicije za V i Ni

Na slici 4.5.4.3 je prikazan periodogram za V, Ni, Fe i Al dobijen osrednjavanjem periodograma za svako merno mesto posebno i normiranog na crveni šum. Sa slike se vidi postojanje zajedničkog spektralnog pika za Ni i V koji odgovara periodu od 13 meseci i od oko 3,4 meseca. Ostali izraženi pikovi odgovaraju frekvencijama od $0,15 \text{ mesec}^{-1}$ (odgovarajući vremenski period je 6,5 meseci), $0,23 \text{ mesec}^{-1}$ (period 4,3 meseci) i $0,36 \text{ mesec}^{-1}$ (period 2,8 meseci) za Ni i $0,17 \text{ mesec}^{-1}$ (period 5,9 meseci) za V. Periodogram za Al prikazuje značajne pikove na frekvencijama od $0,095 \text{ mesec}^{-1}$ (period 10,5 meseci), $0,17 \text{ mesec}^{-1}$ (period 5,9

meseci), $0,25 \text{ mesec}^{-1}$ (period 4 meseca) i $0,32 \text{ mesec}^{-1}$ (period 3,1 meseci). Kod Fe izraženi pikovi su na frekvencijama od $0,095 \text{ mesec}^{-1}$ (period 10,5 meseci), $0,23 \text{ mesec}^{-1}$ (period 4,3 meseci), $0,28 \text{ mesec}^{-1}$ (period 3,5 meseci) i $0,36 \text{ mesec}^{-1}$ (period 2,8 meseci). Dobijeni rezultati potvrđuju postojanje značajnih spektralnih pikova koji odgovaraju vremenskim periodima približno od oko 3, 6 i 12 meseci sa razumnim odstupanjima. Time se može zaključiti da za ove elemente postoji značajna sezonska zavisnost koja ima periodičan karakter.



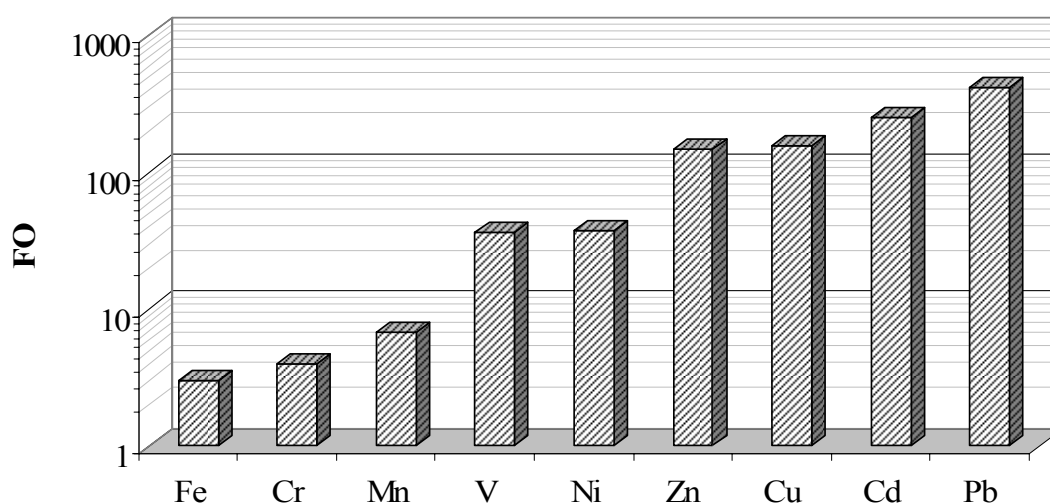
Slika 4.5.4.3 Srednji periodogram depozicije za Ni, V, Fe i Al normiran na crveni šum

4.5.5 Faktor obogaćenja

Višegodišnja ispitivanja hemijskog sastava morskih aerosola su pokazala da su u posmatranim aerosolima veće koncentracije olova i žive nego u morskoj vodi iz koje su ti aerosoli potekli. Takav fenomen se naziva obogaćenje, a kvantitativni parametar kojim se ova pojava opisuje za određeni element je faktor obogaćenja (FO) koji se računa kao

$$FO(X_i) = \frac{\left[X_i / X_{ref} \right]_{uzorak}}{\left[X_i / X_{ref} \right]_{ref}} \quad (4.5.5.1)$$

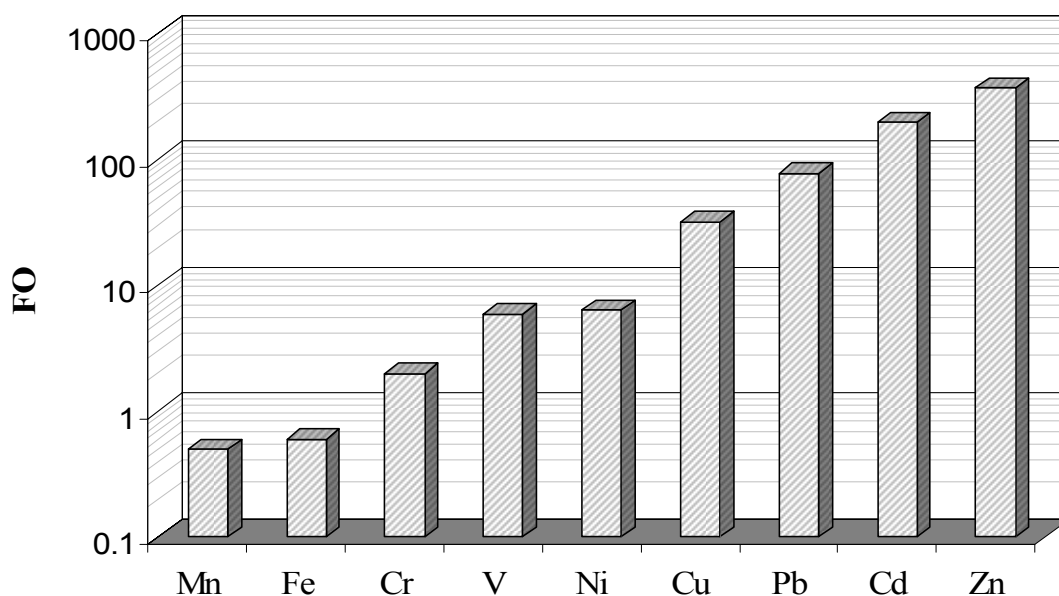
gde X_i predstavlja koncentraciju posmatranog hemijskog elementa, a X_{ref} koncentraciju odgovarajućeg referentnog elementa (na primer, za aerosole koji potiču sa Zemljine kore uzima se aluminijum, a za morske aerosole natrijum kao referentni element). Sastav kontinentalnih aerosola se takođe razlikuje od hemijskog sastava karakterističnog za površinu Zemljine kore. Faktor obogaćenja koji se odnosi na elemente kao što su Si, Al i Fe obično uzima vrednosti od oko 3, a ako se posmatraju manje zastupljeni elementi poput Cu, Zn i Ag, obogaćenje se može izraziti faktorom koji dostiže i nekoliko redova veličine. S obzirom na vrednost faktora obogaćenja obično se razlikuju tri grupe. U prvu grupu spadaju oni elementi čiji je faktor obogaćenja iznad 100 (veoma obogaćeni elementi), drugu grupu čine elementi čiji se faktor obogaćenja nalazi u intervalu između 10 i 100 (srednje obogaćeni), dok treću grupu, tzv. slabo obogaćenih, sačinjavaju elementi sa FO ispod 10 (Wang *et al.*, 2005).



Slika 4.5.5.1 Faktor obogaćenja elemenata u ukupnoj atmosferskoj depoziciji

Za procenu relativnog doprinosa izvora antropogenog porekla u odnosu na izvore prirodnog porekla izračunat je FO za sve analizirane elemente u ukupnoj depoziciji pri čemu su za srednje vrednosti koncentracija elemenata u Zemljinoj kori korišćeni podaci prikazani u radu Mason (1966). Faktori obogaćenja su računati za srednje vrednosti fluksa atmosferske depozicije elemenata za sve godine i sva tri mesta uzorkovanja zajedno sa Al kao referentnim elementom, a rezultati su prikazani na slici 4.5.5.1. Dobijene visoke vrednosti FO za Pb, Cd, Cu i Zn ukazuju na značajan doprinos antropogenih izvora, uglavnom saobraćaja i industrijskih aktivnosti (Sharma *et al.*, 2008). Nikl i V imaju srednji FO i uglavnom su antropogenog porekla, ali postoji i određeni doprinos resuspendovane prašine. Mangan, Cr i Fe imaju FO ispod 10, slabo su obogaćeni i dominantno su poreklom iz Zemljine površine.

Na slici 4.5.5.2 su prikazani FO za elemente izmerene u PM_{10} . Za elemente Zn, Cd, Pb i Cu dobijeni su FO veći od 30 što ukazuje na njihovo dominantno antropogeno poreklo, a što je u skladu i sa prethodno dobijenim rezultatima u ukupnoj depoziciji.



Slika 4.5.5.2 Faktor obogaćenja elemenata u PM_{10}

5

RECEPTORSKI MODELI

Jedan od najtežih zadataka u kontroli kvaliteta vazduha jeste uspostavljanje kvantitativne veze između izvora emisije zagađujućih materija i njihove koncentracije u vazduhu. Pod terminom izvor emisije se podrazumeva opštiji pojam koji se odnosi na tip izvora, a koji dopušta i mogućnost postojanja grupe realnih izvora na kratkom međusobnom rastojanju ili više izvora duž pravca pristizanja vazduha na mesto receptora. Identifikacija izvora emisije je prvi korak u procesu osmišljavanja strategije za kontrolu kvaliteta vazduha. Nakon identifikacije izvora emisije, karakterizacije njihovog sastava i nivoa emisije, strategija za kontrolu kvaliteta vazduha može uključiti i mogućnost revidiranja ili donošenja novih propisa i odgovarajućih standarda. Atmosfera je izuzetno kompleksan i reaktivan sistem, gde se istovremeno odigravaju mnogobrojni fizički i hemijski procesi. Merenja nam pružaju osnovne podatke o atmosferskim uslovima u određenom vremenskom periodu i lokaciji, dok matematički modeli obezbeđuju osnovni okvir za opisivanje pojedinačnih atmosferskih procesa. Osnovna pitanja koja se javljaju u studijama o ispitivanju kvaliteta vazduha u pojedinim oblastima jesu vezana za doprinose pojedinih izvora emisije na koncentracije zagađujućih materija, kao i pronalaženje strategije za smanjenje nivoa koncentracije ispod graničnih vrednosti predviđenih odgovarajućim standardima. Ova pitanja zahtevaju ispitivanje odnosa između emisionog fluksa polutanata i njihovih ambijentalnih koncentracija. Postoji nekoliko osnovnih tipova modela koji imaju za cilj da identifikuju i rekonstruišu uticaj različitih izvora emisije atmosferskih polutanata na mestu receptora. Najjednostavniji su modeli zasnovani na oceni merenih podataka i primeni osnovnih matematičkih tehnika kao što su posmatranje korelacije pravca vetra i merenih vrednosti koncentracija polutanata u cilju određivanja lokacije izvora emisije, korelacije PM i gasnih polutanata za posmatranje povezanosti određenih izvora emisije itd.

Disperzioni modeli koriste odgovarajuće podatke o emisiji polutanata i meteorološke parametre tako da omogućavaju predviđanje nivoa koncentracije zagađujućih materija na zadatom mestu i

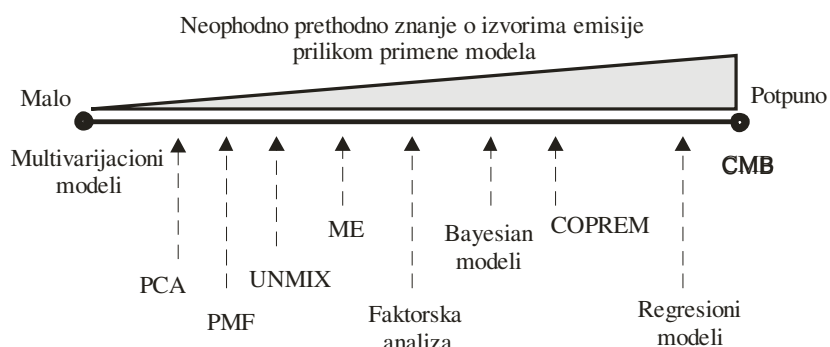
u zadato vreme (simulira se emisija aerosola, formiranje, transport i depozicija). Ovakvi modeli zahtevaju detaljno izučavanje i istraživanje emisije koje nije uvek dostupno, a posebno kada je uticaj prirodnih izvora značajan. Iako je tokom protekle decenije napravljen značajan napredak u matematičkom modeliranju disperzije polutanata u atmosferi, postoji dosta slučajeva kada ovakav pristup nije dovoljan za efikasan razvoj strategije kontrole kvaliteta vazduha. Osnovna poteškoća prilikom primene disperzionih modela potiče usled nepostojanja kompletne i tačne baze podataka o emisiji većine polutanata u regionu od interesa. U ovakvim slučajevima je neophodno postojanje alternativnih modela koji će doprineti identifikaciji izvora emisije i analizirati njihov pojedinačni doprinos. Takvi modeli se nazivaju receptorski modeli (Hopke 2003) i definišu se kao specifične matematičke procedure za identifikaciju izvora emisije i kvantitativni doprinos u ambijentalnoj koncentraciji zagađujućih materija, zasnovane isključivo na njihovim izmerenim koncentracijama na mestu receptora. Na osnovu prethodnog, može se zaključiti da su receptorski modeli isključivo dijagnostičkog karaktera za razliku od disperzionih modela koji ne moraju da imaju kao ulazne podatke realna merenja, nego mogu da rade i u režimu “šta ako” odnosno da predviđaju (prognoziraju) moguće događaje za različite vrednosti početnih parametara.

Postoji nekoliko fizičkih ograničenja koja se moraju uzeti u obzir pri razvijanju modela za identifikaciju i raspodelu izvora emisije atmosferskih aerosola:

- originalni mereni podaci se moraju reprodukovati modelom tj. model mora objasniti merenja,
- predviđeni (modeliran) sastav izvora emisije mora biti nenegativan tj. izvor ne može sadržati negativne koncentracije elemenata,
- predviđeni (modelirani) doprinosi pojedinih izvora emisije na mestu receptora ne mogu biti negativni,
- ukupna suma predviđenih masenih koncentracija elemenata za svaki izvor mora biti manja ili jednaka ukupnoj izmerenoj masi svakog elementa.

U slučaju kada postoje precizni podaci o postojanju izvora emisije, njihovoj lokaciji, sastavu i nivou emisije, CMB (Chemical Mass Balance) model se može iskoristiti za određivanje doprinosa pojedinih tipova izvora na nivo izmerenih koncentracija polutanata na mestu receptora. Kada nije poznat broj niti sastav (profil) izvora emisije, ali ako sadrže karakteristične

poznate indikatore (trasere), za njihovu identifikaciju se koriste multivarijacioni receptorski modeli kao što su PCA (Principal Component Analysis), Unmix i PMF (Positive Matrix Factorization). U slučaju nepostojanja ikakvog saznanja o izvorima emisije, razvijeni su hibridni modeli koji uključuju analizu trajektorija pristizanja vazduha na mesto receptora i na osnovu toga određuju najverovatniju oblast u kojoj se nalaze pojedine grupe izvora emisije. Pregled statističkih modela korišćenih u literaturi i odgovarajući nivo potrebnih informacija o karakteristikama izvora emisije je prikazan na slici 5.1.



Slika 5.1 Pregled receptorskih modela (Schauer et al., 2006)

Kao što se vidi sa slike ključna razlika među modelima ogleda se u nivou poznavanja karakteristika izvora pre primene odgovarajućeg modela. Ekstremni slučajevi se odnose na CMB (potrebno potpuno poznavanje karakteristika izvora) i multivarijacione modele kod kojih je potrebno minimalno ili nikakvo poznavanje karakteristike izvora emisije (Mijić et al., 2010). CMB bi se mogao posmatrati kao idealan model kada bi se poznao sastav relevantnih izvora emisije i minimalna promena sastava izvora emisije na mestu receptora. PCA (Principal Component Analysis), PMF (Positive Matrix Factorization) i Unmix pokušavaju da odrede raspodelu i doprinose izvora emisije samo na osnovu merenih vrednosti i sastava PM na mestu receptora bez prethodnog poznavanja broja niti sastava (profila) izvora (Henry, 2002).

Kombinovanjem prednosti faktorske analize i smanjenjem nedostataka CMB razvijeni su hibridni modeli (Henry i Kim, 1989; Kim i Henry, 2000a) koji dozvoljavaju da se pojedini parametri fiksiraju ili unapred, na osnovu znanja istraživača, postave (kao što su pojedina ograničenja za doprinose izvora, njihov sastav, odnos pojedinih elemenata itd.).

5.1 MULTIVARIJACIONI MODELI

Multivarijacioni receptorski modeli se odnose na rešenje opšteg problema linearne smeše. Pretpostavimo da su C_{ij} , $i=1,\dots,m$, $j=1,\dots,n$ izmerene masene koncentracije ukupno m atmosferskih polutanata iz n perioda uzorkovanja, na određenom lokalitetu. Za hemijske vrste koje se ne troše u hemijskim reakcijama u atmosferi važi zakon održanja mase. U tom slučaju, za svaki uzorak n , izmerena masena koncentracija vrste i je jednaka zbiru doprinosa pojedinačnih izvora. Ako se pretpostavi postojanje N izvora i ako se sa a_{ik} obeleži maseni udeo vrste i u sastavu izvora k , onda se zakon održanja mase može predstaviti sledećom jednačinom

$$C_{ij} = \sum_{k=1}^N a_{ik} S_{kj} \quad i=1,\dots,m, j=1,\dots,n \quad (5.1.1)$$

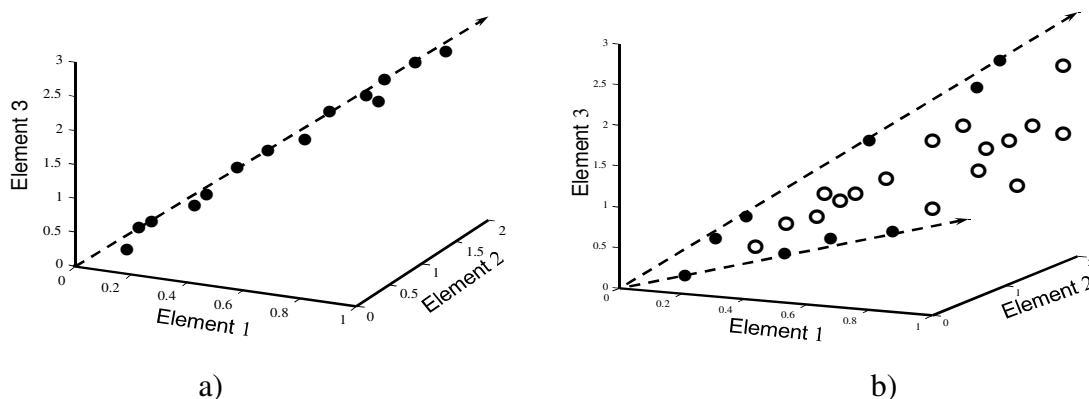
gde je C_{ij} izmerena koncentracija i -te vrste u uzorku j , dok je S_{kj} ukupna masa čestičnog materijala koja potiče iz izvora k u tom uzorku j . Kako je maseni udeo a_{ik} bezdimenziona veličina, jasno je da se doprinos pojedinih izvora S_k izražava u jedinicama mere koje odgovaraju merenim masenim koncentracijama (u najvećem broju slučajeva odnosi se na masenu koncentraciju $\mu\text{g m}^{-3}$). Prethodna jednačina predstavlja fizičku osnovu svih receptorskih modela. Suštinski problem koji se postavlja jeste da se, poznavajući samo izmerene vrednosti masenih koncentracija određenog broja vrsta na nekoj lokaciji, odredi: najverovatniji broj izvora N , sastav izvora (praktično određivanje vrednosti koeficijenata a_{ik}) i možda najvažnije, doprinos pojedinih izvora u ukupnoj izmerenoj masi svakog uzorka, S_{kj} . Očigledno je da ovaj problem spada u klasu takozvanih *ill-posed* problema, odnosno da postoji neograničen broj rešenja za dati niz podataka. Čak i uvođenje određenih fizičkih uslova, kao što su nemogućnost postojanja negativnog sastava ili doprinosa pojedinog izvora, ne dovodi do jedinstvenog rešenja problema.

U ovoj disertaciji se, u cilju identifikacije izvora emisije i određivanja njihovog kvantitativnog doprinosa u koncentracijama PM_{10} čestica i ukupnoj atmosferskoj depoziciji, koriste dva receptorska modela, Unmix (Henry i Kim, 1990; Kim i Henry, 1999, 2000) i PMF, čije su teorijske osnove date u nastavku.

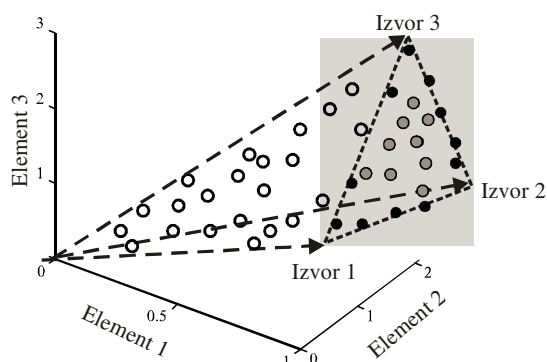
5.1.1 Unmix

Pretpostavimo da se originalni mereni podaci sastoje od velikog broja PM uzoraka u kojima je izvršeno merenje m različitih elemenata koji ulaze u sastav čestica. Svako merenje se može predstaviti tačkom u tom m -dimenzionom prostoru gde su koordinate tačke predstavljene odgovarajućim izmerenim koncentracijama elemenata u sastavu tog uzorka. Zadatak je da se nađu odgovarajući vektori (ili tačke) u tom prostoru koji reprezentuju sastav izvora emisije. Relativni sastav izvora emisije se može odrediti ako u bazi podataka postoje tačke koje odgovaraju pojedinim uzorcima merenja PM čestica u čijem sastavu nema doprinosa jednog izvora (ili je njegov doprinos veoma mali). Tačke sa ovakvom osobinom su ključne za rešavanje problema linearne smeše i nazivaju se ivične tačke. Osnovna ideja Unmix modeliranja, prezentovana na geometrijski i intuitivan način, je prikazana u radu Henry (1997). Najjednostavniji slučaj postojanja jednog izvora emisije i tri elementa u sastavu PM je prikazan na slici 5.1.1.1 a). Sve tačke (realna merenja), uzimajući u obzir greške merenja, leže na jednoj pravoj. Vektor duž tog pravca i sa početkom u koordinatnom početku reprezentuje sastav tog izvora emisije. U slučaju postojanja dva izvora emisije merenja su raspoređena u ravni koja prolazi kroz koordinatni početak. Tačke (merenja) u kojima je doprinos jednog izvora zanemarljiv se nalaze u pravcu vektora koji reprezentuje sastav preostalog izvora emisije (slika 5.1.1.1 b). Najkomplikovaniji slučaj koji još možemo grafički prikazati jeste slučaj tri izvora i tri elementa (slika 5.1.1.2). Beli krugovi predstavljaju originalne izmerene koncentracije elemenata, dok vektori odgovaraju sastavu pojedinih izvora emisije. Uslov nenegativnosti izmerenih vrednosti, kao i sastava izvora ograničava moguće rešenje u oblast prvog kvadranta. Zahtev da svaki izvor ima pozitivan doprinos u ukupnoj masi PM uzorka odgovara činjenici da se sve izmerene koncentracije elemenata (beli krugovi) nalaze unutar oblasti koje ograničavaju vektori izvora. Projekcijom izmerenih podataka, kao i vektora izvora na ortogonalnu ravan, lakše se uočavaju odgovarajući odnosi. Projekcije vektora na ravan su tačke koje odgovaraju vrhovima trougla unutar kojeg se nalaze projekcije originalnih izmerenih koncentracija elemenata (sivi krugovi). Rešenje problema se sada može posmatrati u određivanju ovih tačaka koje predstavljaju projekcije vektora izvora emisije (faktora).

Crne tačke imaju osobinu da spajaju vrhove trougla i čine njegove stranice, odnosno da su u ovim tačkama doprinosi pojedinih izvora zanemarljivi. Upravo ove tačke definišu ivice trougla, a u njihovom preseku se nalaze vrhovi trougla koji odgovaraju vektorima izvora.



Slika 5.1.1.1 a) Slučaj tri elementa i jednog izvora pokazuje da tačke leže duž vektora koji reprezentuje sastav izvora b) Slučaj tri elementa i dva izvora: tačke leže u ravni definisanoj sa dva vektora izvora. Crne tačke su ivične tačke koje pripadaju samo jednom izvoru i definišu sastav tog izvora.



Slika 5.1.1.2 Geometrijski prikaz rekonstrukcije tri izvora

Generalizacija za više od tri dimenzije zahteva uvođenje pojma hiperpovrš i simpleksa. Kao što u trodimenzionom prostoru ravan ima dve dimenzije, u n dimenzionom prostoru hiperpovrš ima $n-1$ dimenziju. N dimenzioni simpleks je konveksna figura sa $n+1$ temena koje čini $n+1$ hiperpovrš. U dvodimenzionalnom prostoru hiperpovrš je linija, a simpleks trougao, u trodimenzionalnom prostoru hiperpovrš je ravan, a simpleks tetraedar.

Pretpostavimo da su izmereni podaci o koncentracijama elemenata u PM zapisani u obliku matrice C formata $n \times m$ gde svaka vrsta reprezentuje izmerene koncentracije metala u jednom PM uzorku. To znači da ima ukupno n uzoraka i m metala gde je $m \ll n$. Prema teoremi o

dekompoziciji matrice po singularnim vrednostima, bilo koja matrica C formata $n \times m$ može da se napiše u obliku

$$C = UDV^T \quad (5.1.1.1)$$

gde je $D_{n \times m}$ nenegativna dijagonalna matrica, a $U_{n \times n}$ i $V_{m \times m}$ ortogonalne matrice. Dijagonalni elementi matrice D su singularne vrednosti odnosno nenegativni kvadratni koreni svojstvenih vrednosti matrice CC^T . Uobičajeno je da se elementi matrice D i odgovarajući vektori kolone od U i V ređaju po opadajućim singularnim vrednostima. Cilj primene singularne dekompozicije na matricu koja sadrži merene podatke jeste smanjenje dimenzije problema sa m na N , gde je N broj izvora emisije.

Broj izvora emisije se procenjuje algoritmom pod nazivom NUMFACT (Henry *et al.*, 1999; Park *et al.*, 2000). Algoritam uzorkuje originalne podatke sa ponavljanjem i računa srednju kvadratnu dužinu projekcije i -tog svojstvenog vektora slučajno ponovljenog uzorka na prostor koji razapinje prvih i originalnih svojstvenih vektora matrice CC^T . Osnovna ideja se sastoji u pretpostavci da ako postoji q faktora u originalnim podacima, onda će prvih q svojstvenih vektora ponovljenog uzorka imati veće projekcije na prostor čiji bazis čine originalni svojstveni vektori. Oni vektori koji su sačinjeni uglavnom od grešaka imaju nasumične pravce, pa i njihove projekcije na originalni prostor su slučajne i manjeg intenziteta. NUMFACT statistika zavisi od odnosa ovih projekcija koja se za i -ti odnos može definisati sa

$$W_i = \frac{\sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^i (b_{ij}^* b_k)^2}{N - \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^i (b_{ij}^* b_k)^2} \quad (5.1.1.2)$$

gde je $i = 1, \dots, m-1$, N broj ponovljenih uzorkovanja, a b_1, \dots, b_m i $b_{1j}^*, \dots, b_{mj}^*$ svojstveni vektori korelacione matrice originalnih podataka i podataka dobijenih iz j -tog uzorkovanja. Broj izvora (vektora) se procenjuje tako da traženi odnos signal šum definisan sa

$$sn(i) = \frac{\text{signal}(i)}{\text{šum}} = \frac{\frac{l_i \sqrt{w_i}}{1 + \sqrt{w_i}}}{\left(\sum_{k=1}^{m-1} \frac{l_k}{1 + \sqrt{w_k}} \right) / (m-1)} \quad (5.1.1.3)$$

gde su l_1, \dots, l_m svojstvene vrednosti koje se odnose na vektore b_1, \dots, b_m , bude veći od 2.

Zadržavaju se oni svojstveni vektori kod kojih je odnos signal-šum najmanje 2. Nakon ovako određenog broja faktora N (izvora emisije) jednačina 5.1.1.1 se može napisati u obliku

$$C = U_N D_N V_N^T + \varepsilon \quad (5.1.1.4)$$

gde su D_N $N \times N$ dijagonalna matrica, a U_N i V_N^T matrice formata $n \times N$ i $m \times N$ respektivno. Član ε označava grešku rekonstrukcije usled smanjenja dimenzije. Imajući u vidu jednačinu 5.1.1 koja se u matričnoj formi može zapisati u obliku

$$C = SA^T + \varepsilon \quad (5.1.1.5)$$

gde je $S_{n \times N}$ matrica doprinosa izvora, a $A_{m \times N}$ matrica sastava (profila) izvora postavlja se pitanje mogućnosti procene matrica S i A na osnovu U_N i V_N .

Nakon normiranja originalnih promenljivih (tako da svaka ima srednju vrednost 1) u N dimenzionom prostoru koji razapinju vektori kolone V sve tačke se mogu prikazati u obliku

$$C_N = U_N D_N V_N^T \quad (5.1.1.6)$$

gde proizvod $U_N D_N$ predstavlja koordinate u tom prostoru. Ovaj prostor se može redukovati za još jednu dimenziju projektujući sve tačke na hiperpovrš definisanu sa $x_1 = 1$, gde je x_1 prva koordinata koja odgovara svojstvenom vektoru sa najvećom singularnom vrednosti. Krajnji rezultat koji se dobija jeste projekcija originalnih (izmerenih) tačaka u normiranom $N-1$ dimenzionom prostoru. Ako su singularne vrednosti d_1, \dots, d_N koordinate ovih tačaka su izražene kao

$$\left(\frac{d_2 u_{i1}}{d_1 u_{i1}}, \frac{d_3 u_{i3}}{d_1 u_{i1}}, \dots, \frac{d_k u_{iN}}{d_1 u_{i1}} \right), \quad i = 1, \dots, n \quad (5.1.1.7)$$

Uslov da u ovom prostoru promenljiva i ima nenegativnu vrednost se može zapisati u obliku

$$-\frac{v_{i2}}{v_{i1}} x_2 - \frac{v_{i3}}{v_{i1}} x_3 - \dots - \frac{v_{iN}}{v_{i1}} x_N \leq 1 \quad i = 1, \dots, m \quad (5.1.1.8)$$

Zahtev da sastav izvora emisije, kao i njihovi odgovarajući doprinosi budu pozitivne veličine utiče da tačke koje reprezentuju sastav izvora leže unutar konveksne oblasti definisane uslovom (5.1.1.8) i da formiraju $N-1$ dimenzioni simpleks. Nakon određivanja sastava i doprinosa pojedinih izvora, može se izvršiti i normiranje istih na neku od merenih veličina. Najbolje je,

ako je moguće, izvršiti normiranje na ukupnu masu PM uzorka, jer su u tom slučaju profili izvora emisije masene frakcije, a odgovarajući doprinosi su izraženi u koncentracijama.

Problem određivanja ivica se može podeliti na dva dela. Prvi se odnosi na pronalaženje prave (preciznije hiperpovršni) koja je paralelna ivici, a prolazi kroz koordinatni početak. Drugi deo problema jeste određivanje rastojanja prethodno nađene prave do procenjenog položaja ivice.

Prava koja prolazi kroz koordinatni početak je definisana pravcem jediničnog vektora normale na nju, a koji se prirodno opisuje sfernim koordinatama (u k dimenzionom prostoru potrebno je $k-1$ uglova koji definišu koordinate jediničnog vektora normale na hiperpovrš). Koordinate jediničnog vektora normale date su jednačinom

$$\eta_i = \cos \theta_i \prod_{j=0}^{i-1} \sin \theta_j, \quad i = 1, \dots, k \quad (5.1.1.9)$$

gde su po definiciji $\sin \theta_0 = \cos \theta_N = 1$ (očigledno u dvodimenzionom prostoru koordinate su $\eta(\cos \theta, \sin \theta)$). Rastojanje originalnih tačaka od nađene prave, normalne na jedinični vektor η , predstavlja skalarni proizvod

$$\delta_i = \sum_{j=1}^k \eta_j p_{ji}, \quad i = 1, \dots, n \quad (5.1.1.10)$$

gde su p_{ji} koordinate tačaka u $k = N-1$ dimenzionom prostoru normiranih glavnih komponentata. Uzimajući u obzir standardnu devijaciju rastojanja za 25% najbližih tačaka (σ) definiše se funkcija procene kvaliteta ivice kao

$$F(\theta) = \frac{1}{\sigma} \quad (5.1.1.11)$$

Očigledno ova funkcija zavisi od ugla θ (lako se vrši generalizacija za više dimenzija) i lokalni maksimumi ove funkcije definišu vrednosti uglova koji najbolje odgovaraju normalama ivica definisanim sa merenim podacima. Što ova funkcija ima veću vrednost to je sama ivica bolje definisana.

Rastojanje tačaka od prave koja je paralelna ivici i prolazi kroz koordinatni početak se može modelovati promenljivom δ koja je jednaka zbiru rastojanja ivice d_0 , slučajne varijable $U(0, a)$ normalno raspoređene na zatvorenom intervalu $[0, a]$ i greške reprezentovane

slučajnom veličinom $N(0, \sigma)$ normalno raspoređenom sa srednjom vrednosti jednakoj nuli i standardnom devijacijom σ , tj.

$$\delta(d_0, a, \sigma) = d_0 + U(0, a) + N(0, \sigma) \quad (5.1.1.12)$$

Prethodna jednačina se može shvatiti i kao definicija ivice, gde d_0 predstavlja rastojanje ivice od prave (hiperpovrši) koja joj je paralelna i prolazi kroz koordinantni početak. Parametar a modelira gustinu tačaka u okolini ivice i što je manji veća je gustina tačaka oko ivice. Konačno, parametar σ karakteriše greške u položaju tačaka, tako da odnos a/σ predstavlja najvažniji parametar koji karakteriše ivicu. Unmix određuje položaj ivica nalazeći prethodne parametre, a matematički detalji njihovog računanja se mogu naći u radu Henry-ja (2003). Nakon ovako određenih ivica direktno se rekonstruišu matrice koje opisuju sastav i doprinos pojedinačnog izvora emisije Henry (2005).

Tokom proteklih nekoliko godina Unmix model je uspešno primenjen na baze podataka sačinjene od merenja koncentracija različitih elemenata i jedinjenja u PM_{10} , $PM_{2.5}$, kao i isparljivih organskih jedinjenja (Song *et al.*, 2008, Poirot *et al.*, 2001, Lewis *et al.*, 2003, Mukerjee *et al.*, 2004). Veća primena ovog modela počinje od trenutka kada softver EPA Unmix 6.0 postaje javno dostupan, a koji je korišćen i u ovoj disertaciji.

5.1.2 PMF - Positive Matrix Factorization

Pozitivna faktorizacija (dekompozicija) matrice (Positive Matrix Factorization – PMF) je jedan od naprednih receptorskih modela čiji je razvoj započeo dr Pentti Paatero sa Univerziteta u Helsinkiju, Finska (Paatero, 1993; Paatero and Tapper, 1994; Paatero, 1997; Paatero, 1999). PMF se pokazao kao veoma koristan model, tako da se duži period radilo na njegovom usavršavanju (Paatero i Hopke, 2003; Paatero *et al.*, 2005). Uspešno je primenjivan u mnogim studijama za određivanje i kvantifikaciju uticaja izvora emisije PM čestica (Song *et al.*, 2001; Pollisar *et al.*, 2001; Chuenita *et al.*, 2000; Kim *et al.*, 2003, 2004, 2004a), a nedavno i za isparljiva organska jedinjenja (Elbir *et al.*, 2007; Song *et al.*, 2008; Nicolas *et al.*, 2008). Ured za istraživanje i razvoj američke Agencije za zaštitu okoline (US EPA) krajem 2005. godine je razvio softver EPA PMF1.1 (Eberly, 2005) dostupan širokom krugu istraživača koji se bave ovom problematikom, a koji je korišćen i u ovoj disertaciji.

Za razliku od ostalih metoda koji se koriste u faktorskoj analizi, PMF ima sasvim drugačiji pristup. PMF rešava opšti problem receptorskog modeliranja koristeći metod najmanjeg kvadrata sa određenim ograničenjima. Opšti bilinearni model pretpostavlja postojanje p izvora emisije čiji zajednički doprinos na mestu receptora odgovara izmerenim koncentracijama pojedinih elemenata (komponentata) u sastavu PM. Matematički se taj doprinos izražava jednačinom

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (5.1.2.1)$$

gde je x_{ij} koncentracija na mestu receptora j -tog elementa u i -tom uzorku (pošto su u pitanju 24-h uzorci PM čestica, onda taj uzorak odgovara određenom danu); g_{ik} je doprinos k -tog faktora (izvora) u i -tom uzorku; f_{kj} je udeo j -tog elementa u sastavu k -tog faktora; e_{ij} je ostatak (reziduum) j -tog elementa u uzorku i . Na osnovu izvršenih merenja tokom određenog perioda, sačinjava se baza podataka koja sadrži informacije o koncentracijama elemenata u sastavu PM čestica (x_{ij}). Takva baza podataka predstavlja osnovu za analizu i ujedno su to jedini poznati parametri u jednačini 5.1.2.1. Cilj modeliranja je određivanje doprinosa (g_{ik}) i sastava (profila) izvora emisije (f_{kj}) uz dodatno ograničenje da i doprinosi i sastav izvora moraju biti striktno pozitivne veličine (ograničenje koje se uvodi iz očiglednih fizičkih razloga, a koje, kod npr. PC analize, nije uvek ispunjeno). Glavna karakteristika PMF jeste mogućnost ponderisanja pojedinačnih tačaka (merenja) što nije slučaj sa drugim modelima koji su zasnovani na algoritmima koji koriste svojstvenu dekompoziciju korelacione matrice podataka. Nereprezentativni podaci, pogotovo u atmosferskim merenjima, mogu da budu značajan uzrok grešaka pri izračunavanjima. Ovakvi podaci mogu biti dobijeni kao posledica kontaminacije samog uzorka, postojanja nekog slabog lokalnog izvora koji samo povremeno pojača intenzitet (čuveni primer je dan 4. jul, državni praznik u SAD) ili prosto usled neke greške u laboratoriji prilikom samog procesa merenja. Ideja je da se ograniče (otežine) doprinosi u rešenju onih podataka koji imaju veću nepouzdanost tokom merenja, tj. da se ne dozvoli da takvi podaci utiču na određivanje sastava i doprinosa pojedinih izvora. Algoritam koji koristi PMF ima za cilj da minimizira funkciju definisanu sa

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^p \left(\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{s_{ij}} \right)^2 \quad (5.1.2.2)$$

gde je s_{ij} greška u određivanju koncentracije elementa j u uzorku i . Dakle, suština modela PMF jeste da minimizira funkciju Q sa ograničenjem da svi elementi g_{ik} i f_{kj} budu pozitivni. Model omogućava da se u proračun uzme u obzir greška za svako pojedinačno merenje i iterativnim procesom otežinjavanja uticaj nereprezentativnih podataka svede na minimum. Granična vrednost koja definiše takve nereprezentativne podatke koji značajno odstupaju od srednjih vrednosti raspodele kojoj pripadaju se može menjati pomoću tzv. graničnog parametra α čija je vrednost u ovom radu postavljena na 4 (odstupanje od 4 standardne devijacije). Funkcija Q se sada može napisati u obliku

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{h_{ij} s_{ij}} \right)^2 \quad (5.1.2.3)$$

gde je

$$h_{ij}^2 = \begin{cases} 1 & \text{za } |e_{ij} / s_{ij}| \leq \alpha, \\ |e_{ij} / s_{ij}| / \alpha & \text{za } |e_{ij} / s_{ij}| > \alpha \end{cases}$$

Upravo ovakav prilaz omogućava modelu PMF značajnu prednost u obrađivanju i uključivanju onih podataka kod kojih neke od izmerenih koncentracija elemenata nedostaju ili su ispod granice detekcije merenja. Ovakvi podaci mogu biti uključeni u analizu tako što se zamene odgovarajućim srednjim vrednostima sa odgovarajućom greškom merenja (za nedostajuće podatke) ili im se prosto pridruži veća greška merenja (za koncentracije ispod granice detekcije).

Takođe, posebna pažnja se poklanja svakom pojedinačnom elementu (varijabli) koji se koristi za modeliranje. Po svojoj prirodi sva atmosferska merenja imaju veoma promenljiv karakter, tj. izmerene veličine mogu da se kreću u relativno širokom opsegu. PMF omogućava da se svakoj varijabli dodeli određeni nivo pouzdanosti u zavisnosti od odnosa signala (tj. izmerene

koncentracije) i šuma (greške prilikom određivanja koncentracije elementa). Odnos signal-šum za element j se definiše kao

$$SNR = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_{ij}^2}{\sum_{i=1}^n S_{ij}^2}} \quad (5.1.2.4)$$

gde je x_{ij} izmerena koncentracija elementa j u uzorku i , a s_{ij} je procenjena greška merenja koncentracije pridružena tom elementu u uzorku (treba napomenuti da u većini drugih naučnih oblasti, npr. elektronici, kvadratni koren nije uključen u definiciju). Manja vrednost SNR za koncentracije nekog elementa ukazuje na problematičan nivo informacije koju sadrže, za razliku od onih kod kojih je ovaj odnos veći. U radu Paatero i Hopke (2003) je detaljno diskutovan problem uticaja varijabli koje sadrže određeni nivo nesigurnosti na određivanje faktora i stabilnost dobijenog rešenja. Na osnovu te analize originalne varijable (izmerene koncentracije elemenata) se svrstavaju u grupu jako pouzdanih (strong) i slabo pouzdanih (weak). One varijable kod kojih je $SNR < 0,2$ su jako nepouzidane i bivaju odstranjene iz analize, dok u grupu slabo pouzdanih spadaju varijable kod kojih je $0,2 < SNR < 2$. Preporuka je da se uticaj ovakvih varijabli na konačno rešenje smanji dodatnim otežinjavanjem za faktor 2 ili 3.

Koncentracije atmosferskih aerosola na određenom mestu, usled specifičnosti izvora emisije dosta zavise i od pravca vetra. Ovakve nelinearne zavisnosti ne mogu se analizirati u modelu bez uključivanja i dodatnih varijabli koje bi karakterisale efekte koji imaju uticaja na izmerenu koncentraciju aerosola na mestu receptora (npr. vikend efekat, period dana kada je izvršeno merenje, period tokom godine itd.). U tom cilju razvijaju se i napredni modeli koji će i te efekte uzeti u obzir. Multilinear Engine (ME) je proširena verzija PMF modela (Paatero, 1999) koji rešava osnovnu bilinearnu jednačinu (5.1.2.1) i dodatni set linearnih jednačina koji određuju fizički model, a koji je opisan jednačinom

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p \sum_{h=1}^{24} D(\delta_{ih}, k) V(v_{ih}, k) W(\omega_i, k) S(\sigma_i, k) f_{jk} + e_{ij} \quad (5.1.2.5)$$

gde su: $D(\delta_{ih}, k)$ element matrice \mathbf{D} sa indeksom za pravac vetra δ_{ih} tokom časa h , za i -ti dan, za izvor k ; $V(v_{ih}, k)$ element matrice \mathbf{V} sa indeksom za brzinu vetra v_{ih} tokom časa h , za i -ti dan, za izvor k ; $W(\omega_i, k)$ element matrice \mathbf{W} sa indeksom koji odgovara faktoru vikend/radni dan za i -ti dan, za izvor k ; $S(\sigma_i, k)$ element matrice \mathbf{S} sa indeksom koji odgovara faktoru

klasifikacije godišnjeg perioda za i -ti dan, za izvor k . Svaka od matrica \mathbf{D} , \mathbf{V} , \mathbf{W} i \mathbf{S} sadrži nepoznate elemente koje treba odrediti tako da ostaci e_{ij} i e'_{ij} budu minimalni. Rezultati primene ovog proširenog modela su u literaturi još uvek oskudni (Ramadan *et al.*, 2002) i u disertaciji je korišćen osnovni PMF model.

5.1.3 Boosttrap metod za računanje grešaka

Važna karakteristika svakog modela jeste mogućnost određivanja ili procene greške dobijenih rezultata. U konkretnom slučaju primene receptorskih modela, od interesa je odrediti grešku profila (sastava) svakog dobijenog faktora. Nepouzdanosti (greške) u rešenju za PMF i Unmix se računaju metodom intenzivne petlje (bootstrap) zajedno sa algoritmom za procenu uticaja rotacije faktora. Bootstrap metod se zasniva na izvršavanju modela veliki broj puta, ali sa izmenjenom verzijom osnovne baze podataka. Ta izmenjena verzija osnovnih podataka se dobija uzorkovanjem sa ponavljanjem podataka iz osnovne baze. Na taj način se, iz velikog broja ponavljanja, dobija informacija o stabilnosti i varijaciji osnovnog rešenja. Ključni detalj primene ovog metoda odnosi se na način uzorkovanja. S obzirom na to da se u konkretnom problemu radi sa podacima koji predstavljaju vremensku seriju merenja koja nisu međusobno nezavisna, obično nasumično uzorkovanje iz osnovne baze podataka bi dovelo do pogrešne procene varijacije rešenja. Uzorkovanjem bloka podataka određene dužine (tj. određenog broja podataka N iz osnovne baze podataka) sprečava se uticaj autokorelacije originalnih podataka. Dužina bloka N , se određuje pomoću dva metoda, spektralnog (Politis i White, 2004) i metoda procene disperzije (Hall *et al.*, 1995). Detalji o primeni bootstrap metoda i analizi rešenja dobijenih pomoću PMF i Unmix modela se mogu naći u EPA (2007). Sledeći preporuke, u ovom radu je korišćeno 100 ponovljenih proračuna kako bi se dobila reprezentativna statistika, a za minimalan koeficijent korelacije između faktora dobijenih u osnovnom i ponovljenom računu je postavljena vrednost $r = 0,6$.

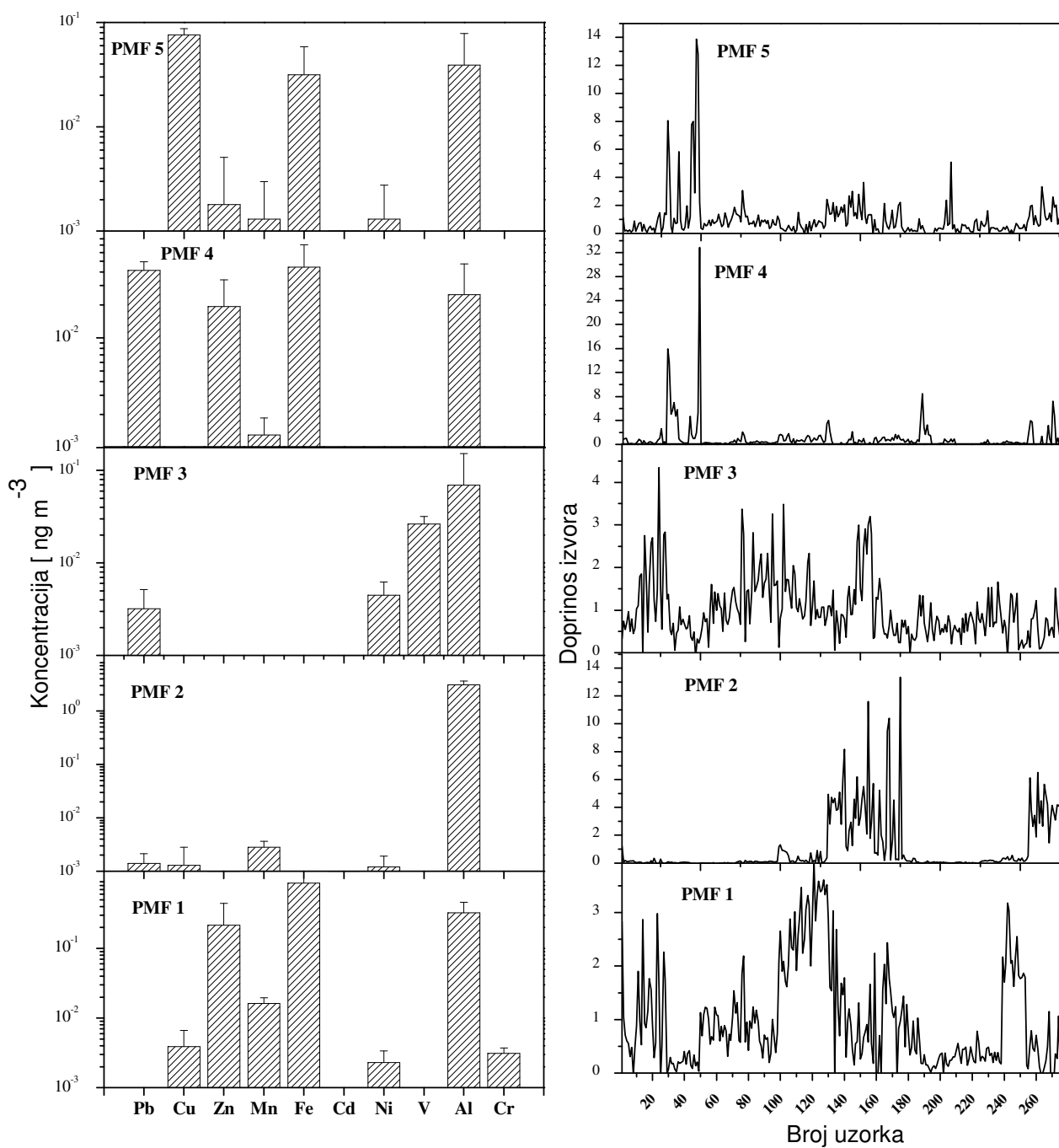
5.1.4 Primena PMF i Unmix modela na rezultate merenja PM₁₀

Modeli PMF i Unmix su korišćeni za analizu baze podataka koja se sastojala od izmerenih koncentracija metala u PM₁₀ uzorcima za period od 2003. do 2006. godine sa ciljem identifikacije mogućih izvora emisije (faktora) i njihovog doprinosa. Analiza je obuhvatila podatke sa oba mesta uzorkovanja, jer se pretpostavlja da izvori PM čestica doprinose na isti način. Određeni su profili (sastav) izvora sa izračunatim greškama i procentualni doprinos pojedinačnih faktora, a izvršeno je i poređenje rezultata dobijenih pomoću ova dva modela.

PMF model je identifikovao pet izvora, a profili izvora emisije i njihovi doprinosi u svakom pojedinačnom uzorku PM₁₀ su prikazani na slici 5.1.4.1. Doprinosi izvora su normirani na srednji doprinos koji je jednak 1.

Faktor **PMF 1** je dominantno sačinjen od elemenata poreklom iz Zemljine kore Fe i Mn, kao i Cr i Zn koji su karakteristični za urbanu resuspendovanu prašinu kontaminiranu sa česticama iz saobraćaja i česticama transportovanim iz industrijskih postrojenja. U sastavu **PMF 1** se od ukupne izmerene koncentracije za Fe nalazi oko 90%, od ukupne izmerene koncentracije za Mn oko 75%, od ukupne izmerene koncentracije za Cr 76% i za Zn 90%. Faktor **PMF 2** se karakteriše visokim sadržajem Al (88%) i Cd (31%). Kadmijum se emituje u atmosferu u visoko temperaturnim procesima kao što su industrija metala i sagorevanje fosilnih goriva. Aluminijum, pored visokog sadržaja u zemljištu se vezuje i za resuspenziju prašine iz saobraćaja i drugih aktivnosti, tako da i **PMF 2** može da se poveže sa resuspendovanom prašinom.

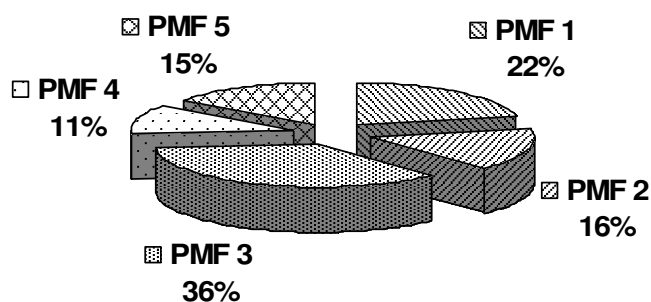
Faktor **PMF 3** sadrži značajan udeo Ni (51%) i V(99%), elemenata karakterističnih za procese sagorevanja fosilnih goriva. Nikl i V se često i definišu kao traseri sagorevanja mazuta i odražavaju urbani region u kojem se koriste fosilna goriva (zajedničko gorivo za komunalne i industrijske izvore) (Pacyna i Pacyna, 2001; Manoli *et al.*, 2002). Faktor **PMF 4** sadrži u velikom procentu Pb (88%) i pripisuje se emisiji iz saobraćaja što se objašnjava i činjenicom da je olovni benzin do nedavno bio u upotrebi (NIS, 2006). Faktor **PMF 5** se takođe može pripisati saobraćaju, pošto sadrži Cu (93%) i Cd (48%) čije se poreklo može pripisati korišćenju dizel goriva, habanju kočnica i guma.



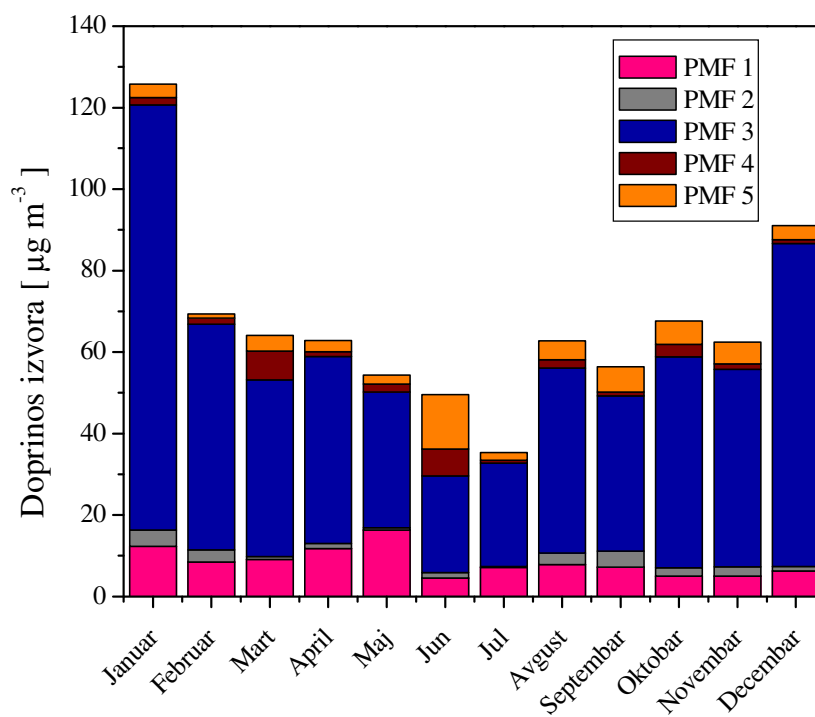
Slika 5.1.4.1 Profili izvora emisije rekonstruisanih pomoću PMF modela i njihov doprinos u PM₁₀

Na slici 5.1.4.2 su prikazani srednji doprinosi pojedinih izvora emisije rekonstruisani pomoću PMF modela. Najveći doprinos imaju izvori emisije pridruženi faktorima PMF 3 (36%) i PMF 1 (22%).

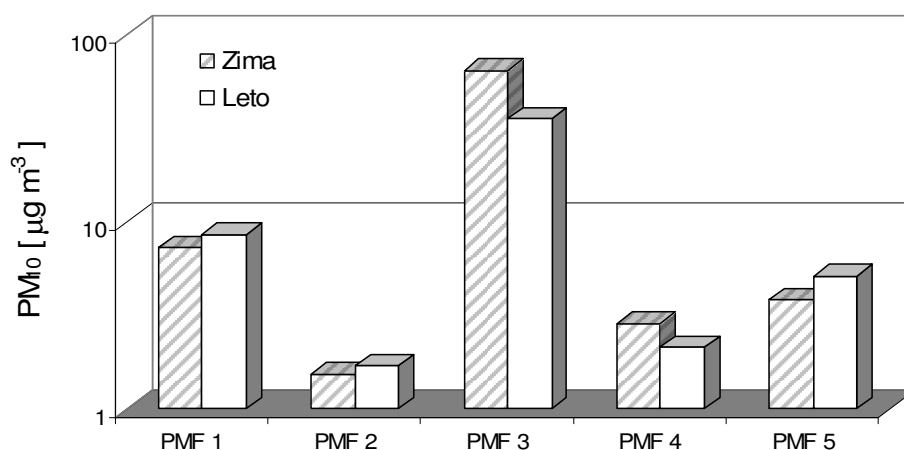
Na slici 5.1.4.3 je prikazan doprinos pojedinih izvora u PM₁₀ po mesecima, a na slici 5.1.4.4. doprinos po sezonama. Sa obe slike se vidi da **PMF 3** ima izrazitu sezonsku zavisnost što je u skladu sa rezultatima vezanim za analizu sezonske zavisnosti elemenata Ni i V. Slika 5.1.4.5 prikazuje doprinose pojedinih izvora tokom radnih dana i vikendom.



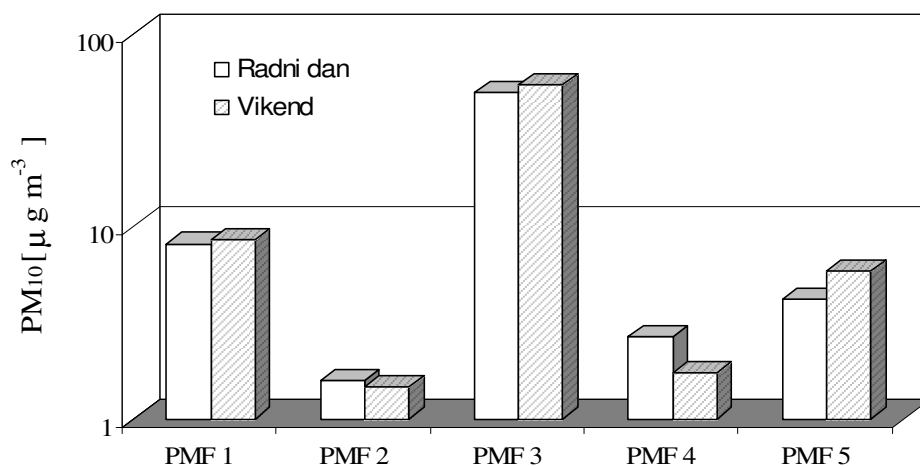
Slika 5.1.4.2 Srednji doprinosi izvora u PM₁₀ rekonstruisanih pomoću PMF modela



Slika 5.1.4.3 Doprinosi pojedinih izvora u PM₁₀ po mesecima

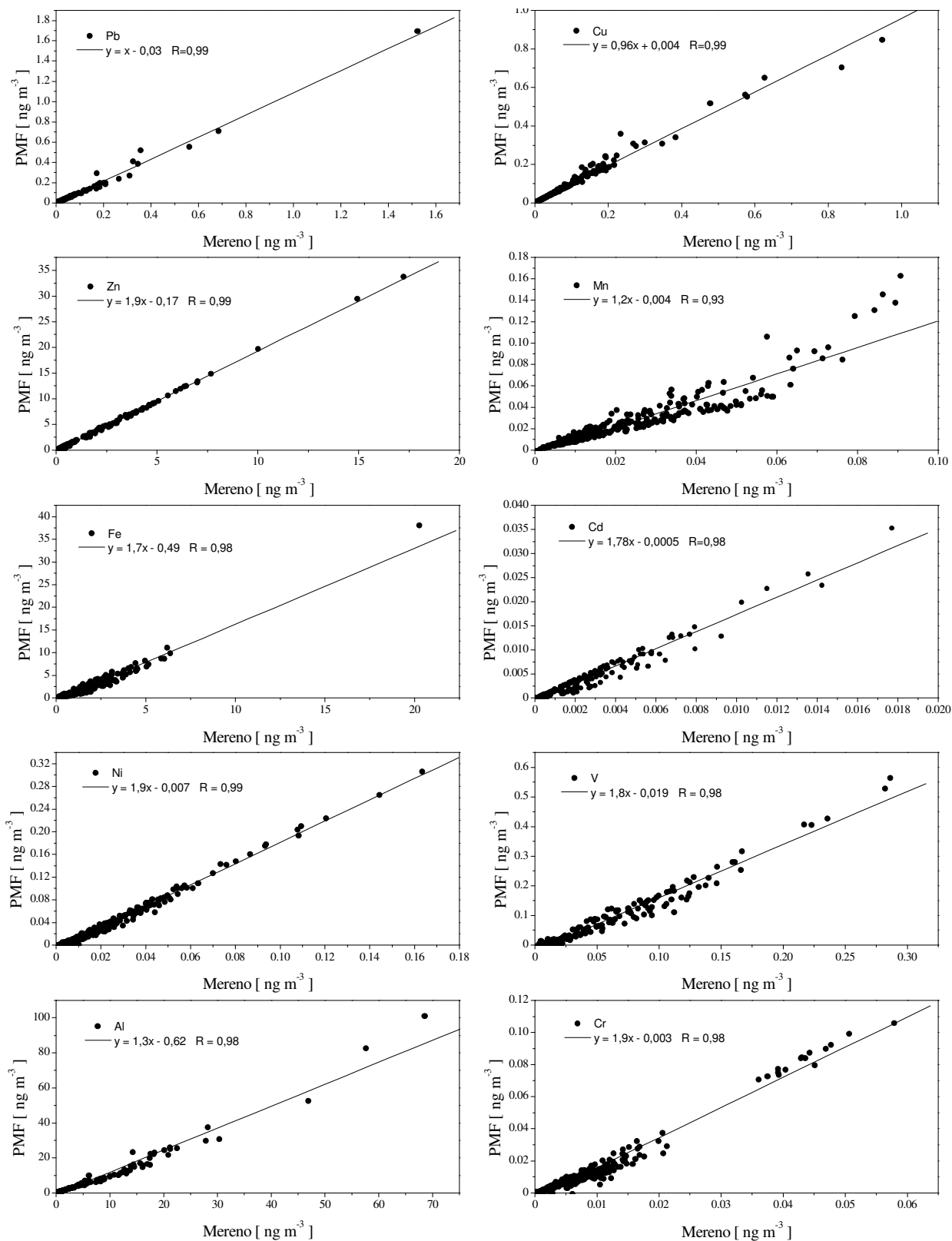


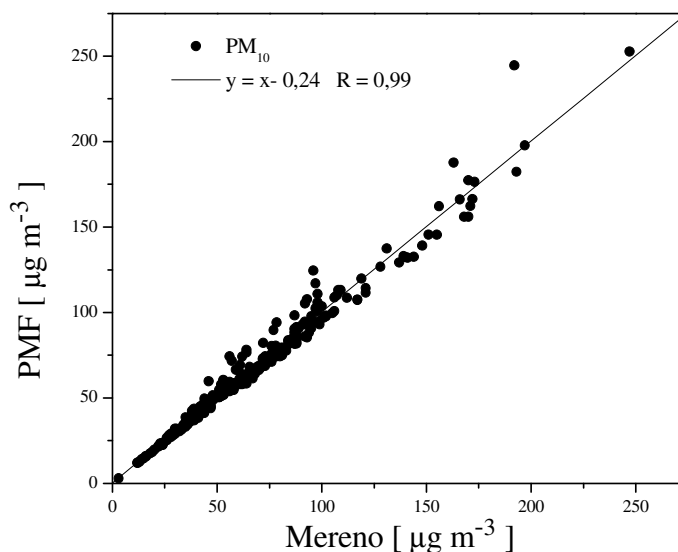
Slika 5.1.4.4 Doprinosi pojedinih izvora tokom zimske i letnje sezone



Slika 5.1.4.5 Doprinosi pojedinih izvora tokom radnih dana i vikendom

Na slici 5.1.4.6 su prikazane izmerene i PMF modelirane koncentracije metala u PM₁₀. Sa slike se može videti da ovaj model dobro rekonstruiše koncentracije za sve metale i da su koeficijenti korelacije izmerenih i modeliranih vrednosti značajni i veći od 0,93. Na slici 5.1.4.7 su date izmerene i PMF modelirane masene koncentracije PM₁₀ na kojoj se vidi izuzetna saglasnost rezultata. Na osnovu prethodnog se može zaključiti da PMF model ukazuje na postojanje pet izvora emisije kojima se uspešno mogu rekonstruisati izmerene vrednosti koncentracija kako metala u PM₁₀ tako i samih masenih koncentracija.

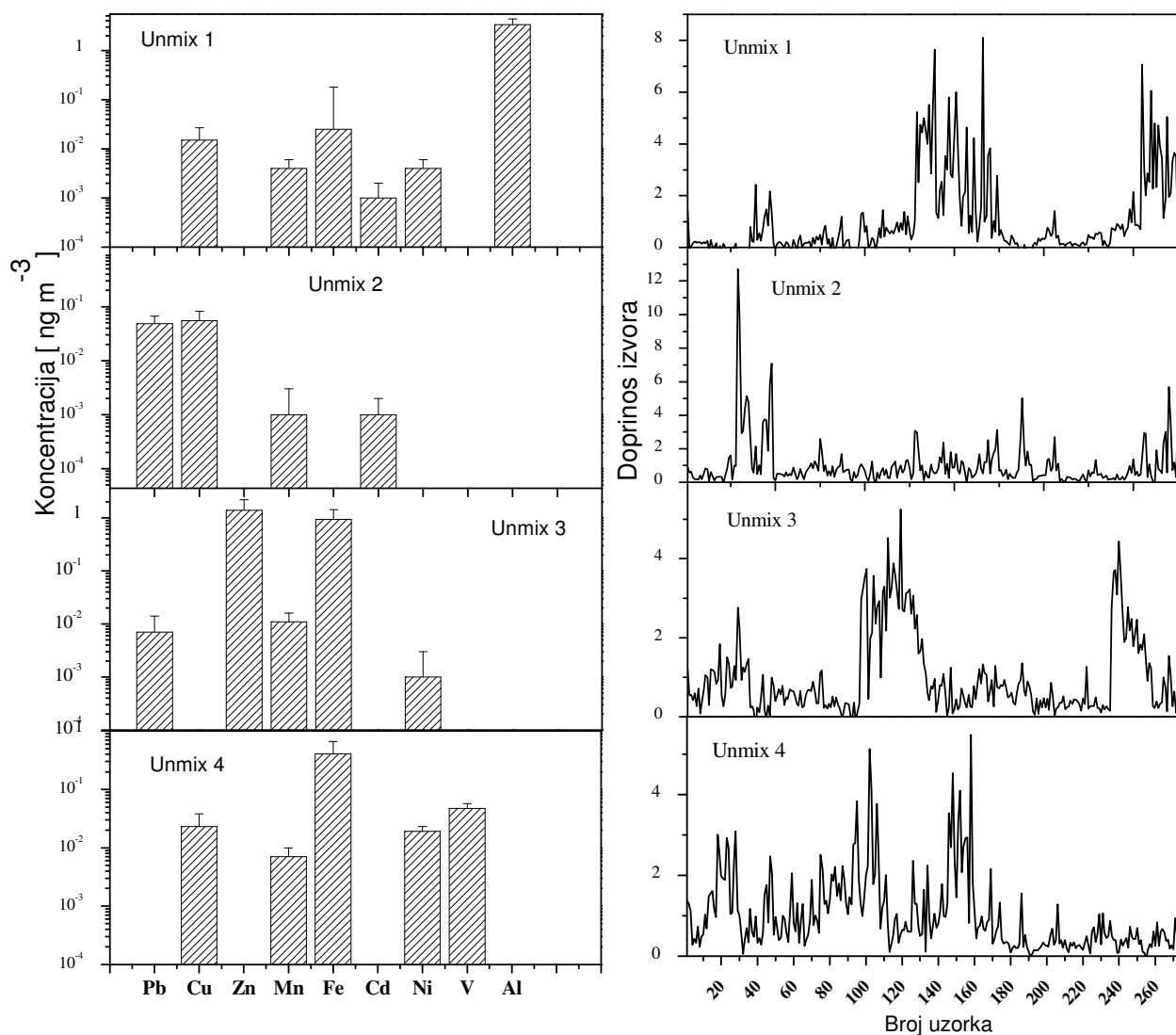
Slika 5.1.4.6 Izmerene i PMF modelirane koncentracije elemenata u PM₁₀



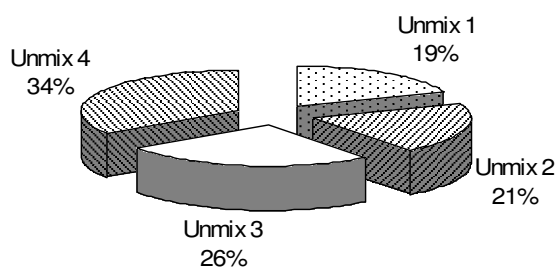
Slika 5.1.4.7 Izmerene i PMF modelirane masene koncentracije PM₁₀

Na istu bazu podataka je primenjen i Unmix model pomoću kojeg je rekonstruisano postojanje 4 moguća izvora emisije. Iz analize je izostavljen Cr, jer nije omogućavao da se dobije konvergentno rešenje. Profili izvora emisije rekonstruisanih pomoću Unmix modela i njihov doprinos u PM₁₀ su prikazani na slici 5.1.4.8. Faktor **Unmix 1** sadrži dominantno Al (98% od ukupno izmerenih vrednosti) i Cd (35%) i po sastavu je sličan **PMF 2** faktoru, tj. može da se odnosi na sagorevanje fosilnih goriva (prvenstveno uglja) i resuspenziju prašine. Faktor **Unmix 2** je sačinjen uglavnom od Pb (87% od ukupno izmerenih vrednosti za Pb potiče iz ovog faktora), Cu (42%) i Cd (59%). Poređenjem sa rezultatima PMF modela, ovom faktoru bi odgovarali **PMF 4** i **PMF 5** koji mogu da opisuju emisiju iz saobraćaja. Faktor **Unmix 3** najviše sadrži Zn (99% od ukupne izmerene vrednosti), Fe (69%) i Mn (49%), zatim Pb i Ni. Ovaj faktor je sličan sa **PMF 1** i mogao bi da opisuje transport čestica iz većih regionalnih izvora, prvenstveno industrije čelika u Smederevu i rafinerije nafte u Pančevu. Faktor **Unmix 4** je uglavnom sačinjen od V (98%) i Ni (81%) što odgovara faktoru **PMF 3** koji opisuje uticaj sagorevanja mazuta.

Na slici 5.1.4.9 su prikazani srednji doprinosi pojedinih izvora rekonstruisanih pomoću Unmix modela. Najveći doprinos (34%) potiče iz sagorevanja mazuta i fosilnih goriva, a zatim 26% od resuspendovane prašine i oko 21% iz saobraćaja.

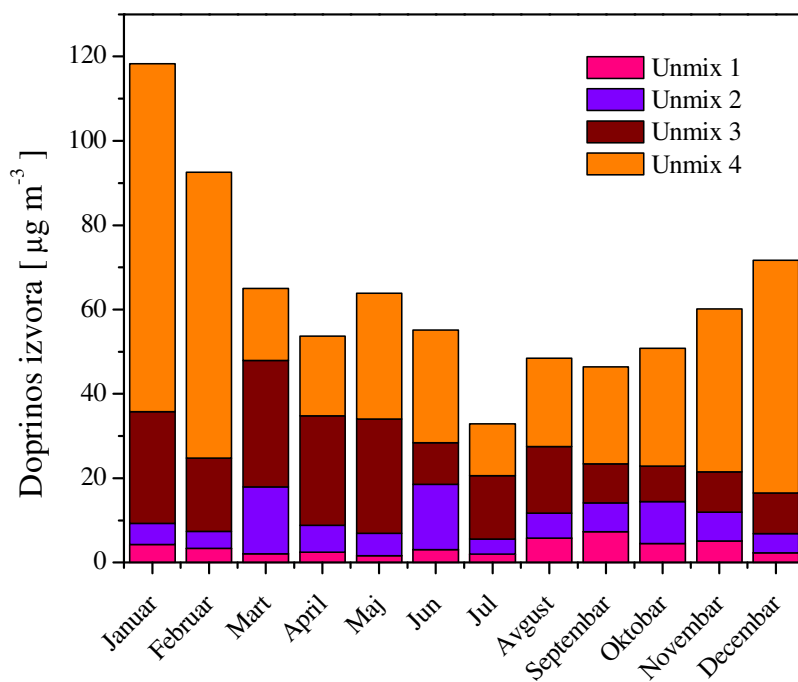


Slika 5.1.4.8 Profili izvora emisije rekonstruisanih pomoću Unmix modela i njihov doprinos u PM₁₀

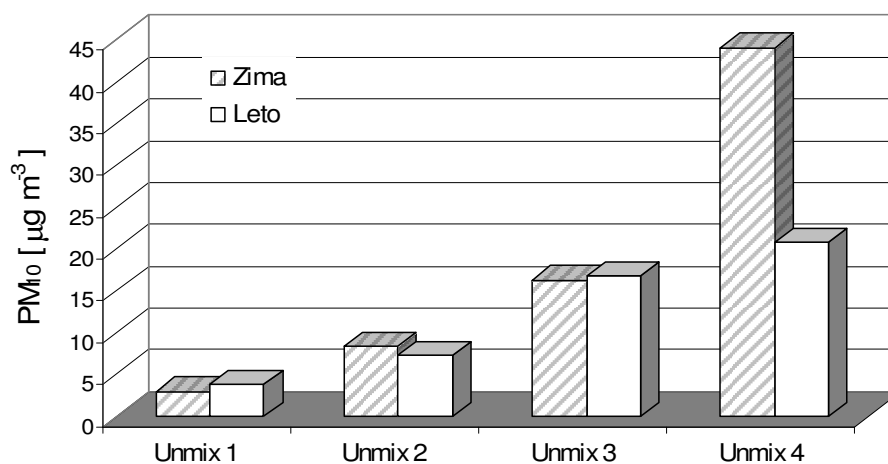


Slika 5.1.4.9 Srednji doprinosi izvora u PM₁₀ rekonstruisanih pomoću Unmix modela

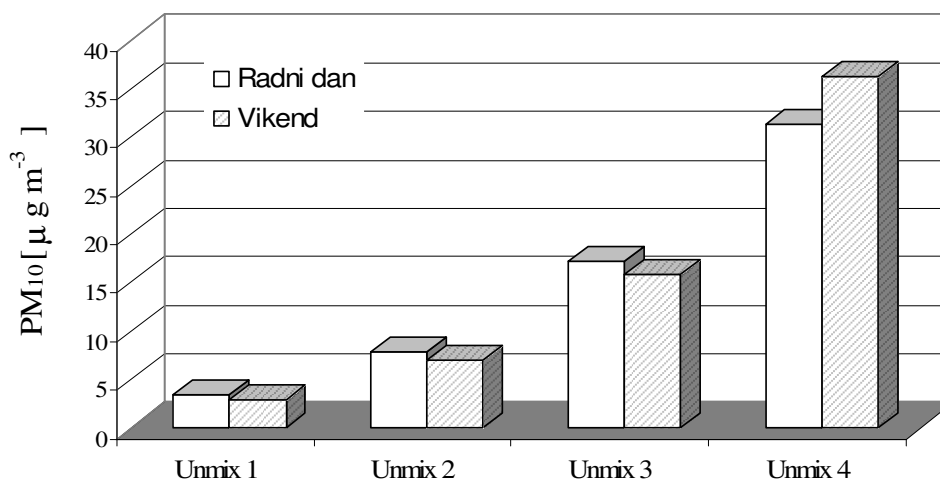
Na slici 5.1.4.10 su prikazani srednji doprinosi pojedinih faktora po mesecima, a na slici 5.1.4.11 srednji doprinosi u toku zimskog i letnjeg perioda koji su normirani na masenu koncentraciju PM₁₀. Sa slika se jasno uočava veći doprinos faktora Unmix 4 (sagorevanje mazuta) u zimskom periodu i očigledna sezonska zavisnost.



Slika 5.1.4.10 Doprinosi pojedinih izvora u masi PM₁₀ po mesecima

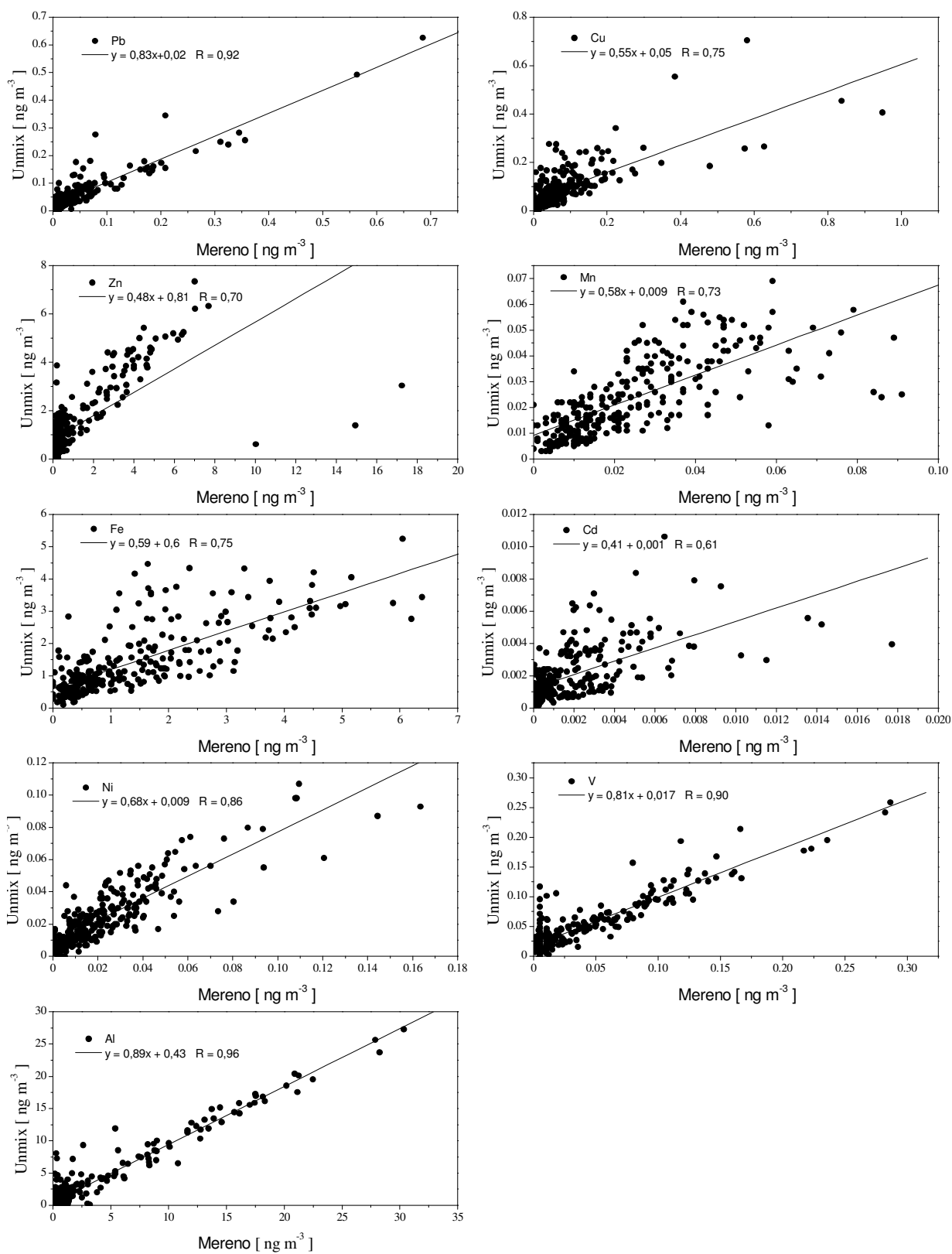


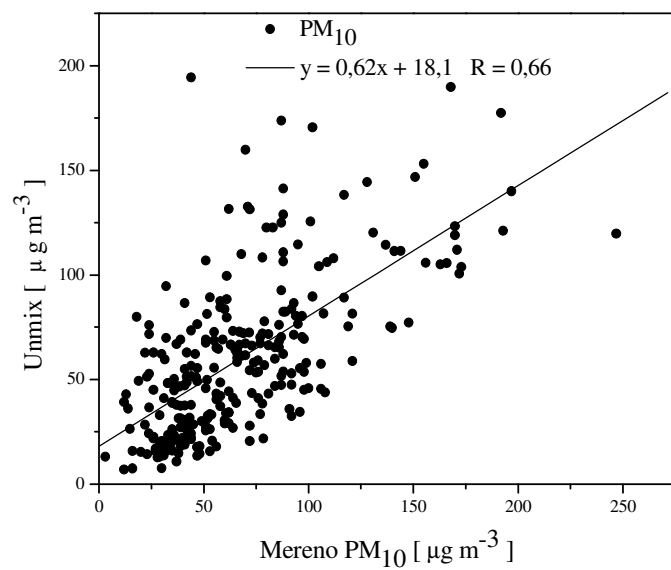
Slika 5.1.4.11 Doprinosi pojedinih izvora tokom zimske i letnje sezone



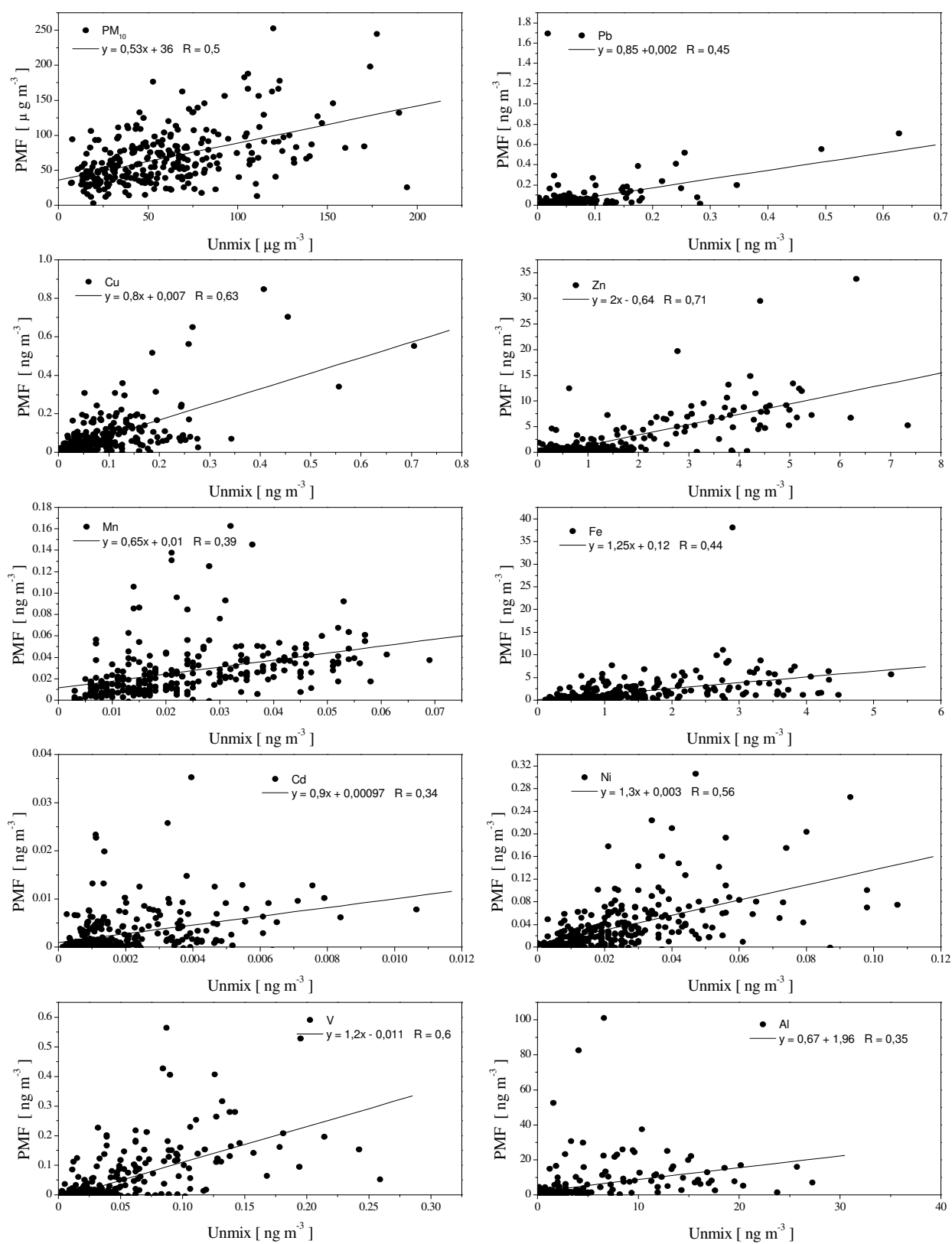
Slika 5.1.4.12 Doprinosi pojedinih izvora tokom radnih dana i vikendom

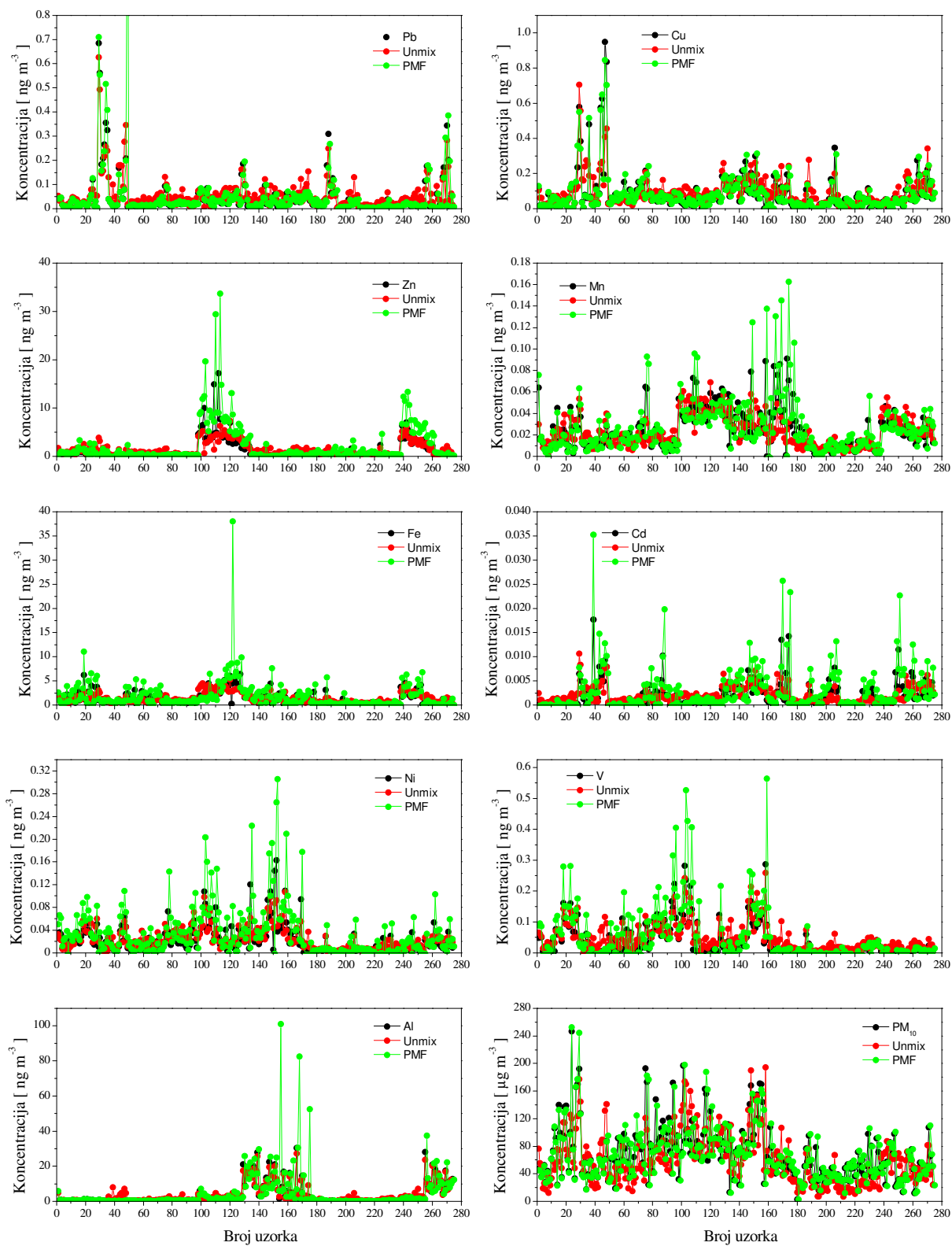
Na slici 5.1.4.12 su prikazani doprinosi pojedinih faktora tokom radnih dana i vikenda, gde se uočava veći doprinos faktora **Unmix 4** tokom vikenda. Izmerene i modelirane vrednosti koncentracija metala u PM₁₀ su date na slici 5.1.4.13. Na slici su prikazane i regresione prave sa odgovarajućim koeficijentima korelacije. Za većinu metala koeficijenti korelacije imaju vrednosti iznad 0,75 osim za Cd ($R = 0,61$). Odgovarajuće vrednosti za masene koncentracije PM₁₀ (izmerene i modelirane) su prikazane na slici 5.1.4.14. Poređenje modeliranih vrednosti dobijenih pomoću PMF i Unmix modela za sve koncentracije metala, kao i masene koncentracije PM₁₀ je prikazano na slikama 5.1.4.15 i 5.1.4.16.

Slika 5.1.4.13 Izmerene i Unmix modelirane koncentracije elemenata u PM₁₀



Slika 5.1.4.14 Izmerene i Unmix modelirane masene koncentracije PM₁₀

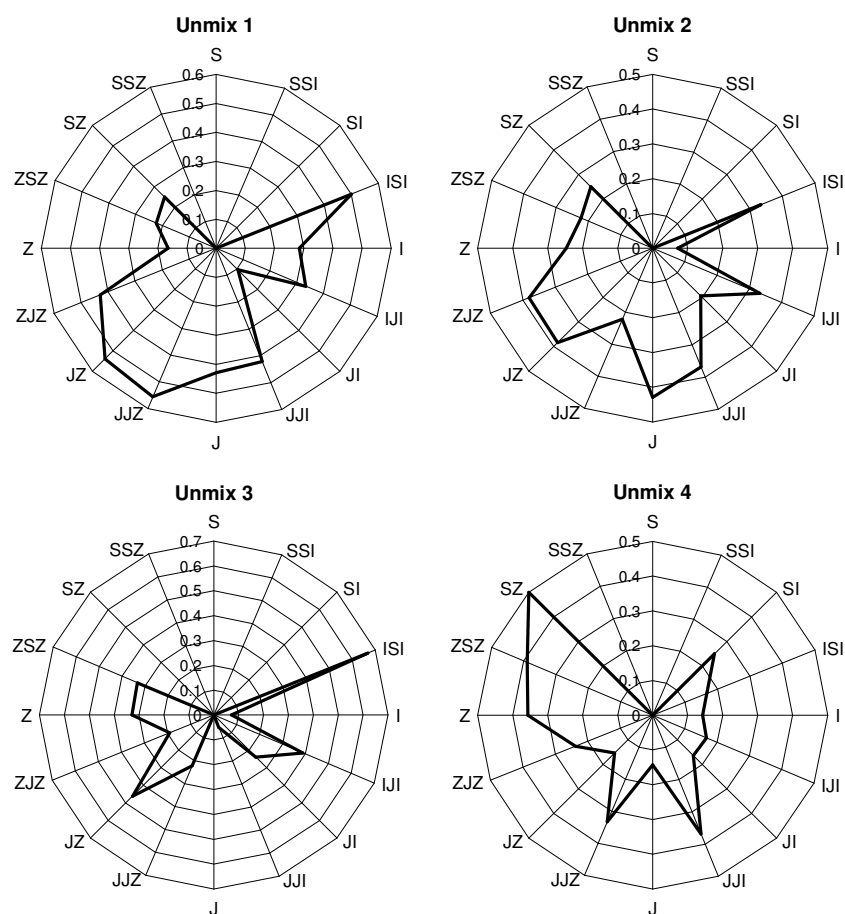
Slika 5.1.4.15 Poređenje Unmix i PMF modeliranih koncentracija elemenata i PM₁₀

Slika 5.1.4.16 Izmerene, PMF i Unmix modelirane koncentracije elemenata i PM₁₀

Nakon što se pomoću rezultata dobijenih pomoću dva receptorska modela izvršila identifikacija najverovatnijih izvora emisije, korisno je pridružiti moguću fizičku lokaciju svakom od izvora. U tom cilju se može primeniti funkcija uslovne verovatnoće (CPF- Conditional Probability Function) koja kombinuje podatke o doprinosima pojedinačnih izvora u masenim koncentracijama PM₁₀ sa odgovarajućim izmerenim pravcem vetra. Funkcija uslovne verovatnoće se definiše kao

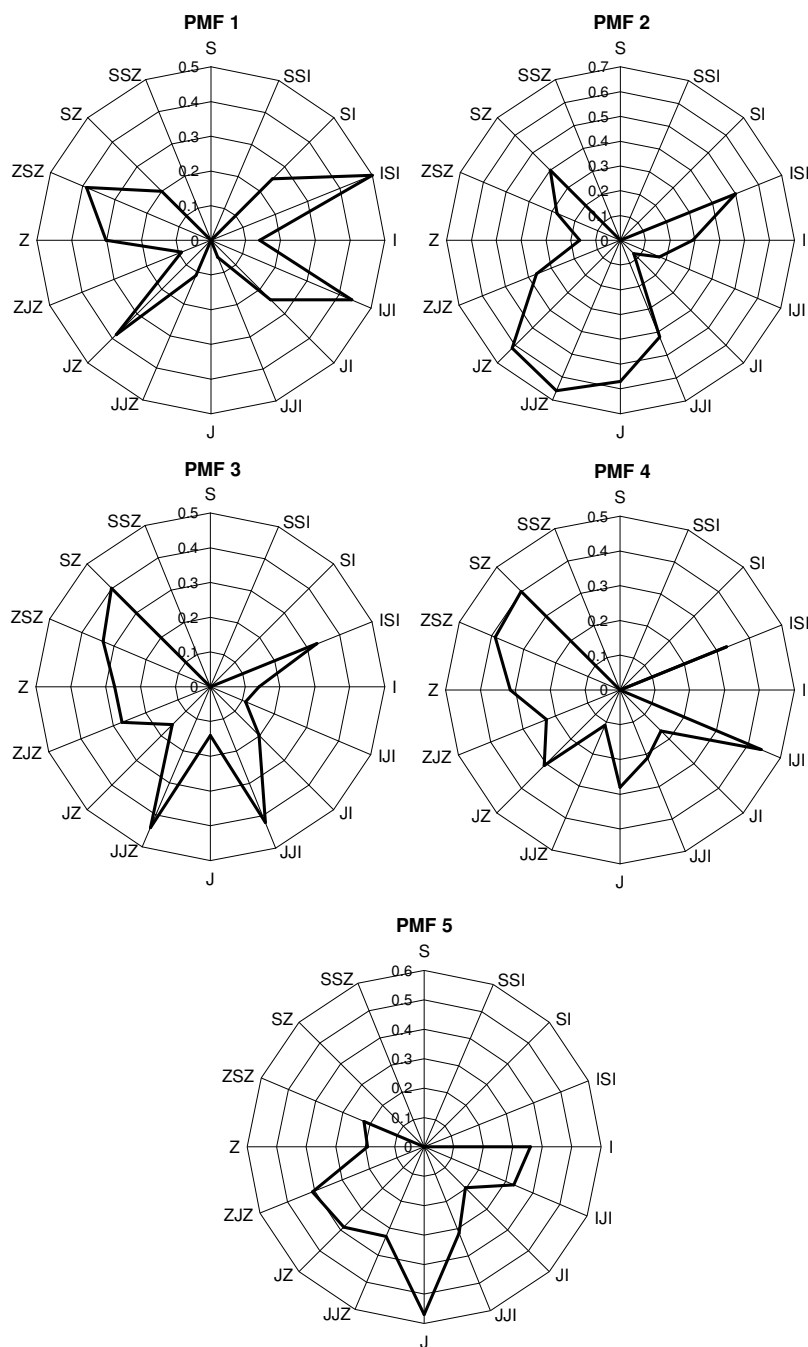
$$\Phi = \frac{m_{\Delta\theta}}{n_{\Delta\theta}} \quad (5.1.4.1)$$

gde je: $m_{\Delta\theta}$ ukupan broj modeliranih masenih koncentracija PM₁₀ koje su veće od određene granične vrednosti, a koje su povezane sa odgovarajućim pravcem vetra koji pripada sektoru ograničenim uglom $\Delta\theta$; $n_{\Delta\theta}$ je ukupan broj događaja u tom sektoru. Za širinu sektora izabrano je $\Delta\theta = 22,5^\circ$, a za graničnu vrednost masene koncentracije 75% kvantil. Merenja koja su izvršena u periodu mirnih meteoroloških uslova (brzina vetra < 1 m/s) su isključena iz analize.



Slika 5.1.4.17 Funkcija uslovne verovatnoće za izvore rekonstruisane Unmix modelom

Očigledno je da se na ovaj način dobija verovatnoća da se na mestu receptora izmeri masena koncentracija PM₁₀ veća od zadate granične, a koja potiče iz određenog rekonstruisanog izvora emisije koji se nalazi u datom pravcu u odnosu na receptor. Dobijeni rezultati za izvore emisije rekonstruisane pomoću Unmix i PMF modela su prikazani na slikama 5.1.4.17 i 5.1.4.18.

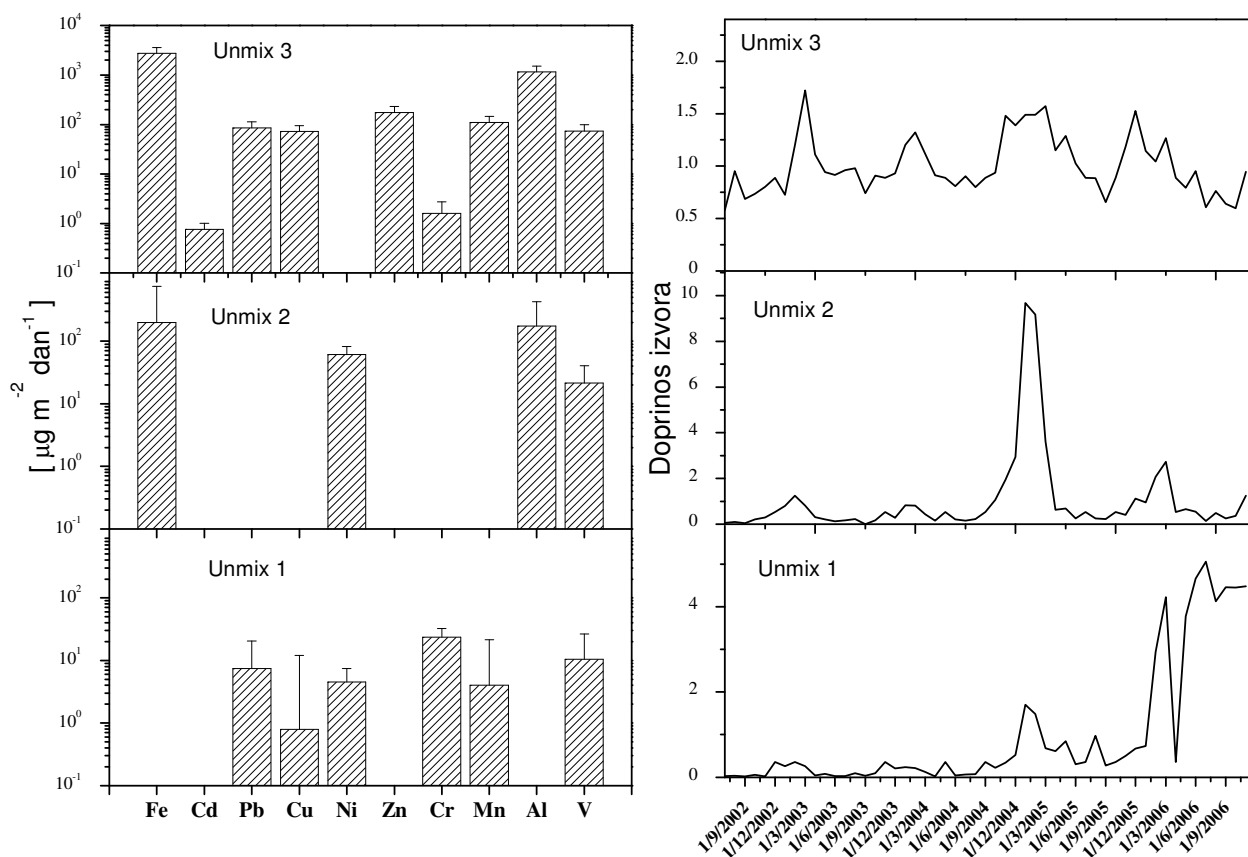


Slika 5.1.4.18 Funkcija uslovne verovatnoće za izvore rekonstruisane PMF modelom

Rezultati potvrđuju da pri većim brzinama vetra, značajniji su i doprinosi iz većih regionalnih izvora. Faktor **Unmix 1**, koji opisuje doprinos sagorevanja uglja, ima najveći udeo kada vetar duva iz pravca jugo-zapad, gde se nalaze termo-elektrane u Obrenovcu i Lazarevcu. U danima kada je veća brzina vetra iz pravca istok-jugoistok i istok-severoistok značajan je i uticaj faktora **Unmix 3**, što ukazuje na emisiju iz industrije čelika u Smederevu, kao i rafinerije u Pančevu. Sličnu karakterističnu zavisnost doprinosa od pravca vetra pokazuju i odgovarajući izvori rekonstruisani pomoću PMF modela (**PMF 1** i **PMF 2**) što ukazuje na saglasnost dobijenih rezultata.

5.1.5 Primena Unmix modela na rezultate merenja ukupne atmosferske depozicije

U cilju identifikacije mogućih izvora emisije Unmix model je primenjen i na bazu podataka za atmosfersku depoziciju za sva tri merna mesta posebno. Identifikovana su tri moguća izvora za svako mesto, a njihov profil i vremenska serija doprinosa (normirano na srednji doprinos) su prikazani na slikama 5.1.5.1-5.1.5.3.

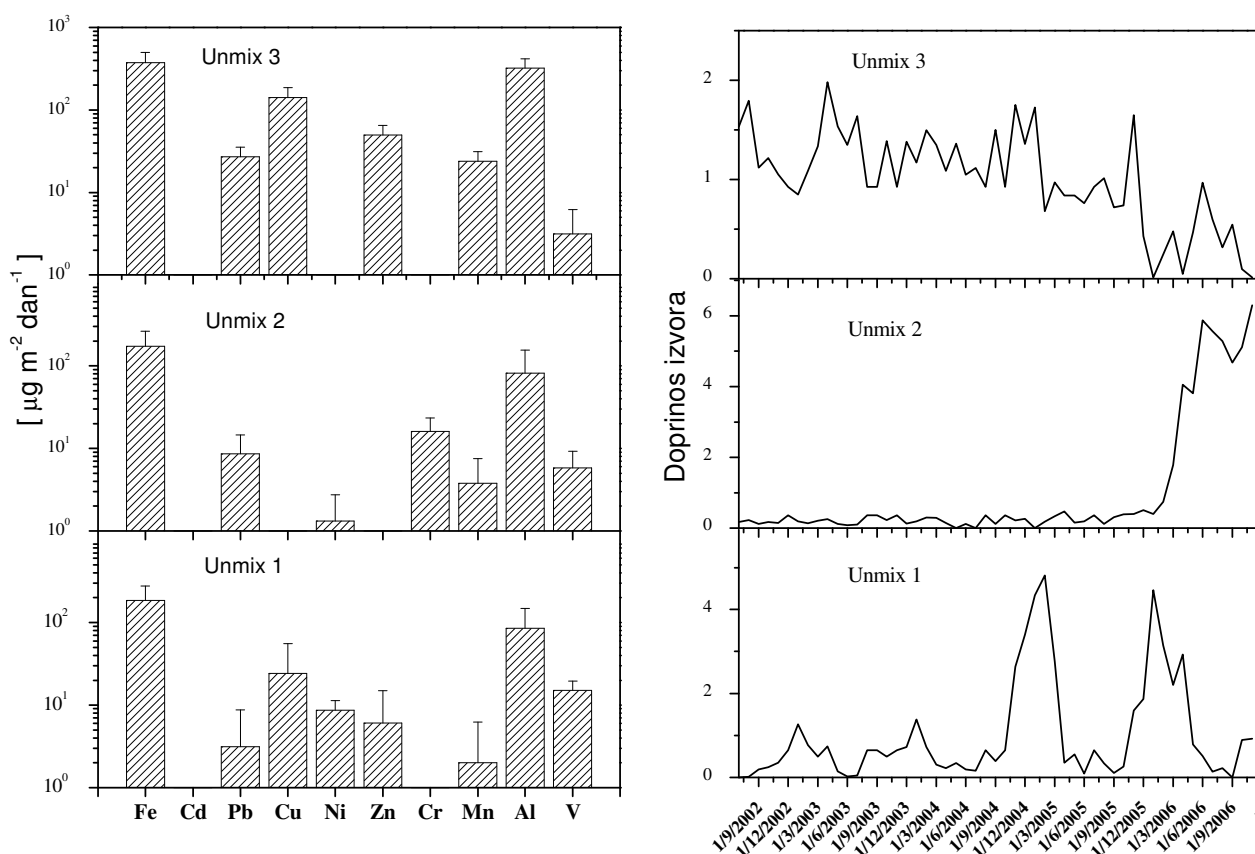


Slika 5.1.5.1 Profili izvora emisije rekonstruisanih pomoću Unmix modela i njihov doprinos u ukupnoj atmosferskoj depoziciji merenoj na Veterinarskom fakultetu

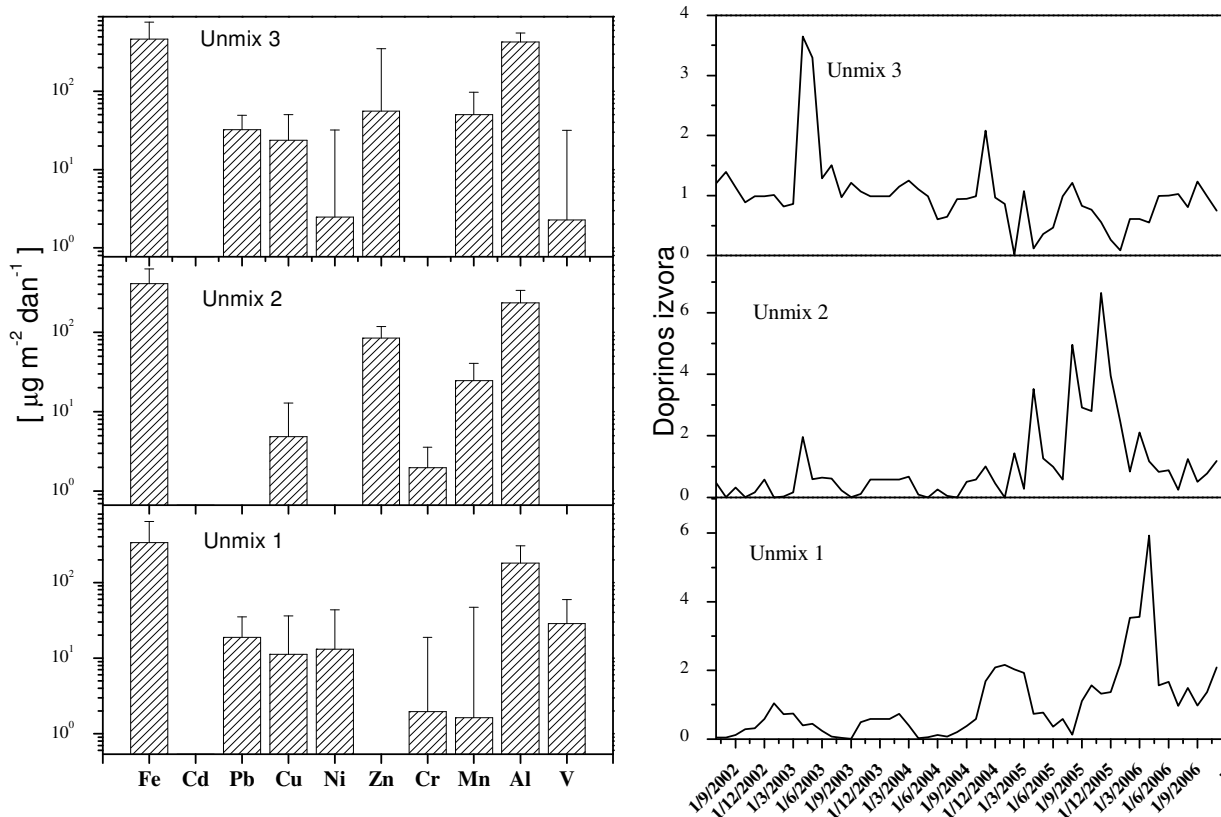
Faktor **Unmix 1**, koji čine veće koncentracije Pb, Cd, Mn, Fe, Zn, Al i Cu se može identifikovati kao resuspendovana ulična prašina. Mnoge studije su pokazale da saobraćaj može doprineti povećanju koncentracija pojedinih metala na različite načine: sagorevanjem goriva (Pb, Ni, V, Mn se dodaje u gorivo za dizel motore), trošenjem automobilskih guma (Zn) i kočionog sistema (Cu, Fe, Zn) i podizanjem prašine sa puteva (Fe) (Vallius *et al.*, 2003; Pakkanen *et al.*, 2003; Amato *et al.*, 2009).

Faktor **Unmix 2** sačinjen dominantno od Cr, kao i sa manjim udelom Zn, Fe, Cu, Cd, Ni, Pb i V karakteriše specifičnu industriju metala (primarnu i sekundarnu metalurgiju) (Querol *et al.*, 2007). Kao posledica ljudskih aktivnosti najveća količina Cr koja se emituje u atmosferu u obliku čestica je iz metalurgije, dok je sledeći najvažniji izvor sagorevanje uglja. Cink, Fe i Mn su elementi karakteristični za industriju čelika. Vremenska serija doprinosa ovog izvora pokazuje značajno povećanje u 2006. godini na mestu Rektorata i Veterinarskog fakulteta. Jedan od mogućih uzroka bi mogao biti i povećana aktivnost industrije čelika u Smederevu (50 km jugoistočno od Beograda).

Model je izdvojio i faktor koji u svom sastavu dominantno sadrži V i Ni na sva tri merna mesta (**Unmix 3**). Sa slika se vidi i slična sezonska zavisnost u doprinosu ovog izvora sa naglašenim maksimumom tokom zimskog perioda. Takođe, veći doprinosi ovog izvora su procenjeni tokom 2004. i 2006. godine.

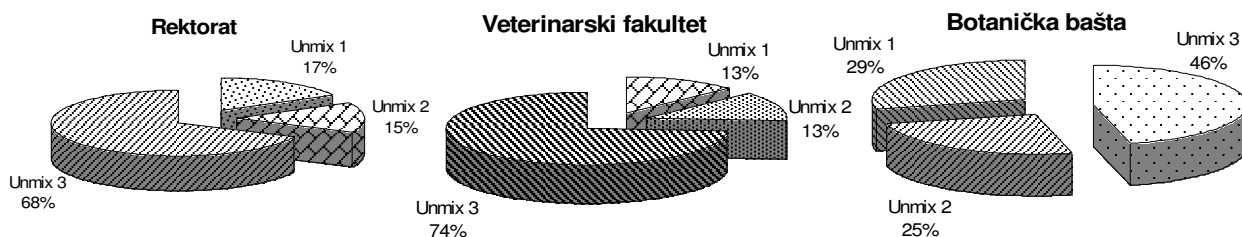


Slika 5.1.5.2 Profili izvora emisije rekonstruisanih pomoću Unmix modela i njihov doprinos u ukupnoj atmosferskoj depoziciji merenoj na Rektoratu



Slika 5.1.5.3 Profili izvora emisije rekonstruisanih pomoću Unmix modela i njihov doprinos u ukupnoj atmosferskoj depoziciji merenoj u Botaničkoj bašti

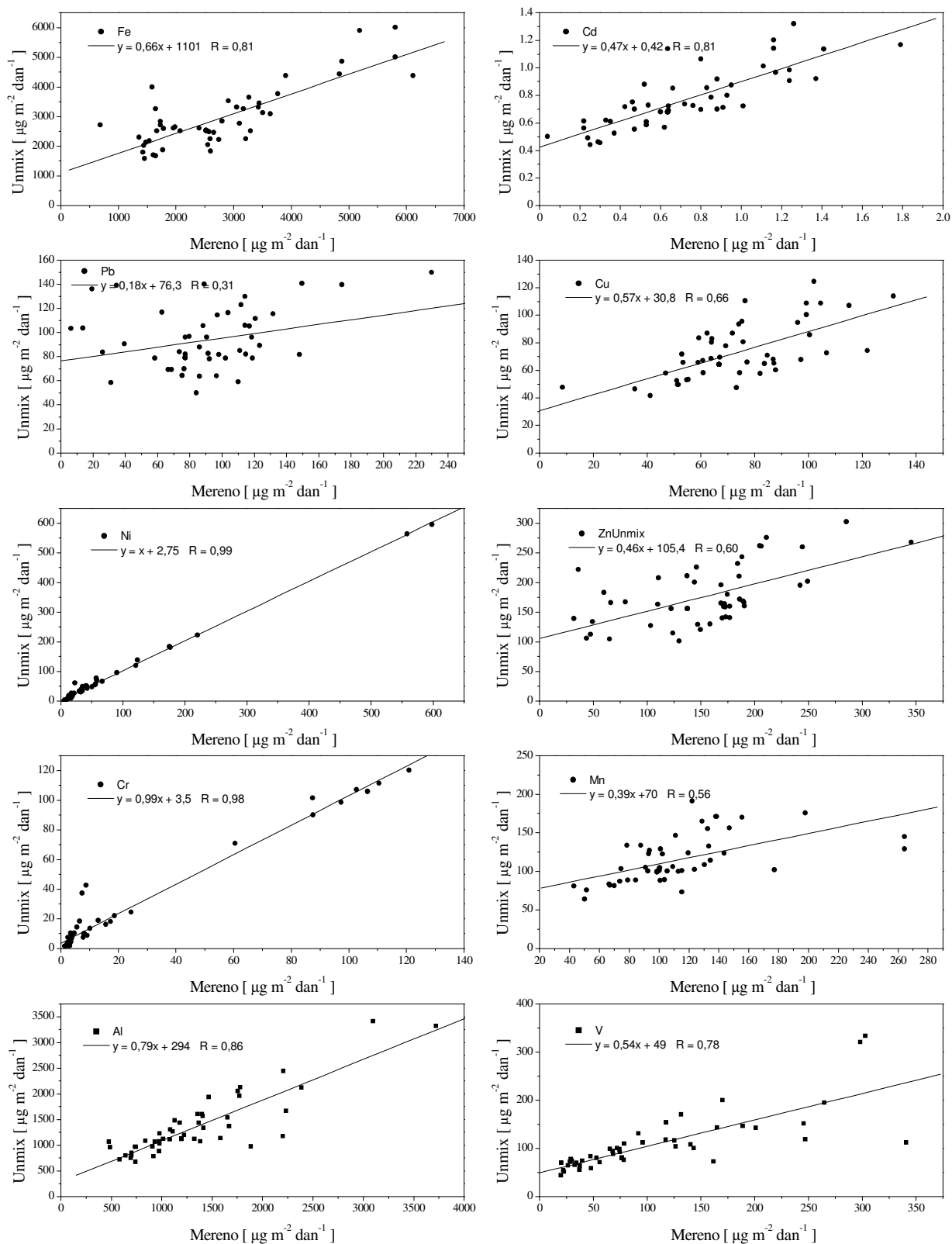
Na slici 5.1.5.4 su prikazani srednji doprinosi identifikovanih izvora emisije za sva tri merna mesta.



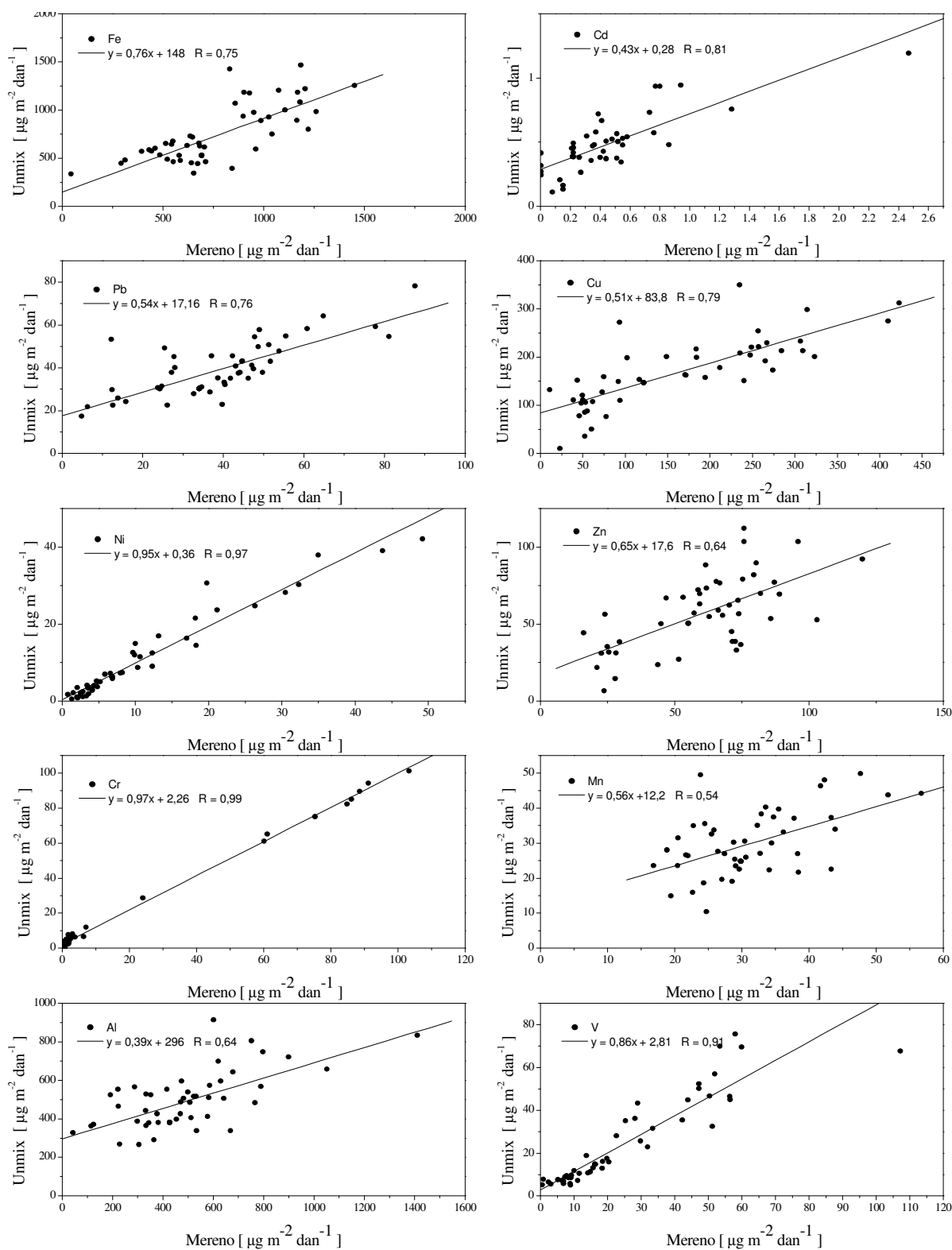
Slika 5.1.5.4 Srednji doprinosi pojedinih izvora u ukupnoj atmosferskoj depoziciji

Izmerene i modelirane vrednosti flukseva za metale u ukupnoj atmosferskoj depoziciji su date na slikama 5.1.5.5-5.1.5.7 za svako merno mesto. Na slikama su prikazane i regresione prave sa odgovarajućim koeficijentima korelacije.

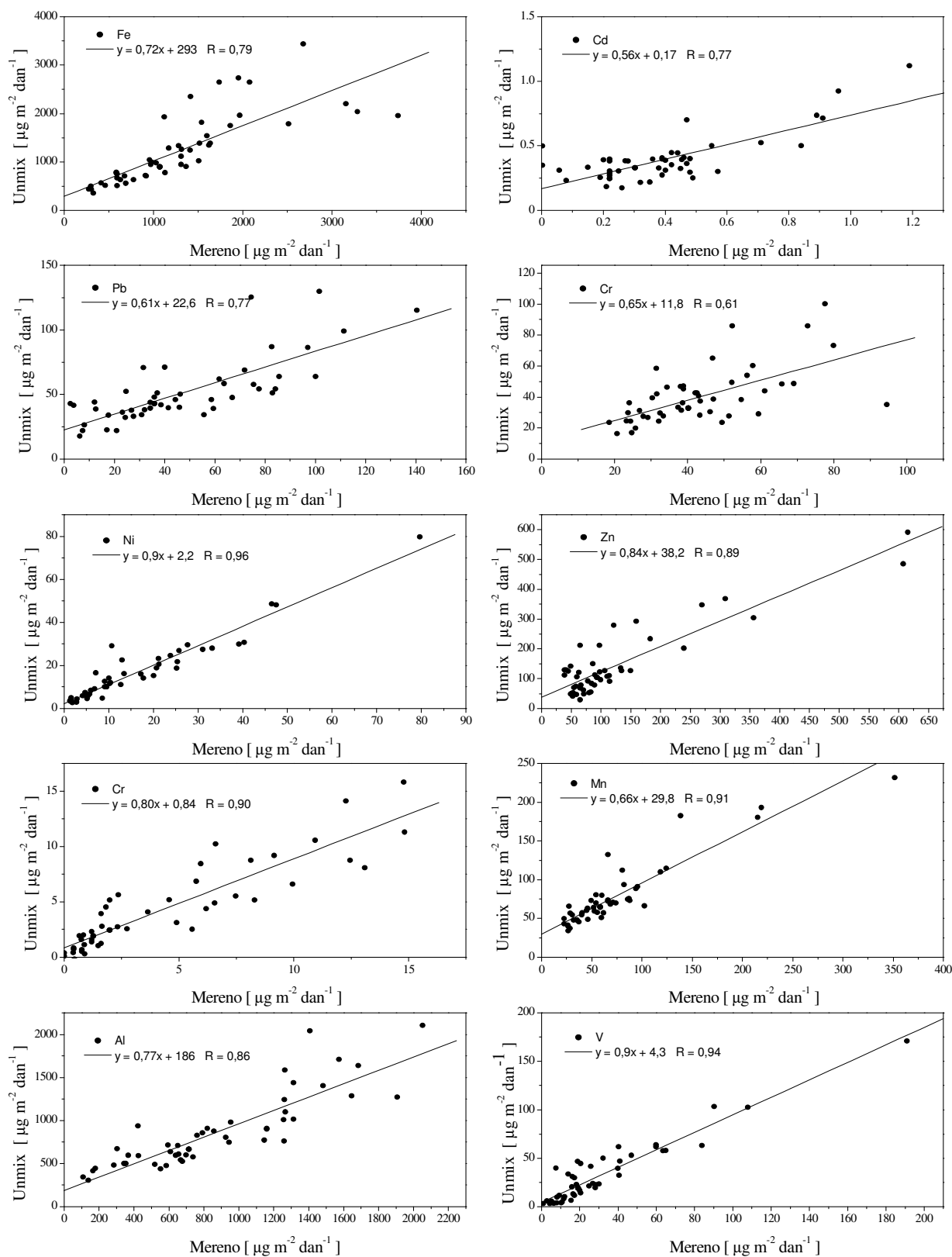
5.1.5 Primena Unmix modela na ukupnu atmosfersku depoziciju



Slika 5.1.5.5 Izmereni i Unmix modelirani fluksevi elemenata u ukupnoj atmosfernoj depoziciji, Veterinarski fakultet

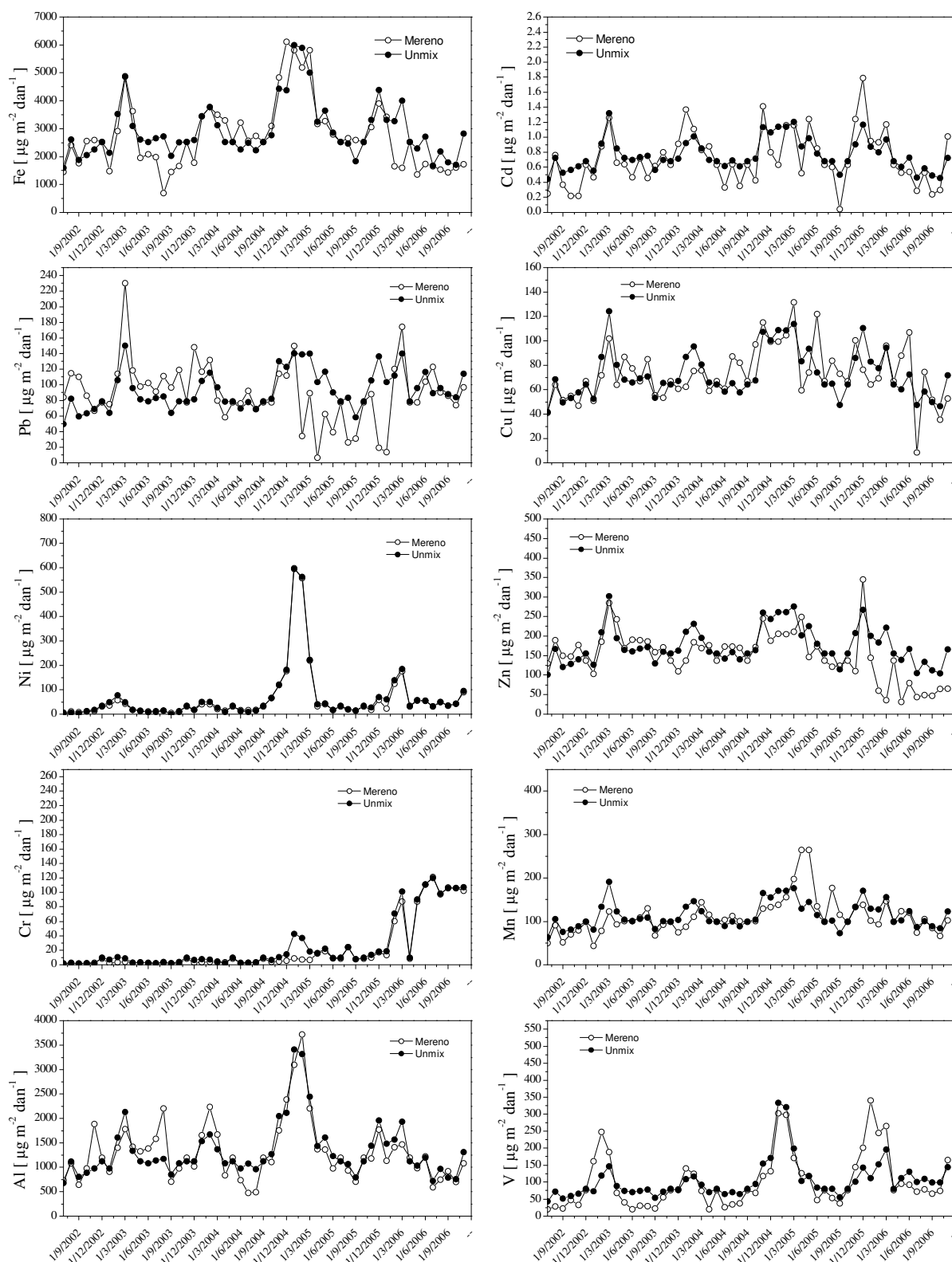


Slika 5.1.5.6 Izmereni i Unmix modelirani fluksevi elemenata u ukupnoj atmosferskoj depoziciji, Rektorat



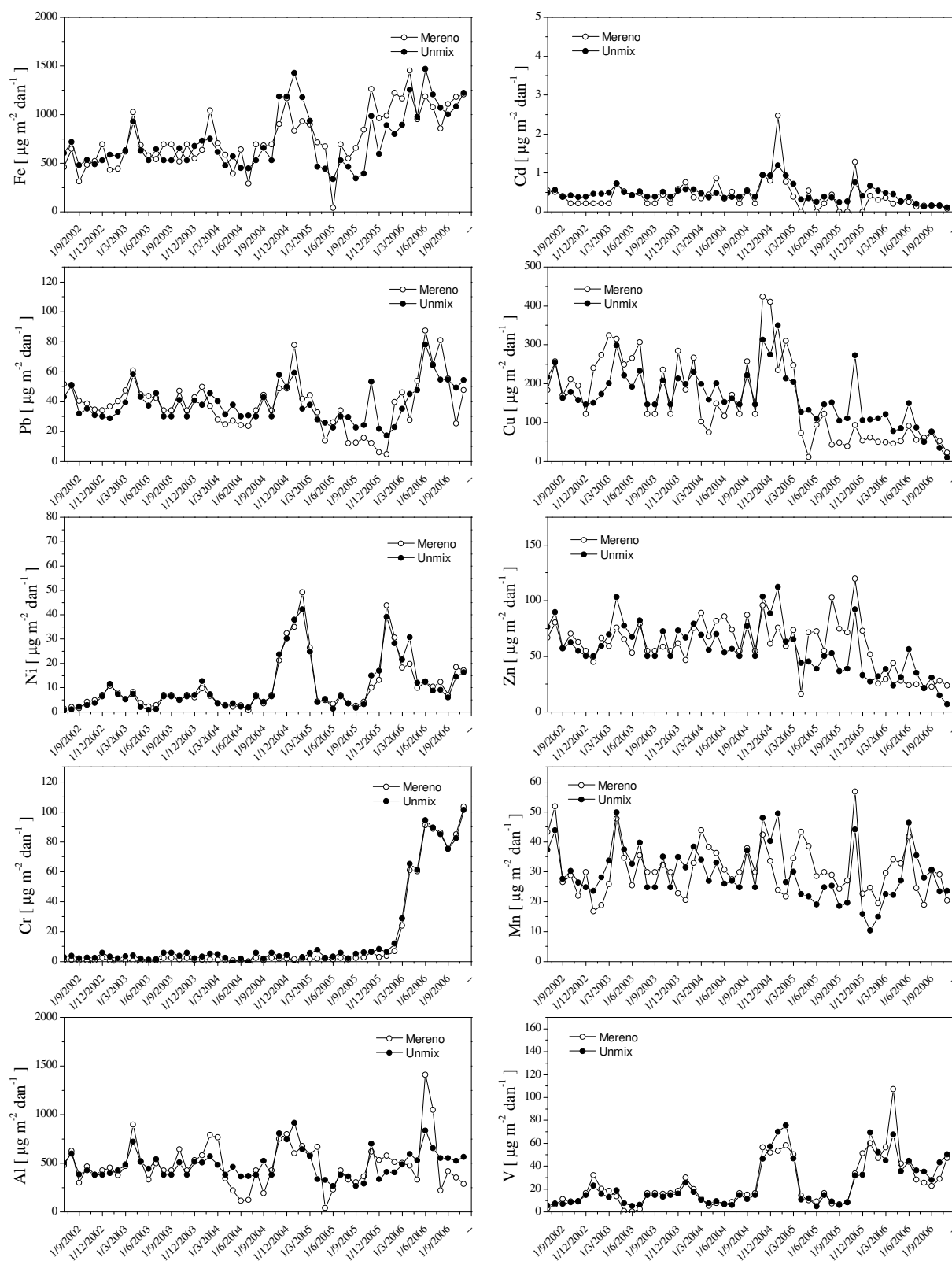
Slika 5.1.5.7 Izmereni i Unmix modelirani fluksevi elemenata u ukupnoj atmosferskoj depoziciji, Botanička bašta

Na slikama 5.1.5.8 – 5.1.5.10 su prikazane vremenske serije izmerenih i modeliranih vrednosti fluksa za analizirane metale u ukupnoj atmosferskoj depoziciji za svako merno mesto.



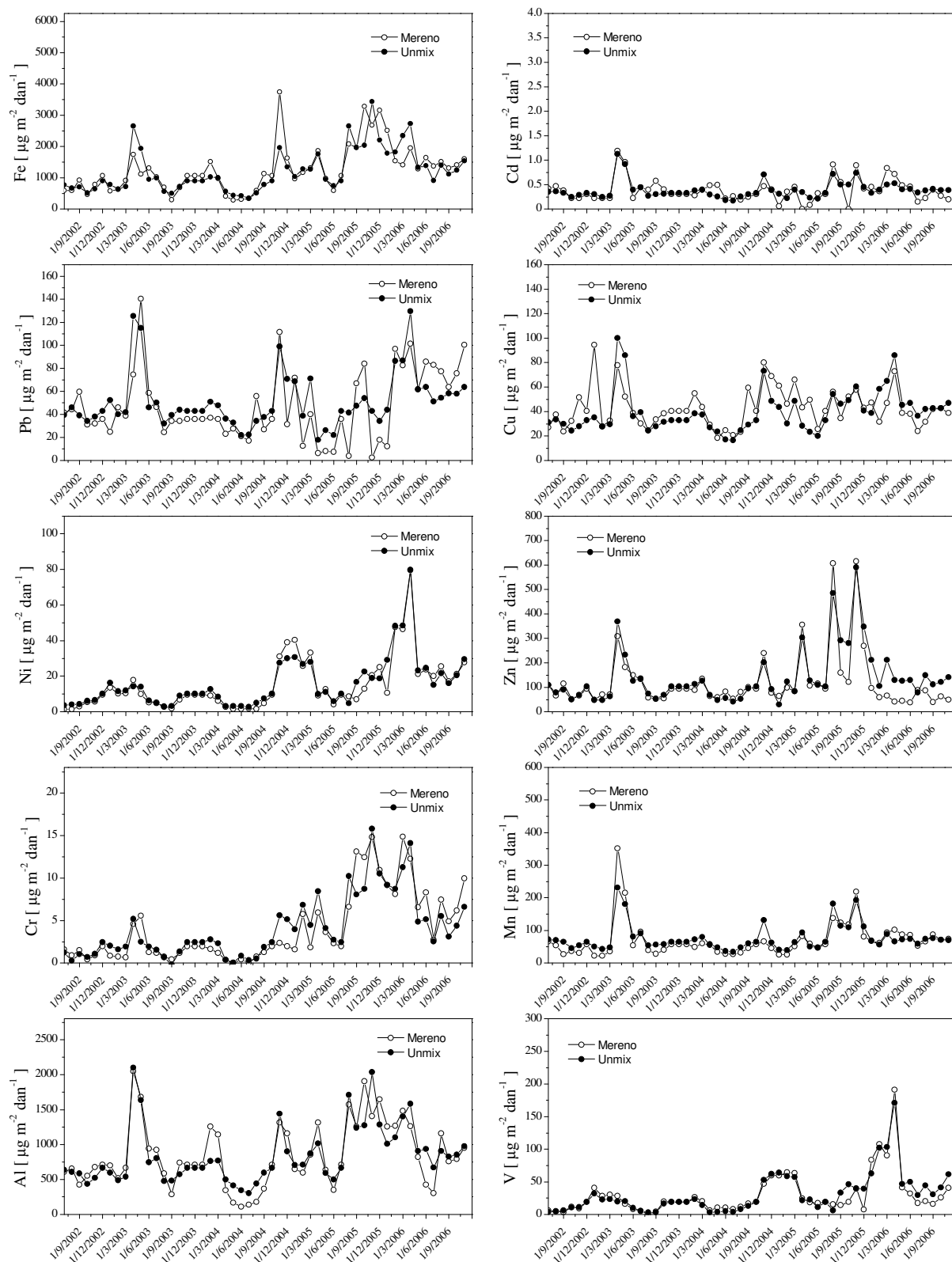
Slika 5.1.5.8 Vremenska serija izmerenih i Unmix modeliranih vrednosti fluksa elemenata u ukupnoj atmosferskoj depoziciji, Veterinarski fakultet

5.1.5 Primena Unmix modela na ukupnu atmosfersku depoziciju



Slika 5.1.5.9 Vremenska serija izmerenih i Unmix modeliranih vrednosti flukseva elemenata u ukupnoj atmosferskoj depoziciji, Rektorat

5.1.5 Primena Unmix modela na ukupnu atmosfersku depoziciju



Slika 5.1.5.10 Vremenska serija izmerenih i Unmix modeliranih vrednosti flukseva elemenata u ukupnoj atmosferskoj depoziciji, Botanička bašta

5.2 MODELIRANJE TRANSPORTA I PROSTORNE RASPODELE PM₁₀

5.2.1 Funkcija potencijalnih doprinosa

Funkcija potencijalnih doprinosa izvora (PSCF – Potencial Source Contribution Function) se prvi put pojavljuje u radovima Ashbaugh *et al.* (1985) i Malm *et al.* (1986), a kasnije je primenjena u mnogim studijama za različite geografske lokacije (Poirot *et al.*, 2001; Gao *et al.*, 1993; Cheng *et al.*, 1993). Trajektorije unazad delića vazduha, koje se završavaju na mestu receptora predstavljene su segmentima svojih krajnjih tačaka. Svaka krajnja tačka ima koordinate položaja (geografska dužina i širina) određujući lokaciju delića vazduha u datom trenutku. Za računanje PSCF geografska oblast od interesa preko koje prelaze trajektorije se pokriva mrežom koju čine jednake ćelije čija veličina zavisi od konkretnog problema odnosno upotrebljene skale. Time izračunate vrednosti PSCF zavise od lokacije ćelije odnosno njenih koordinata (i,j) .

Određivanje PSCF se zasniva na nekoliko pretpostavki. Ako se krajnje tačke trajektorije vazdušnih masa koje pristižu na mesto receptora nalaze u ćeliji čija je adresa (i,j) pretpostavlja se da će se polutanti emitovani u oblasti koju pokriva ta ćelija mreže preneti na mesto receptora. Cilj je da se nađu najverovatnija polja koja će ukazivati na mogući položaj izvora zagađujuće materije koja se registruje na mestu receptora i ima povećanu vrednost koncentracije.

Ako je n_{ij} ukupan broj krajnjih tačaka trajektorija koje padaju u ćeliju (i,j) onda je kumulativna verovatnoća $P[A_{ij}]$ koja određuje potencijalni transport materijala iz ćelije (i,j) na mesto receptora data sa $P[A_{ij}] = \frac{n_{ij}}{N}$ gde je N ukupan broj krajnjih tačaka u svim ćelijama mreže korišćene za željeni region. Od n_{ij} tačaka biće m_{ij} tačaka za koje izmerene vrednosti masenih koncentracija aerosola na mestu receptora premašuju neku zadatu kritičnu vrednost. Uobičajeno je da se za kritičnu vrednost odabere srednja vrednost koncentracija izmerenih u posmatranom periodu. Verovatnoća da je materijal emitovan iz ćelija (i,j) povezan sa izmerenim visokim koncentracijama na mestu receptora B_{ij} je $P[B_{ij}] = \frac{m_{ij}}{N}$. Uslovna verovatnoća, odnosno funkcija potencijalnih doprinosa izvora se onda definiše kao

$$PSCF_{ij} = P[B_{ij} | A_{ij}] = \frac{m_{ij}}{n_{ij}} \quad (5.2.1.1)$$

Na osnovu prethodnog funkcija potencijalnih doprinosa izvora se može interpretirati kao uslovna verovatnoća koja opisuje prostornu raspodelu najverovatnijih geografskih položaja izvora na osnovu analize trajektorija unazad sa mesta receptora. Naravno, ovakva analiza ne procenjuje doprinose svih izvora nego samo onih čija emisija se transportuje do mesta receptora. Čelije (i,j) koje su povezane sa visokim vrednostima predstavljaju potencijalnu oblast izvora emisije. Za velike vrednosti n_{ij} izračunate vrednosti su statistički stabilnije, a da bi se smanjio uticaj manjih vrednosti n_{ij} težinska funkcija $W(n_{ij})$ se koristi za smanjenje efekta malih vrednosti n_{ij} . U ovom radu korišćena je težinska funkcija sa vrednostima

$$W(n_{ij}) = \begin{cases} 1 & n_{ij} \geq 120 \\ 0.85 & 80 \leq n_{ij} < 120 \\ 0.5 & 40 \leq n_{ij} < 80 \\ 0.25 & n_{ij} < 40 \end{cases}$$

U PSCF modelu je moguće da neke ćelije mreže imaju istu vrednost PSCF bez obzira na to što se trajektorije koje prolaze kroz date ćelije povezuju sa znatno većim masenim koncentracijama izmerenim na mestu receptora ili samo neznatno većim od određene kritične vrednosti. Kao posledica toga, dominantan izvor emisije se ne može razlikovati od izvora umerenog intenziteta emisije. U cilju preciznijeg razlikovanja jačine izvora u pojedinim oblastima (ćelijama) razvijen je CWT (Concentration Weighted Trajectory) metod (Hsu *et al.*, 2003). U ovom metodu se svakoj ćeliji mreže pridružuje otežinjena koncentracija dobijena osrednjavanjem koncentracija izmerenih na mestu receptora, a koje odgovaraju trajektorijama koje prolaze kroz datu ćeliju prema

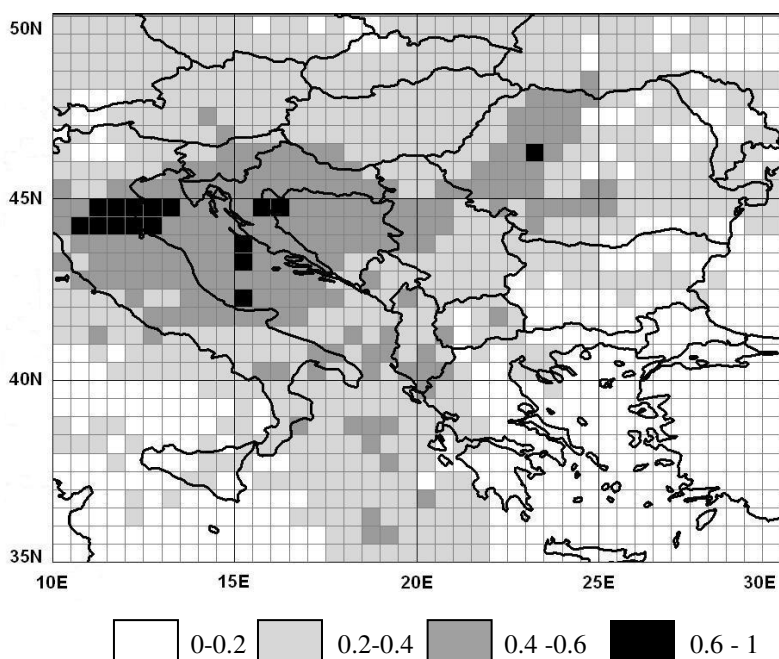
$$C_{ij} = \frac{\sum_{l=1}^M C_l \tau_{ijl}}{\sum_{l=1}^M \tau_{ijl}} \quad (5.2.1.2)$$

gde su M – ukupan broj trajektorija, C_{ij} - srednja otežinjena koncentracija u ćeliji (i,j), C_l - izmerena koncentracija na mestu receptora koja odgovara trajektoriji l , τ_{ijl} - broj graničnih tačaka trajektorije, povezanih sa koncentracijom C_l , a koje se nalaze unutar ćelije mreže (i,j).

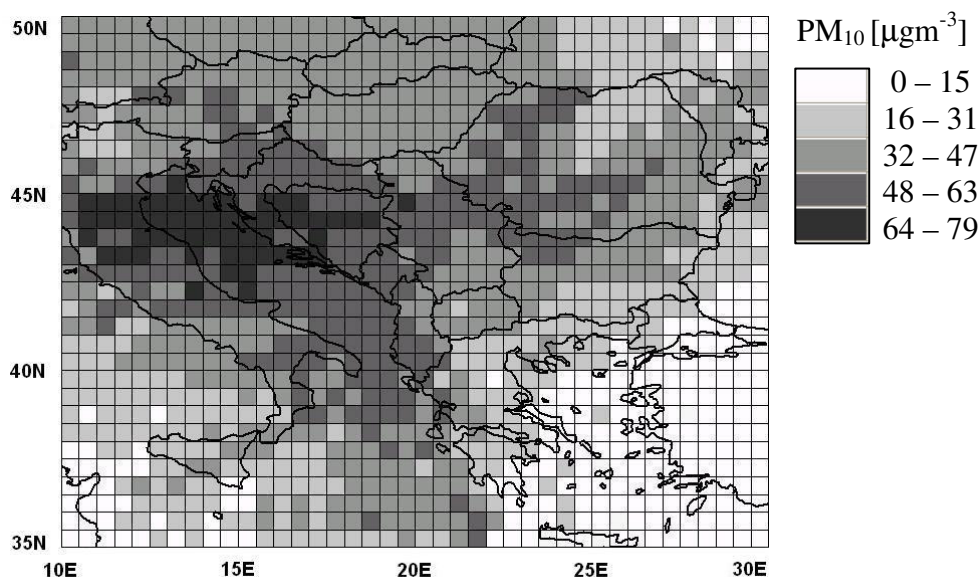
Ćelije sa pridruženim otežinjenim koncentracijama omogućavaju određivanje relativne značajnosti pojedinih oblasti sa izvorima.

U cilju identifikacije prostorne raspodele mogućih izvora emisije, transporta i doprinosa na regionalnom nivou, analiziran je period od pet godina (2004-2008) i izračunate su odgovarajuće vrednosti za PSCF i CWT. Pomoću HYSPLIT modela su računane trajektorije unazad za 48 h za svaki dan u navedenom periodu. Početna lokacija je Beograd sa koordinatama ($44,804^\circ$ i $20,478^\circ$), a početni trenutak je bio 12:00 h UTC svakog dana. Za svaki dan je računato po šest trajektorija unazad za karakteristične visine od 200 m, 350 m, 500 m, 750 m, 1000 m i 1200 m kao startne visine na mestu receptora. Za horizontalno razlaganje mreže uzeto je $0,5^\circ \times 0,5^\circ$. Od Gradskog zavoda za javno zdravlje je preuzeta i odgovarajuća baza podataka za taj period koja sadrži izmerene vrednosti dvadesetčetvoročasovnih masenih koncentracija PM_{10} .

Rezultati dobijeni primenom PSCF i CWT modela, a koji uzimaju u obzir izmerene vrednosti PM_{10} u Beogradu za period 2004 - 2008. godine su prikazani na slikama 5.2.1.1 i 5.2.1.2. Imajući u vidu položaj Beograda, sa slika se može uočiti da se mogući značajniji izvori emisije nalaze u oblasti zapadno od Beograda i da je moguć transport PM_{10} iz tog pravca. Sličan rezultat daje i CWT model izdvajajući dominantnije izvore emisije u zapadnoj oblasti, kao i izvore iz severne i severoistočne oblasti.

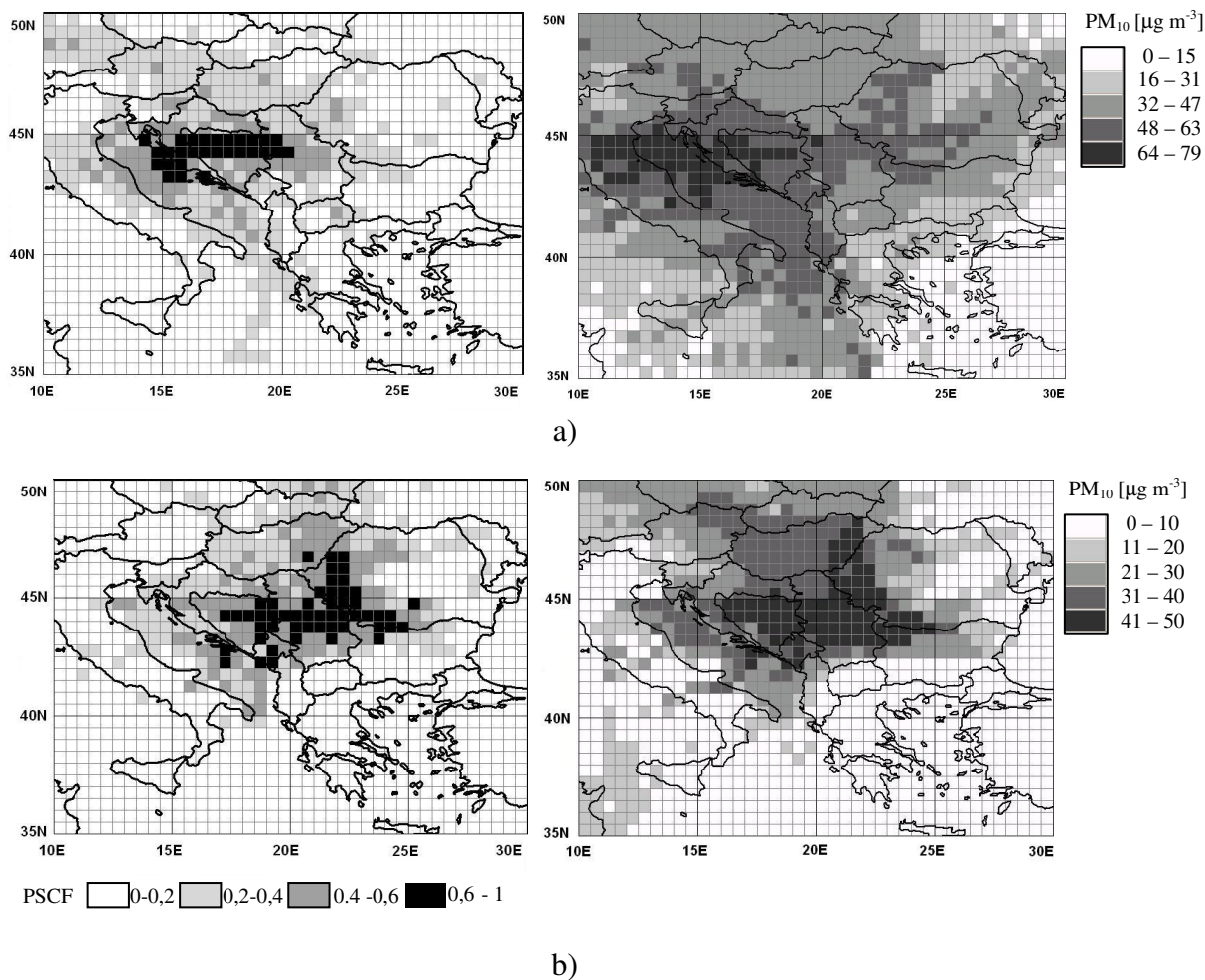


Slika 5.2.1.1 PSCF model primenjen na PM_{10} za period 2004-2008. godine

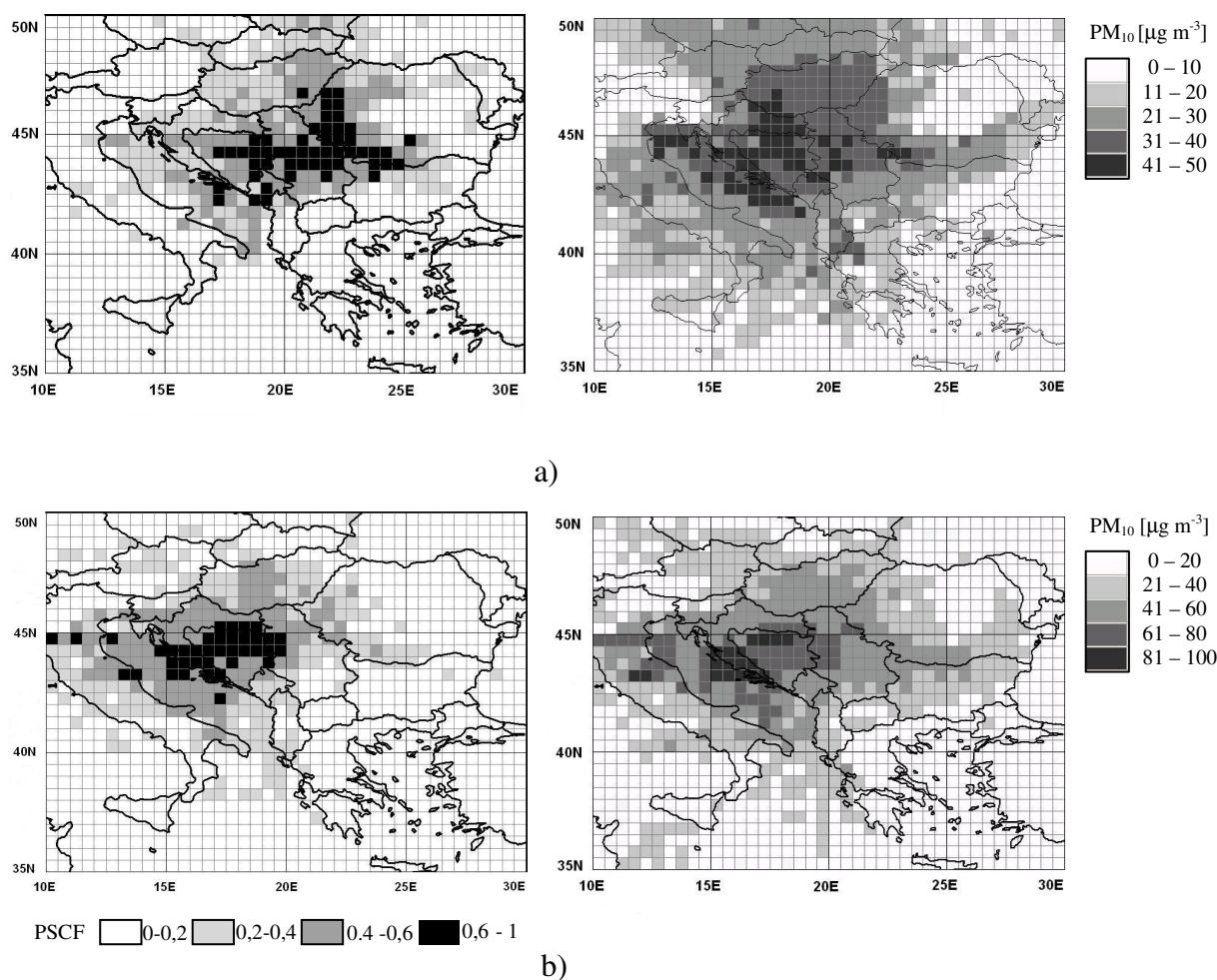


Slika 5.2.1.2 CWT model primenjen na PM_{10} za period 2004-2008. godine

Ista analiza je urađena posebno posmatrajući različite sezone tokom godine. Na slikama 5.2.1.3 i 5.2.1.4 su prikazani dobijeni rezultati modela PSCF i CWT za svaku sezonu posebno. U svim slučajevima dobijena je dobra saglasnost rezultata za oba modela. Kao što se i moglo očekivati postoji određena razlika u dobijenim rezultatima koji se odnose na pojedinačne sezone. Tokom zimskog i jesenjeg perioda mogući najveći uticaj na povećane vrednosti masenih koncentracija PM_{10} na mestu receptora može imati transport iz zapadnih i jugozapadnih oblasti. Tokom proleća i leta raspodela mogućih izvora emisije je dosta ravnomernija, a moguć je značajniji transport iz istočnih i severoistočnih oblasti.



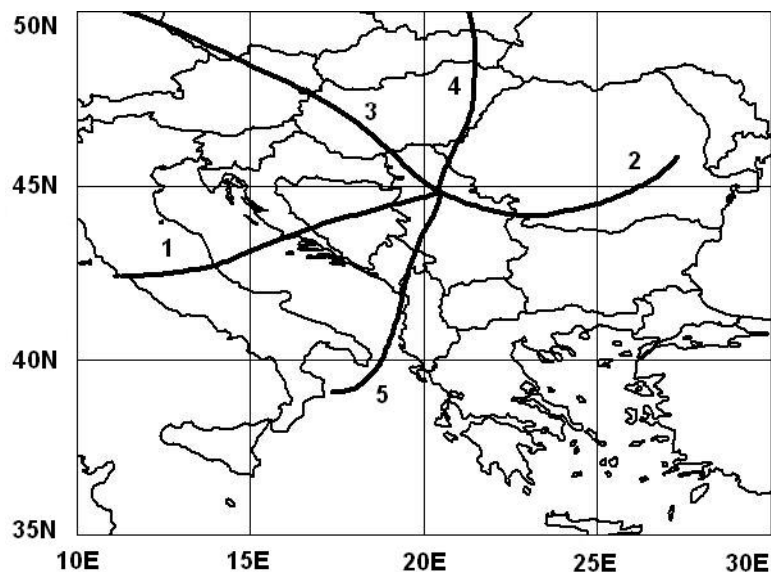
Slika 5.2.1.3 PSCF i CWT za period a) zima i b) leto



Slika 5.2.1.4 PSCF i CWT za period a) proleće i b) jesen

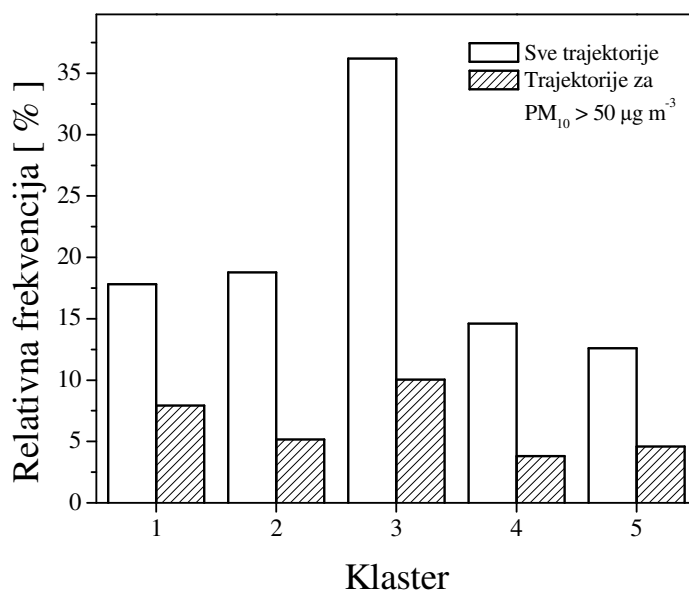
5.2.2 Klaster analiza trajektorija

U cilju određivanja dominantnih pravaca pristizanja vazдушnih masa na područje Beograda, izvršena je klaster analiza trajektorija kao što je opisano u delu 3.2.2. U analizu su uključene sve trajektorije unazad za 48 h, računane za period 2004 - 2008. godine koje su korišćene i prethodno za izračunavanje PSCF i CWT. Rezultati klaster analize ukazuju na postojanje pet dominantnih pravaca iz kojih pristižu delići vazduha, a njihove reprezentativne putanje, označene brojevima od 1 do 5, su prikazane na slici 5.2.2.1.



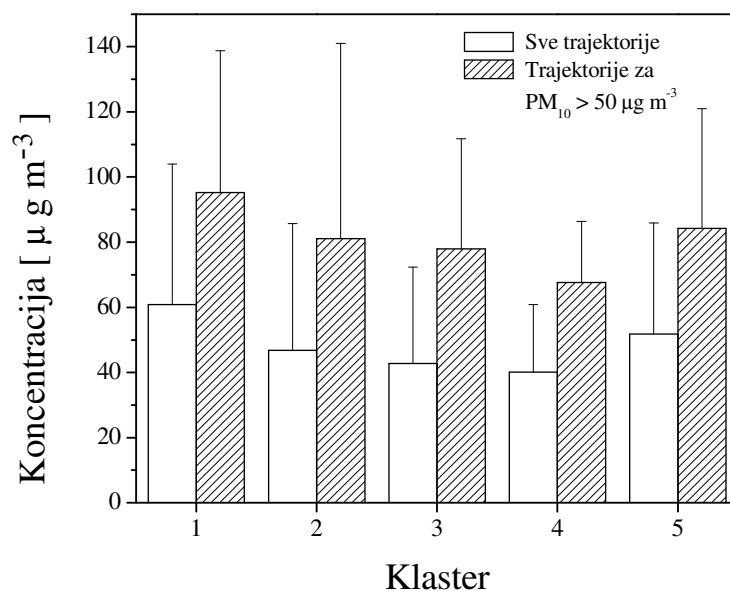
Slika 5.2.2.1 Klasteri trajektorija unazad za period 2004 – 2008. godine

Urađena je odgovarajuća statistička analiza trajektorija koje pripadaju svakom pojedinačnom klasteru. Na slici 5.2.2.2 je prikazana procentualna raspodela trajektorija, pridruženih nekom od pet klastera, u odnosu na ukupan broj analiziranih trajektorija. Vidi se da najveći broj trajektorija (36%) pripada klasteru broj 3 čija reprezentativna trajektorija pristiže u oblast iznad Beograda iz pravca zapad-severozapad. Sledeći klaster koji obuhvata najveći broj trajektorija (19%) je broj 2, a reprezentuje trajektorije koje pristižu sa istoka.



Slika 5.2.2.2 Raspodela trajektorija u pojedinim klasterima

Klaster 1 sadrži oko 18% ukupnog broja trajektorija i reprezentuje one trajektorije koje uglavnom pristižu iz pravca zapad-jugozapad. Iz pravca severa (klaster broj 4) i juga (klaster broj 5) pristiže najmanje delića vazduha, odnosno oko 15% i 12% analiziranih trajektorija respektivno. Na istoj slici je prikazana i relativna zastupljenost trajektorija u pojedinim klasterima koje su povezane sa odgovarajućim izmerenim masenim koncentracijama PM_{10} u Beogradu većim od $50 \mu g m^{-3}$. Vidi se da najveći broj takvih trajektorija pripada klasterima broj 3 i 1. Da bi se odredio mogući apsolutni doprinos pojedinačnih klastera trajektorija na vrednosti masenih koncentracija PM_{10} na mestu receptora izračunate su srednje vrednosti PM_{10} za svaki klaster. Na slici 5.2.2.3 su prikazane srednje vrednosti i odgovarajuća standardna devijacija PM_{10} po klasterima i to posebno za sve analizirane trajektorije i trajektorije kojima odgovaraju izmerene vrednosti na mestu receptora $PM_{10} > 50 \mu g m^{-3}$. Sa slike se uočava da trajektorije koje pripadaju klasteru 1 imaju u apsolutnom smislu najveći mogući doprinos u transportu PM_{10} , a zatim one koje pripadaju klasteru 5 i klasteru 2. Ovo je u saglasnosti sa prethodno dobijenim rezultatima da je transport PM_{10} na područje Beograda dominantan iz zapadnog i jugozapadnog pravca.



Slika 5.2.2.3 Srednje vrednosti izmerenih masenih koncentracija PM_{10} pridružene odgovarajućim klasterima trajektorija

6

FIZIČKO-HEMIJSKA KARAKTERIZACIJA ATMOSFERSKIH AEROSOLA – SEM/EDX

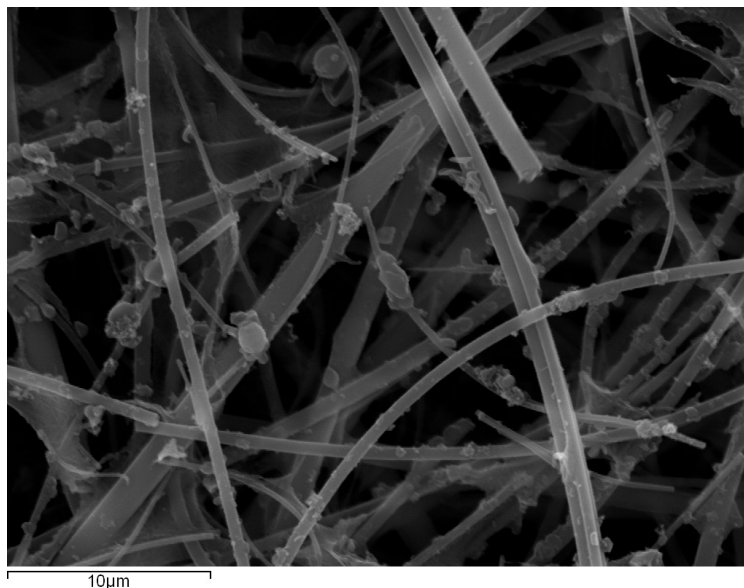
Ispitivanjem pojedinačnih čestica se mogu dobiti dodatne i veoma značajne informacije o izvorima, poreklu i načinu formiranja aerosola. Pored hemijskog sastava, informacije o obliku čestica, morfologiji i strukturi doprinose boljoj analizi datog uzorka. U fizičku karakterizaciju čestica u opštem slučaju se ubrajaju i ispitivanja indeksa prelamanja, gustine, brojne koncentracije čestica, raspodele čestica po veličini i površini, kao i zavisnost veličine čestice od relativne vlažnosti. Elektronska mikroskopija je jedna od najrasprostranjenijih tehnika za ispitivanje čestica i veoma često je povezana sa istovremenim određivanjem hemijskog sastava čestica analizom spektra X – zračenja (US-EPA, 2002). Brz razvoj odgovarajućeg softvera u poslednjoj deceniji, pogotovo u oblasti obrade digitalnih slika i automatizaciji samog procesa merenja i obrade signala, su doprineli atraktivnosti primene elektronske mikroskopije u ispitivanju aerosola. Veličina čestica je jedna od ključnih karakteristika koja određuje stepen njihovog uticaja na zdravlje ljudi. Upravo iz tog razloga ispitivanje raspodele čestica po veličini predstavlja jednu od bitnih oblasti istraživanja i u tom cilju su razvijeni mnogi komercijalni uređaji koji vrše uzorkovanje pojedinačnih čestica u određenom opsegu veličina. Skenirajući elektronski mikroskop (SEM) takođe omogućava, uz odgovarajuću obradu slike, dobijanje takve informacije.

S obzirom na to da aerosoli imaju različite uglavnom nepravilne oblike, izdvajanje karakteristične dužine, odnosno dijametara čestice, je povezano sa pojavom koja se izučava. Postoje različite definicije dijametara atmosferskih aerosola, a u ovoj analizi je korišćen Feretov dijametar – rastojanje između imaginarnih paralelnih linija koje su tangente na profil čestice.

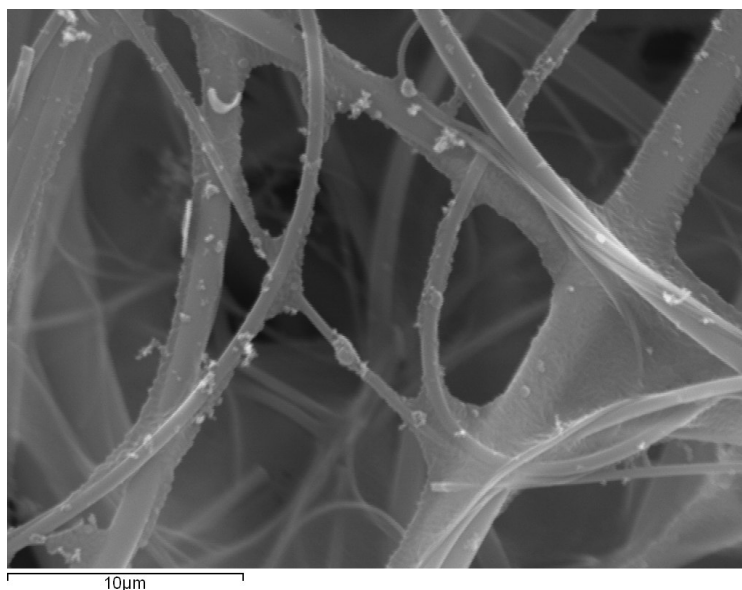
Ukupno 20 uzoraka PM₁₀ i PM_{2,5} čestica sakupljenih u periodu 2005 - 2009. godine u Beogradu je analizirano skenirajućim elektronskim mikroskopom sa disperzionim analizatorom X-zračenja (Scanning Electron Microscopy with Energy-Dispersive X-ray analysis - SEM/EDX) tipa JEOL 840A i analizatorom INCAPentaFETx3.

Pre analize sa svakog filtera je iz centralnog dela izdvojen isečak $5 \times 5 \text{ mm}^2$ koji je postavljen na bakarne nosače i naparen slojem zlata velike čistoće, debljine oko 10 nm, pomoću vakuum naparivača JFC 1100. Uvećanje mikroskopa je bilo do 12000 puta, energija elektronskog snopa od 20-40 keV, a jačina struje sonde do $100 \text{ }\mu\text{A}$. Na slikama 6.1-6.3 su prikazane karakteristične mikrofotografije izgleda čestica sakupljenih na filteru.

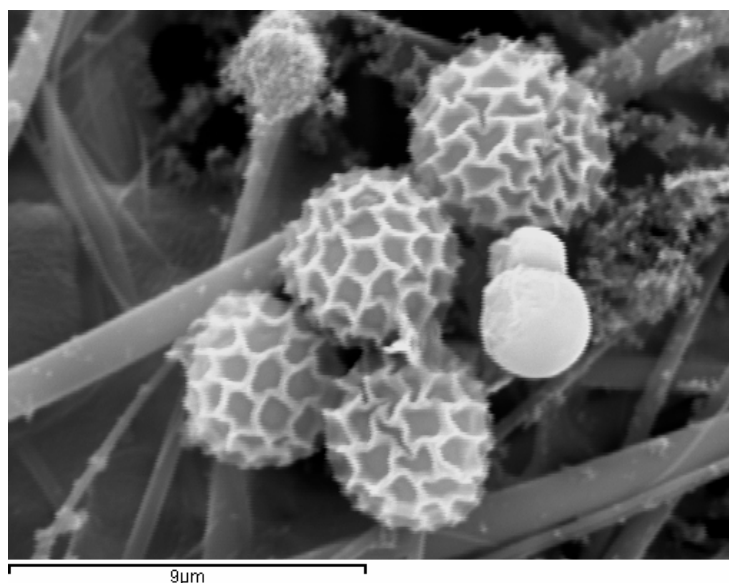
Nakon dobijanja odgovarajućih mikrofotografija vrši se njihova obrada u cilju ekstrahovanja relevantnih informacija. U kvantifikaciji vizuelnih informacija najznačajniji korak je izdvajanje objekata od interesa sa slike. Taj proces se vrši specifičnom transformacijom slike, binarizacijom. Ceo skup informacija sa određene slike se prevodi u dva podskupa od kojih se u jednom od njih nalaze informacije koje su po prethodno utvrđenom kriterijumu proglašene od interesa. Postavljanjem praga osetljivosti na određeni intenzitet, pojedinačne tačke na slici se prema intenzitetu svrstavaju u jedan od dva podskupa kojima se pridružuje crna ili bela boja. Na taj način se cela prvobitna slika prevodi u crno-beli oblik, odnosno biva binarizovana. Nakon što je slika binarizovana vrši se kalibracija (prosto se definiše rastojanje između dve karakteristične tačke) nakon čega je moguće odrediti kvantitativno vrednost pojedinih parametara čestica koje su od interesa. Primer izdvajanja objekata od interesa sa slike i binarizacija iste je dat u Prilogu 1.



Slika 6.1 SEM slika 7/8 april, 2005. godine, Rektorat, PM_{10}



Slika 6.2 SEM slika 11/12 jul, 2005. godine, Rektorat, $PM_{2.5}$



Slika 6.3 Biološka čestica, 26/27 septembar, 2005. godine, Veterinarski fakultet, PM_{10}

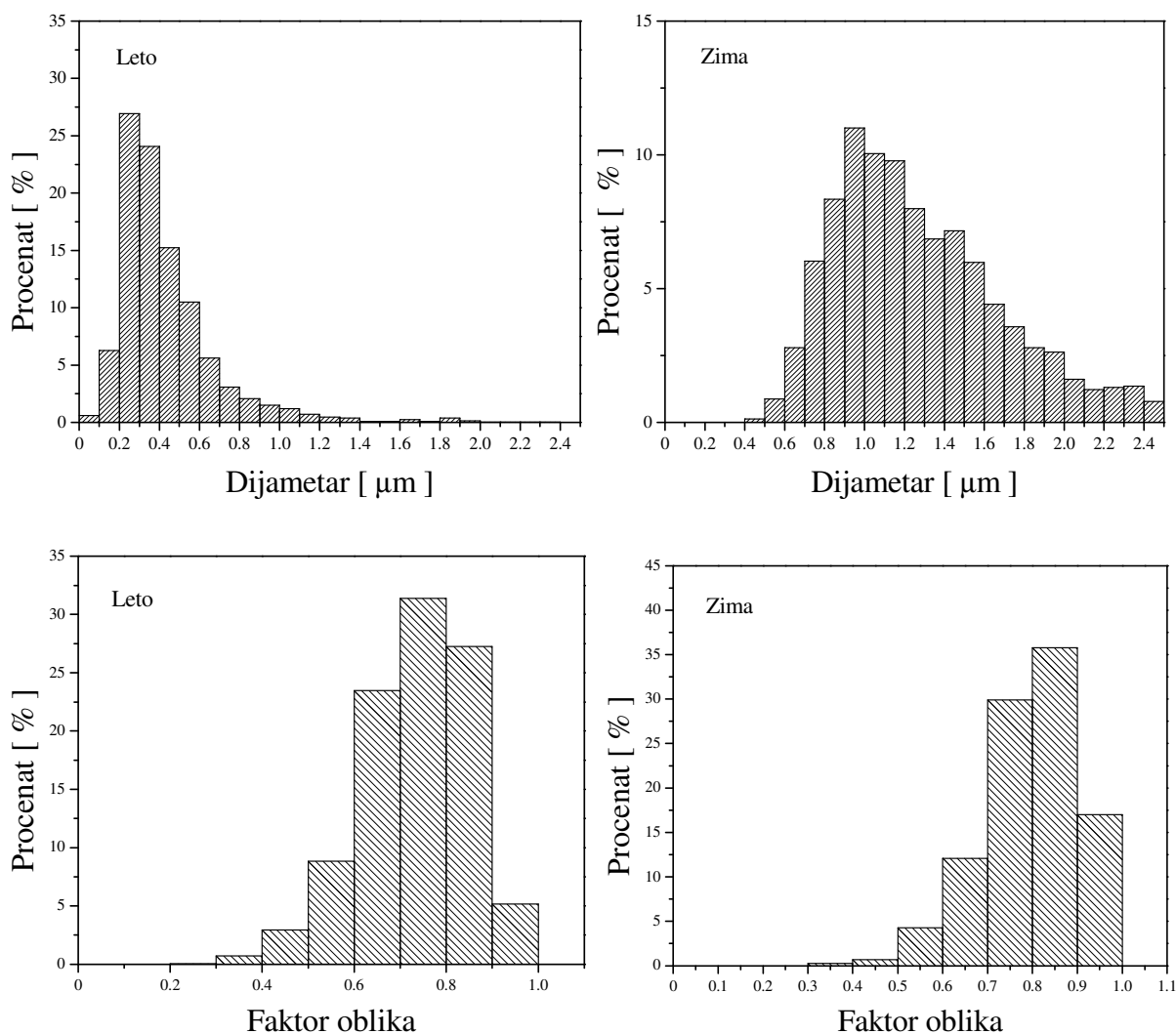
Jedna od bitnih karakteristika atmosferskih aerosola jeste njihov oblik koji utiče na njihovu toksičnost. Faktor oblika se definiše kao

$$F_o = 4\pi \frac{S}{O^2} \quad (6.1)$$

gde je S površina projekcije čestice, a O obim projektovane površine. Za čestice kružnog oblika faktor oblika ima vrednost 1, kvadratnog oblika 0,785, duguljastog oblika 0,436 itd. Sa

povećanjem deformacije kružnog oblika, faktor oblika opada. Sferični (kružni) oblik čestica je indikacija njihovog porekla, a karakteristične su za sve visokotemperaturne procese uključujući sagorevanje i topljenje.

Raspodele čestica po veličini je izvršena analizom velikog broja slučajno odabranih SEM mikrofotografija odgovarajućih uzoraka. Sa tako snimljenih fotografija, prethodno opisanom tehnikom je izdvojeno prosečno oko 50 čestica po jednoj fotografiji. Ukupno je na takav način analizirano oko 4500 čestica koje pripadaju uzorcima PM_{2,5}, koje su zatim obrađene u cilju ispitivanja i međusobnog poređenja. U cilju ispitivanja postojanja razlika u fizičkim karakteristikama PM čestica sakupljenim u toku letnjeg i zimskog perioda (odnosno perioda koji su direktno povezani sa grejnom i negrejnom sezonom) čestice su razvrstane u dve grupe.

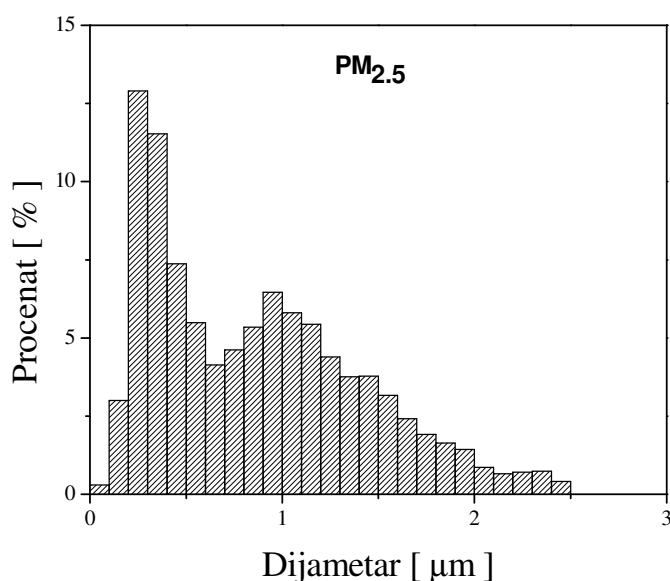


Slika 6.4 Raspodela PM_{2,5} čestica po veličini i obliku tokom letnjeg i zimskog perioda

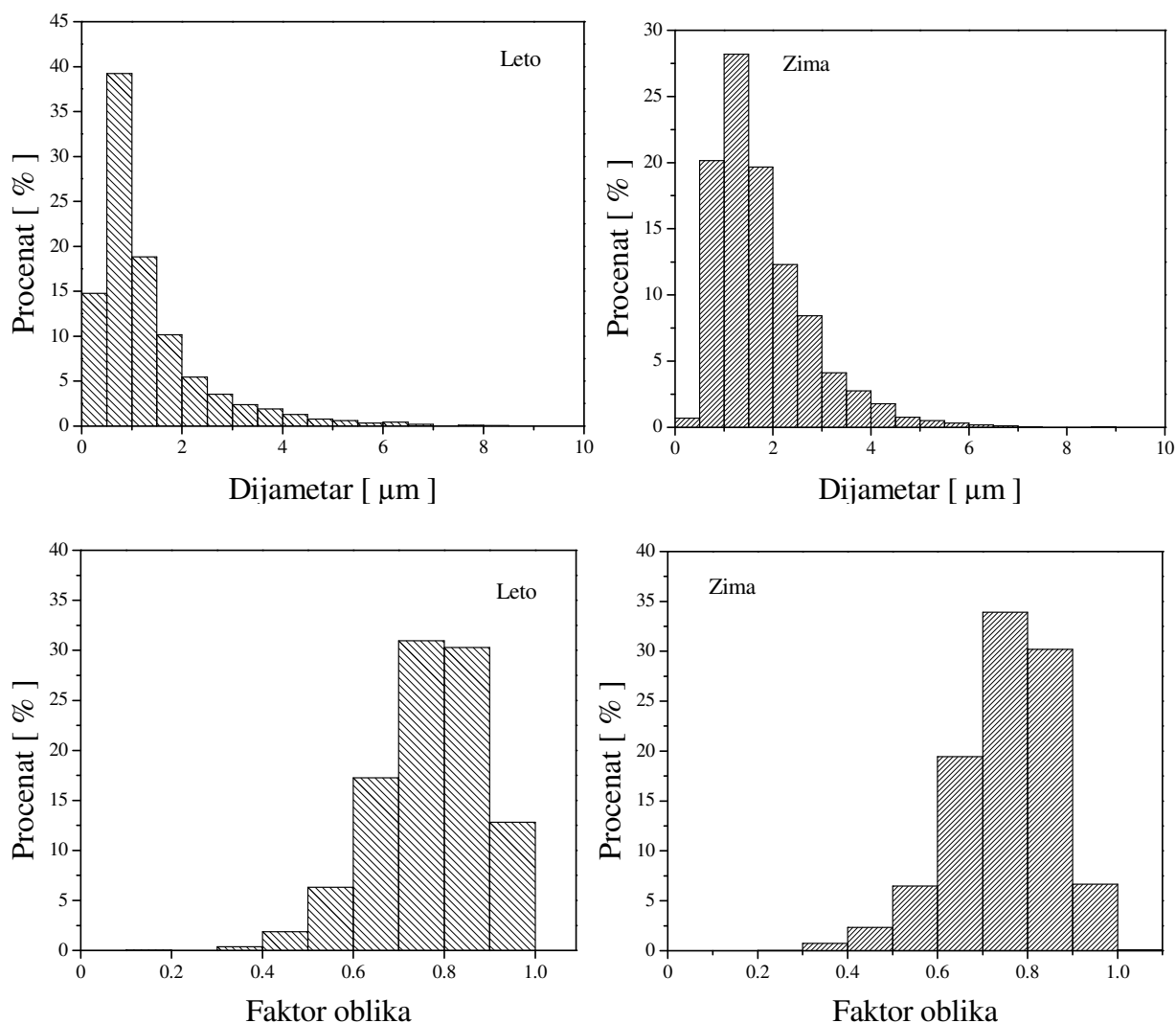
Na slici 6.4 su prikazane raspodele PM_{2.5} čestica po veličini i obliku u toku letnjeg i zimskog perioda dobijene analizom SEM fotografija. Sa slike se može videti da tokom zimskog perioda raspodela čestica po veličini obuhvata širi opseg veličina nego tokom letnjeg perioda. Srednja vrednost dijametra PM_{2.5} čestica zimi je 1,32 μm sa standardnom devijacijom 0,52 μm što je značajno veća vrednost od srednjeg dijametra čestica tokom leta koji iznosi 0,44 μm sa standardnom devijacijom 0,27 μm. Analizom raspodela po veličini PM_{2.5} uočava se maksimum raspodele na oko 0,3 μm u toku letnje sezone i izražen maksimum na oko 1 μm u toku zimske sezone. Očigledno, ovi rezultati ukazuju na postojanje dominantno sitnijih čestica tokom leta, za razliku od zime kada se prisustvo krupnijih čestica povećava što je u direktnoj vezi sa izvorima emisije odnosno procesima njihovog nastajanja. Treba napomenuti da ovakva tehnika koja je primenjena za analizu veličina čestica ima određena ograničenja u smislu kvantifikovanja čestica izrazito malih dimenzija (0,1 μm i manjih), pa rezultate treba ograničiti na oblast veličina čestica iznad te vrednosti.

Takođe, analizirajući odnos faktora oblika za oba perioda, uočava se da su tokom zimskog perioda dominante čestice sa faktorom oblika bližim 1 (sferičnije čestice) dok su u letnjem periodu više zastupljene čestice kvadratnog ili duguljastog oblika.

Na slici 6.5 je prikazana raspodela po veličini svih analiziranih čestica u PM_{2.5} uzorcima. Očigledno je postojanje dva moda raspodele, jednog većeg koji odgovara česticama sa dijametrom u oblasti (0,2 - 0,3) μm i drugi manji u oblasti (0,9 - 1) μm.

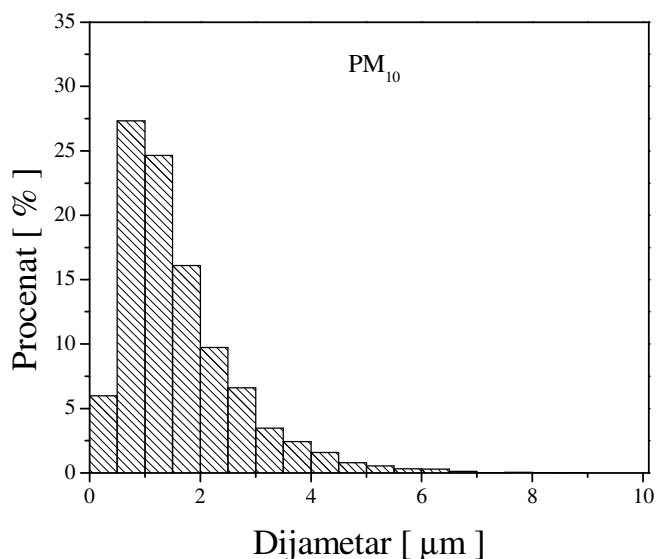


Slika 6.5 Raspodela čestica PM_{2.5} po veličini



Slika 6.6 Raspodela PM_{10} čestica po veličini i obliku u toku letnjeg i zimskog perioda

Na slici 6.6 su prikazane raspodele PM_{10} čestica po veličini i obliku u toku letnjeg i zimskog perioda. Slično kao i u slučaju $PM_{2.5}$ čestica srednja vrednost dijametra PM_{10} čestica zimi od $1,8 \mu\text{m}$ sa standardnom devijacijom $0,9 \mu\text{m}$ je veća od srednjeg dijametra čestica tokom leta koji iznosi $1,3 \mu\text{m}$ sa standardnom devijacijom $1 \mu\text{m}$. U slučaju PM_{10} čestica nije utvrđena značajna razlika u faktoru oblika za različite periode jer većina čestica ima faktor oblika u opsegu $0,7 - 0,8$. Na slici 6.7 je prikazana raspodela svih analiziranih PM_{10} čestica.

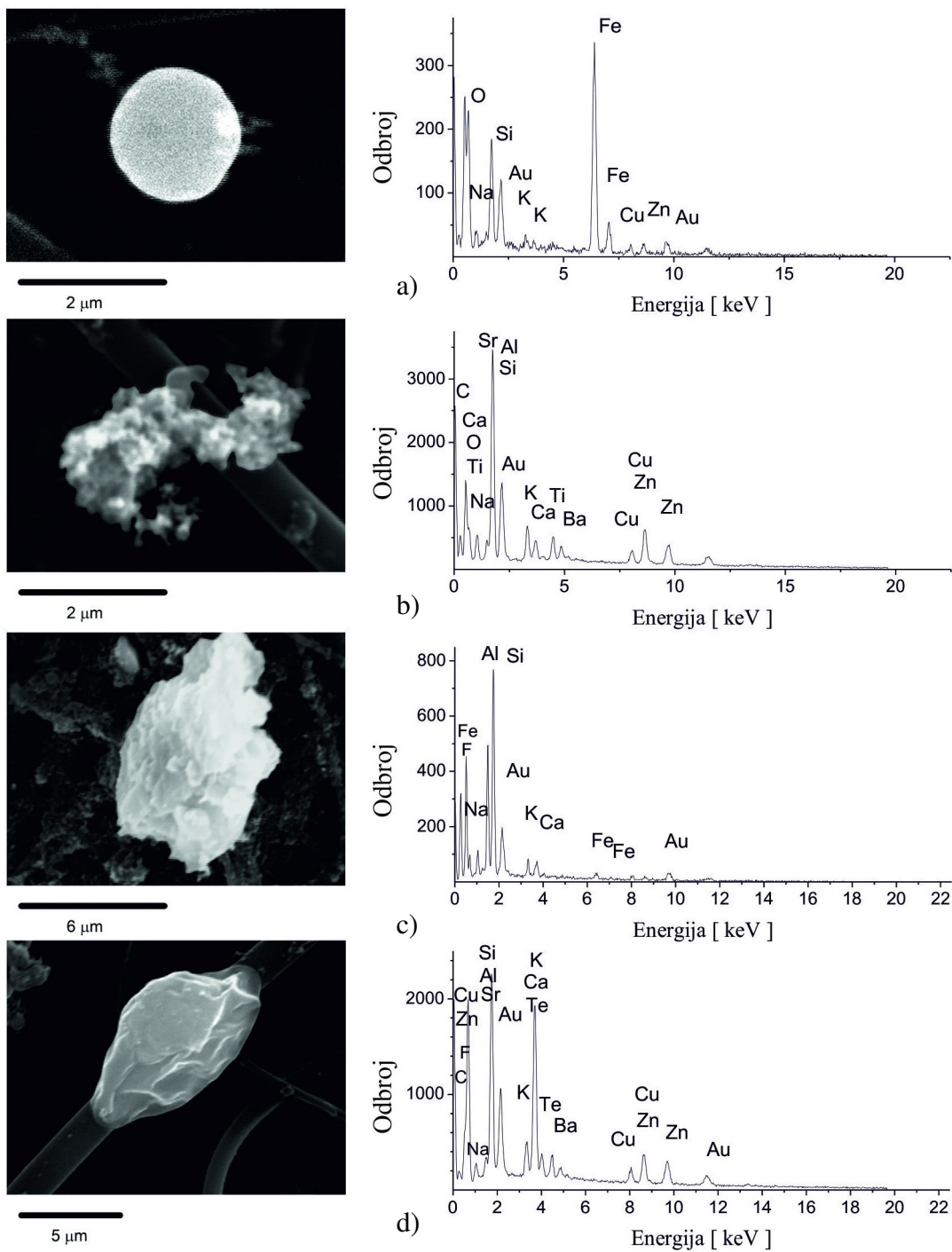


Slika 6.7 Raspodela čestica PM_{10} po veličini (sve sezone zajedno)

Morfologija čestica direktno zavisi od njihovog porekla, odnosno načina nastanka. Pojedinačne čestice antropogenog porekla nastale iz visokotemperaturnih procesa karakteriše sferičan oblik i glatka površina. Takođe, ovakve čestice mogu da obrazuju aglomerate (Tasić *et al.*, 2006) u kojima se na jednoj većoj čestici zadržava veći broj sitnijih čestica.

SEM fotografije karakterističnih čestica sa odgovarajućim spektrima prikazane su na slici 6.8. Čestice sfernog oblika i kompleksnog sastava su antropogenog porekla i odgovaraju tzv. česticama pepela u atmosferi (fly ash). U većini analiziranih uzoraka sferne čestice su sastavljene od aluminijumsilikata i oksida Fe, Zn, Cu, Ni, Pb i Ti (slika a). Urbani aerosoli su i do 50% sačinjeni od čestica ugljenika, prvenstveno čađi, različitog oblika (slika b). Čađ čine aglomerati sitnih čestica koje vode poreklo prvenstveno iz izduvnih gasova prilikom sagorevanja goriva. Sastav ovih čestica prvenstveno čine C, O, Na, Si, Al, Cu, Zn, Sr, Ba i Ti.

Većina silikatnih čestica (najverovatnije oksida Si) i alumosilikata (koje sadrže i K, Ca, Fe i Na) spadaju u krupne čestice i imaju nepravilan oblik (slika c). Njihovo poreklo je uglavnom vezano za zemljište. Sulfatne čestice se karakterišu dominantnom linijom sumpora u spektru X zračenja, kao i prisustvom Ca, Fe, Pb i K. Ove čestice većinom nastaju u hemijskim reakcijama u atmosferi. Klasteri sačinjeni od ovakvih čestica, koji imaju oštre ivice, uglavnom su sačinjeni od kalcijumsulfata. U oblasti krupnih čestica mnoge čestice se ne mogu klasifikovati s obzirom na nepravilan oblik koji imaju, kao i sastav. Sačinjene su uglavnom od prašine sa puteva koja sadrži Si, Al, a manjim delom u sastav ulaze i C, Ca, Ba, K, Zn, Cu, Te, F i Sr (slika d).



Slika 6.8 SEM fotografije karakterističnih oblika čestica i odgovarajući X-spektri

7

DALJINSKA DETEKCIJA AEROSOLA

7.1 LIDAR SISTEM

Istraživanje i monitoring atmosfere je danas teško zamisliti bez korišćenja tehnika za daljinsku detekciju. LIDAR (LIght Detection And Ranging) pripada grupi metoda za daljinska posmatranja i predstavlja moćnu tehniku za ispitivanje sastava atmosfere, kao i dinamike atmosferskih procesa. Tehnike daljinskog posmatranja spadaju u grupu spektroskopskih metoda i zasnivaju se na analizi zračenja koje nastaje kao posledica interakcije elektromagnetnog zračenja sa odgovarajućim medijem. Princip rada LIDAR sistema se zasniva na emitovanju impulsnog laserskog zračenja u atmosferu i detektovanju dela zračenja rasejanog unazad. Detektori mere intenzitet rasejanog zračenja u funkciji rastojanja od mernog sistema. Veliko vremensko i prostorno razlaganje merenja, mogućnost osmatranja i praćenja u realnom vremenu i ambijentalnim uslovima, kao i mogućnost merenja na velikim razdaljinama su doprineli atraktivnosti primene LIDAR sistema. Raznovrsnost procesa kojima emitovano lasersko zračenje interaguje sa različitim konstituentima u atmosferi omogućava određivanje osnovnih parametara stanja atmosfere (temperatura, pritisak, brzina vetra, vlažnost), koncentracija specifičnih gasova, aerosola, kao i karakteristika oblaka (Weitkamp, 2005). LIDAR sistemi su značajno doprineli razumevanju procesa koji se odvijaju u atmosferi, a posebno za proučavanje promenljivih atmosferskih parametara.

U zavisnosti od specifične interakcije emitovanog laserskog zračenja sa atmosferskim konstituentima razvijeno je nekoliko vrsta LIDAR sistema. Detekciju atmosferskih gasova (O_3 , NO_2 , NO , SO_2 , CH_4 , NH_4 , vodena para itd.) sa velikom osetljivošću je moguće vršiti LIDAR sistemom sa diferencijalnom apsorpcijom (DIAL–Differential Absorption Lidar). Ova tehnika se zasniva na emitovanju i detekciji laserskog zračenja na dve karakteristične talasne dužine, pri čemu ispitivani gas mnogo više apsorbuje emitovano zračenje na jednoj (rezonantnoj) talasnoj dužini nego na drugoj. Na osnovu toga je moguće odrediti razliku u molekularnom

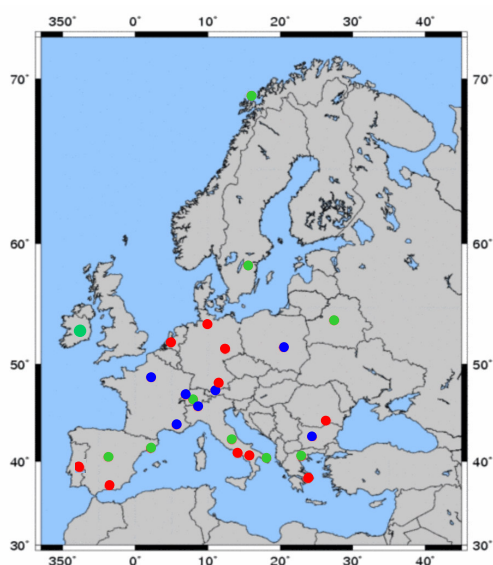
apsorpcionom koeficijentu za primenjene talasne dužine. Poznavajući diferencijalni apsorpcioni presek za date talasne dužine laserskog zračenja i molekula od interesa, direktno se određuje koncentracija ispitivanog molekula duž pravca prostiranja laserskog snopa. Neelastični procesi rasejanja koji uključuju promene u rotacionim i vibracionim energetskim nivoima molekula (Ramanovo rasejanje) koriste se za merenje profila temperature. Ovakvi sistemi (Raman LIDAR) usled specifičnosti pojedinih prelaza za molekule, omogućavaju i određivanje koncentracija tih molekula. Kako su efikasni preseki za ove interakcije veoma mali, ova tehnika se uglavnom koristi za određivanje koncentracije onih molekula koji su prisutni u relativno velikim koncentracijama, a najviše vodene pare. U slučaju da se energija emitovanog zračenja poklapa sa nekim od energetskih prelaza u samom atomu, jonu ili molekulu, dolazi do pojave fluorescencije. U gornjim slojevima atmosfere se nalaze i slojevi koji sadrže atome Na, K, Ca, Li, Fe i dr. pa je njihove koncentracije moguće detektovati LIDAR-om za rezonantnu fluorescenciju. Dopler LIDAR omogućava određivanje profila brzine vetra, a zasniva se na detekciji zračenja na pomerenju frekvenciji u odnosu na emitovanu usled rasejanja na česticama koje se kreću određenom brzinom. Svaki od nabrojanih LIDAR sistema ima niz specifičnih izvedbi u zavisnosti od konkretnog cilja istraživanja (Weitkamp, 2005).

U Institutu za fiziku (IF) u Beogradu, u cilju ispitivanja prostorne (vertikalne) i vremenske raspodele aerosola u atmosferi (do visine od 10 km), kao i određivanja optičkih parametara atmosfere (koeficijenta ekstinkcije, rasejanja i optičke debljine) realizovan je LIDAR sistem zasnovan na principu detekcije zračenja elastično rasejanog unazad (Belić *et al.*, 2008). Prva istraživanja u oblasti daljinske detekcije u IF su započeta pre skoro tri decenije (Vujković Cvijin, 1984), a odnosila su se na određivanje koncentracije gasova i mogućnosti istraživanja površine Zemlje pomoću CO₂ lasera. Skorašnje studije pokazuju da pustinjski aerosoli, posebno u oblasti južne Evrope i Balkana, utiču na degradaciju kvaliteta vazduha, avio-saobraćaj i regionalnu klimu. Jedan od ciljeva istraživanja jeste i verifikacija DREAM (Dust Regional Atmospheric Model) modela za oblast Srbije. Model analizira produkciju, transport i depoziciju saharskog mineralnog aerosola i numerički simulira trodimenzionalno polje koncentracije pustinjskog aerosola (Nickovic *et al.*, 2001). Istovremeno, vrše se poređenja izmerene vertikalne raspodele koncentracija aerosola sa predviđanjima DREAM modela. Trenutno aktuelna tema je i mogućnost asimilacije podataka dobijenih pomoću LIDAR merenja u različite modele prognoza za šta je neophodno da rezultati samih merenja budu dostupni i na raspolaganju modelarskim grupama što je pre moguće (tzv. near real time data). Naime, ispostavilo se da su LIDAR sistemi jedini koji omogućavaju dobijanje vertikalnih profila

određenih parametara od interesa za modeliranje (satelitska osmatranja nemaju tu mogućnost) pa uključivanje takvih podataka u modele bi trebalo da omogući još preciznije prognoze.

LIDAR sistemi su još uvek relativno kompleksni i skupi uređaji koji zahtevaju značajno iskustvo pri rukovanju i održavanju. Trenutno nije moguće uspostaviti globalnu mrežu LIDAR sistema koji bi bili homogeni, tj. koji bi imali iste tehničke karakteristike, tačnost, kvalitet merenja i bazu podataka. Umesto toga, važno je povezati postojeće sisteme na već uspostavljenim lokacijama zajedno sa odgovarajućim timovima naučnika koji se bave ovom problematikom. Projekat GALION (GAW Aerosol Lidar Observation Network) je baziran na dobrovoljnoj osnovi povezivanja postojećih mreža LIDAR sistema, kao i pojedinačnih mernih stanica s tim da svaka od članica nastavlja da radi na svojim originalnim ciljevima i merenjima. Na drugom sastanku GALION mreže, održanom u Ženevi 2010. godine, date su preporuke i pravci daljeg povezivanja, kontrole kvaliteta podataka, sakupljanja, arhiviranja i razmene podataka, kao i poboljšanja koja se odnose na metodologiju i tehnologiju merenja. Kooperacija u ovom trenutku uključuje osam mreža iz različitih oblasti: ALINE (American Lidar NETwork), AD-Net (Asian Dust Network), CIS-LINET (Commonwealth of Independent States, Rusija, Belorusija, Kirgizija), EARLINET (European Aerosol Research Lidar NETwork), NDACC (Network for the Detection of Atmospheric Composition Change), CREST Lidar Network, CORALNET (The Canadian Operational Research Aerosol Lidar NETwork, Canada), MPLNET (Micropulse Lidar NETwork). U okviru mreže na teritoriji Evrope (EARLINET) deluje 27 mernih stanica čije lokacije su prikazane na slici 7.1.1 Očigledna je neadekvatna

pokrivenost područja Balkana i istočne Evrope pa bi puštanje u operativno stanje LIDAR sistema u IF u Beogradu bilo izuzetno korisno u smislu prostorne pokrivenosti.

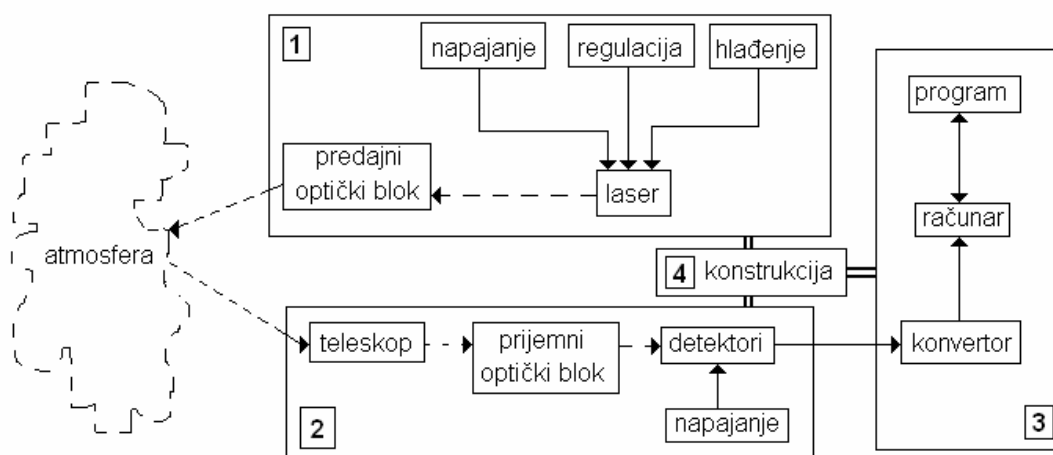


- Raman LIDAR sa 3+2 talasne dužine
- Raman LIDAR sa jednom talasnom dužinom
- LIDAR sa zračenjem elastično rasejanim unazad

Slika 7.1.1 Lokacije mernih stanica u okviru mreže EARLINET (stanje 2010. godine)

7.2 OSNOVE DALJINSKE DETEKCIJE

Svaki LIDAR sistem se sastoji od izvora laserskog zračenja i odgovarajućeg prijemnika (slika 7.2.1). Kratki laserski impulsi (do nekoliko desetina nanosekundi) se generišu u predajnom podsistemu i šalju u atmosferu. Iako emitovani laserski snop obično ima malu prostornu divergenciju obično se ona dodatno smanjuje pomoću proširivača snopa. Na taj način se smanjuje rasipanje energije snopa na velikim rastojanjima, a može se i koristiti manje vidno polje teleskopa što doprinosi smanjenju fonskog signala. Smeša različitih komponenti u atmosferi ima za posledicu pojavu niza kompleksnih interakcija laserskog snopa sa atmosferskim konstituentima. Prijemni teleskop sakuplja vrlo mali deo povratnog (rasejanog) zračenja, a pored teleskopa prijemni podsistem sadrži i filter za spektralno razdvajanje, uskopojasne interferencione filtere, fotodetektore velike osetljivosti i brze analogno-digitalne konvertore, kao i računar za kontrolu rada sistema i obradu podataka.



Slika 7.2.1 Koncept sistema za daljinsku detekciju aerosola: (1) predajni podsistem, (2) prijemni podsistem, (3) podsistem za obradu podataka, (4) mehanička konstrukcija

7.2.1 Prostiranje zračenja kroz atmosferu

Teorija prostiranja elektromagnetnog zračenja kroz atmosferu je relativno kompleksna, ali dobro razvijena i proučena. U ovom delu biće prikazane osnove interakcije laserskog snopa sa molekulima gasa i aerosolima (česticama). Atmosfera sadrži brojne konstituente čiji se dijometri nalaze u širokom opsegu veličina, počevši od veličine atoma i molekula ($d \sim 10^{-3} - 10^{-4} \mu\text{m}$), aerosola, pa do kapljica vodene pare i kristala leda ($d \sim 1 - 15 \mu\text{m}$ i veće). Nakon prolaska laserskog snopa kroz sloj atmosfere debljine H , usled procesa rasejanja i apsorpcije, fluks zračenja opada. Odnos fluksa laserskog zračenja koji je prošao kroz sloj atmosfere debljine H i upadnog fluksa definiše optičku transparentnost sloja koja se može napisati u obliku

$$T(H) = e^{-\int_0^H k_\lambda(r) dr} \quad (7.2.1)$$

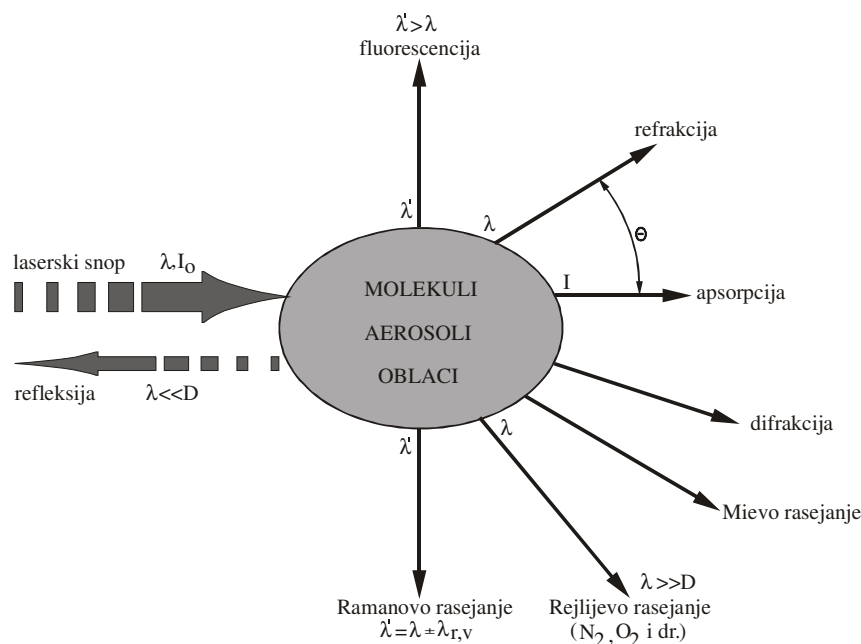
gde je $k_\lambda(r)$ ukupni koeficijent slabljenja za datu talasnu dužinu. U opštem slučaju gubitak energije laserskog zračenja prilikom prostiranja kroz atmosferu zavisi od nekoliko faktora: (1) rasejanja i apsorpcije na česticama aerosola, kao što su vodene kapljice ili čestice prašine, (2) rasejanja na molekulima gasova, najviše N_2 i O_2 , (3) apsorpcije od strane molekula gasa kao što

su ozon ili vodena para. Veličina u eksponentu prethodne jednačine $\tau = \int_0^H k_\lambda(r) dr$ se naziva

optička debljina sloja dužine H i praktično određuje deo zračenja koji biva uklonjen iz snopa tokom prolaska kroz taj sloj.

Osnovni parametri koji utiču na vrstu rasejanja laserskog zračenja na molekulu ili čestici su: talasna dužina λ upadnog zračenja, kompleksni indeks prelamanja difuzera (m) i veličina difuzera, koja se obično izražava kroz bezdimenzioni parametar veličine koji predstavlja odnos obima difuzera radijusa r i talasne dužine upadnog zračenja tj. $\chi = 2\pi r/\lambda$. U zavisnosti od vrednosti parametra χ uobičajeno se razlikuju tri slučaja:

- $\chi \ll 1$, Rejljevo rasejanje
- $\chi \approx 1$, Mieovo rasejanje
- $\chi \gg 1$, geometrijsko rasejanje.



Slika 7.2.1 Interakcije laserskog zračenja u atmosferi

Na slici 7.2.1 su prikazani osnovni mehanizmi interakcije laserskog zračenja sa konstituentima u atmosferi relevantni za tehnike daljinske detekcije:

- elastično rasejanje na molekulima N_2 , O_2 ($\lambda_D = \lambda_L$) tj. Rejljeva difuzija ($\lambda_L \gg d$, gde je d dijametar molekula),
- elastično rasejanje na aerosolima ($\lambda_D = \lambda_L$); tj. Mie rasejanje ($\lambda_L \sim d$, gde je d dijametar aerosola),
- neelastično rasejanje na molekulima N_2 , O_2 i H_2O ($\lambda_D = \bar{\lambda}_R$); tj. Raman rasejanje ($\lambda_L \gg d$, gde je d dimenzija molekula),
- apsorpcija gasom ili aerosolom (ako je zračenje na λ_L absorbovano atmosferskim molekulima ili sastojcima aerosola) i
- rasejanje na oblacima ($\lambda_D = \lambda_L$, sa $\lambda_L \ll d$, ako je d geometrijska dimenzija kapljice vode ili kristala leda).

U nastavku biće ukratko opisani osnovni parametri koji karakterišu Rejljevo i Mieovo rasejanje kao dominantne procese na kojima se zasniva LIDAR detekcija zračenja elastično rasejanog unazad. Pri razmatranju interakcije elektromagnetnog zračenja sa materijom se koristi koncept

efikasnog preseka koji predstavlja karakterističnu površinu srazmernu verovatnoći nekog pojedinačnog događaja (rasejanja). Specijalno se koriste ugaoni i zapreminski efikasni preseki koji čine osnovu za određivanje nekoliko koeficijenata i izraza koji imaju veliku praktičnu primenu.

7.2.2 Rejljevo rasejanje

Rasejanje elektromagnetnog zračenja na molekulima i česticama čije su dimenzije mnogo manje od talasne dužine upadnog zračenja se često u literaturi naziva Rejljevo. Ako se zanemare efekti depolarizacije i uticaj temperature i pritiska, ugaoni koeficijent rasejanja na molekulima, za talasnu dužinu λ pod uglom θ u odnosu na pravac upadnog zračenja je dat sa

$$\beta_{\theta,m} = \frac{\pi^3 (m^2 - 1)^2 N}{2N_s^2 \lambda^4} (1 + \cos^2 \theta) \quad (7.2.2.1)$$

gde je m - realan deo kompleksnog indeksa prelamanja vazduha, N_s - broj molekula po jedinici zapremine (gustina molekula) pri standardnim uslovima atmosfere (P_0, T_0) na nivou mora, N - gustina molekula na postojećem pritisku i temperaturi.

Ukupan zapreminski koeficijent rasejanja na molekulima (dobijen integracijom prethodne jednačine za sve moguće uglove rasejanja) za talasnu dužinu λ na visini r , korigovan za uticaj temperature se može izraziti jednačinom

$$\beta_m(r, \lambda, P, T) = \frac{8\pi^3 (m^2 - 1)^2 N}{3N_s^2 \lambda^4} \left(\frac{6 + 3\gamma}{6 - 7\gamma} \right) \frac{P(r)}{P_0} \frac{T_0}{T(r)} \quad (7.2.2.2)$$

gde su γ - koeficijent depolarizacije, $P(r)$ i $T(r)$ - vertikalni profili za pritisak i temperaturu. Intenzitet ukupno rasejanog zračenja na molekulima je proporcionalan λ^{-4} , što objašnjava činjenicu da je čista atmosfera transparentnija za zračenje u oblasti IC nego u oblasti UV.

Zavisnost intenziteta rasejanog zračenja od ugla rasejanja se definiše faznom funkcijom. Fazna funkcija $P(\theta)$ se formalno definiše kao odnos energije zračenja po jediničnom prostornom uglu, u pravcu određenim uglom rasejanja θ i srednjoj energiji zračenja po jediničnom prostornom uglu rasejanog u svim pravcima. Fazna funkcija se može izraziti u obliku

$$P_{\theta,m} = \frac{\beta_{\theta,m}}{\beta_m} = \frac{3}{16\pi}(1 + \cos^2 \theta) \quad (7.2.2.3)$$

Očigledna je simetričnost fazne funkcije za rasejanje na molekulima gasa, odnosno vidi se da je intenzitet rasejanog zračenja unazad (suprotno smeru upadnog zračenja, $\theta = 180^\circ$) isti kao i intenzitet rasejanog zračenja u smeru upadnog zračenja ($\theta = 0^\circ$) i iznosi $3/8\pi$.

7.2.3 Mievo rasejanje

Teorija rasejanja koju je razvio Gustav Mie daje analitičko rešenje za rasejanje zračenja proizvoljne talasne dužine na sferi proizvoljnog radijusa i kompleksnog indeksa prelamanja. Ipak, termin Mievo rasejanje se široko upotrebljava kako bi označio rasejanje zračenja na česticama čiji je dijametar približan talasnoj dužini upadnog zračenja, iako ova teorija kao graničan slučaj opisuje i Rejlijevo rasejanje. Slično kao u prethodnom slučaju, ukupan zapreminski koeficijent rasejanja za čestice se može napisati u obliku

$$\beta_p = N_p \sigma_p \quad (7.2.3.1)$$

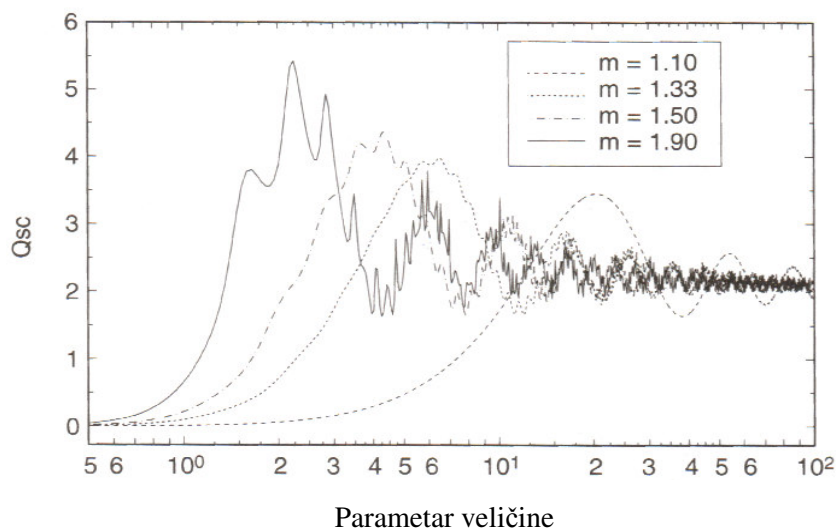
gde je N_p - gustina čestica, a σ_p - efikasni presek za česticu. Ovo se odnosi na slučaj kada se posmatra zapremina u kojoj su ravnomerno raspoređene čestice istih veličina i sastava. Uobičajeno se definiše dodatni bezdimenzioni parametar efikasnosti rasejanja kao odnos efikasnog preseka za česticu i njenog geometrijskog poprečnog preseka tj.

$$Q_{sc} = \frac{\sigma_p}{r^2 \pi} \quad (7.2.3.2)$$

pa se za zapreminski koeficijent rasejanja dobija

$$\beta_p = N_p \pi r^2 Q_{sc} \quad (7.2.3.3)$$

Zavisnost Q_{sc} od parametra veličine χ za određene karakteristične vrednosti indeksa prelamanja je prikazana na slici 7.2.3.1. Sa povećanjem parametra veličine, Q_{sc} takođe raste dostižući lokalni maksimum, a zatim opada i osciluje oko granične vrednosti 2. Fazna funkcija rasejanja na malim česticama je kao i u prethodnom slučaju simetrična, dok za veće čestice rasejanje u pravcu prostiranja upadnog zračenja je mnogo veće nego rasejanje unazad.



Slika 7.2.3.1 Zavisnost parametra efikasnosti rasejanja od veličine čestice za različite indekse prelamanja (Kovalev i Eichinger, 2004)

U realnim uslovima, veličine čestica nisu iste, pa pretpostavljajući raspodelu čestica određenog sastava po veličini $n(r)$, ukupni koeficijent rasejanja se dobija iz

$$\beta_p = \int_{r_1}^{r_2} \pi r^2 Q_{sc} n(r) dr \quad (7.2.3.4)$$

Ova jednačina ima svoju praktičnu vrednost, jer omogućava određivanje raspodele čestica po veličini, ako se vrednost koeficijenta rasejanja izmeri.

7.2.4 Određivanje mikrofizičkih parametara aerosola

U osnovi postoje tri različita metoda za određivanje mikrofizičkih parametara i optičkih karakteristika aerosola na osnovu merenja LIDAR sistemima: kombinovanjem merenja sa nekim drugim *in situ* instrumentima (sunphotometer), rekonstruisanjem optičkih parametara dobijenih merenjem pomoću Mieve teorije ili strogim matematičkim pristupom na osnovu merenja vršenih na više talasnih dužina. U principu je moguće odrediti koeficijente rasejanja, apsorpcije, slabljenja, efektivni dijametar čestica, kao i zapreminsku koncentraciju, ali sa određenim *a priori* pretpostavkama koje unose znatne greške u konačan rezultat. Merenjem depolarizacije rasejanog zračenja je moguće odrediti i oblik čestica, što je značajno za izučavanje fizike oblaka.

7.2.5 LIDAR jednačina

Osnova za svaku analizu signala dobijenog pomoću LIDAR sistema je jednačina koja opisuje zavisnost detektovanog signala od parametara atmosfere i samog sistema. LIDAR jednačina u osnovnoj formi važi za emitovano kvazikoherentno lasersko zračenje, zanemarujući efekte višestrukog rasejanja u atmosferi i može se prikazati u obliku

$$P(\lambda, r) = P_0(\lambda) C \frac{O(r)}{r^2} \beta(\lambda, r) \exp \left[-2 \int_0^r \alpha(r') dr' \right] \quad (7.2.5.1)$$

gde je:

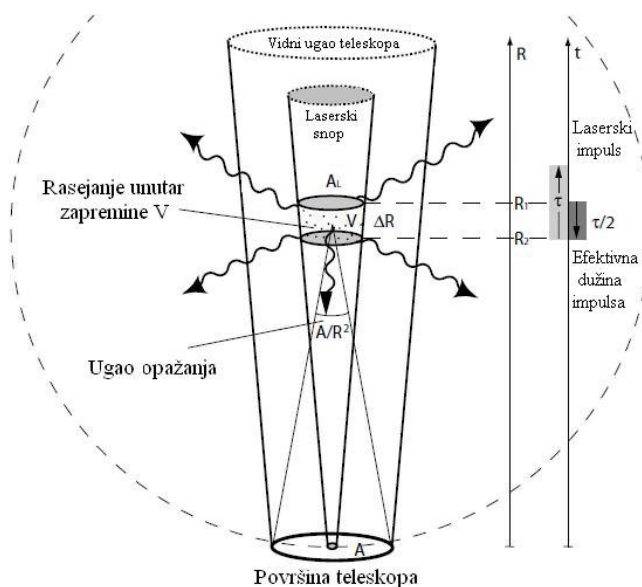
- $P(\lambda, r)$ detektovana snaga povratnog rasejanog zračenja (tj. zračenja rasejanog unazad) sa rastojanja r na talasnoj dužini λ ,
- $P_0(\lambda)$ snaga emitovanog zračenja na talasnoj dužini λ ,
- $O(r)$ funkcija preklapanja laserskog snopa i vidnog polja teleskopa,
- $\beta(\lambda, r)$ zapreminski koeficijent rasejanja unazad,
- $\alpha(\lambda, r)$ ukupan koeficijent slabljenja (ekstinkcije) laserskog zračenja duž pravca prostiranja kroz atmosferu,
- $C = \eta A \frac{c\tau}{2}$ konstanta sistema koja zavisi od kvantne efikasnosti detektora (η), efikasne površine prijemne optike (A), brzine svetlosti (c) i vremena trajanja laserskog impulsa (τ).

Ova jednačina predstavlja osnovu za ispitivanje optičkih karakteristika atmosfere. Na slici 7.2.5.1 je ilustrovana geometrija lidarskog merenja. U trenutku t kada se detektuje signal sa rastojanja R , dužina zapremine iz koje je pristiglo rasejano zračenje je $\Delta R = c\tau/2$ (τ - dužina trajanja laserskog impulsa) i naziva se efektivna dužina impulsa. Očigledno, što je τ manje, preciznije se može odrediti rastojanje sa kojeg je došlo do rasejanja laserskog zračenja. Opadanje intenziteta detektovanog signala sa kvadratom rastojanja je posledica činjenice da aktivna površina teleskopa A čini deo sferne površine radijusa R koja obuhvata zapreminu u

kojoj je došlo do rasejanja zračenja. Ako se pretpostavi izotropno rasejanje, teleskop će prikupiti samo deo ukupnog zračenja I_s rasejanog u prostorni ugao 4π tj.

$$I = \frac{A}{4\pi R^2} I_s \quad (7.2.5.2)$$

Praktično prostorni ugao A/R^2 predstavlja vidni ugao sistema za zračenje rasejano na rastojanju R .



Slika 7.2.5.1 Geometrijska ilustracija LIDAR jednačine

Kako bi se kompenzovao uticaj geometrije sistema na detektovani signal, obično se LIDAR jednačina prikazuje u obliku normiranog signala (ili korigovanog na rastojanje r)

$$P_{nor} = P(r)r^2 = C_0 \beta(\lambda, r) \exp \left[-2 \int_0^r \alpha(r') dr' \right] \quad (7.2.5.3)$$

gde konstanta C_0 sadrži sve prethodne konstante. Ovako korigovan signal je funkcija dve nepoznate veličine, $\beta(r)$ i $\alpha(r)$, pa za rešavanje jednačine je neophodno poznavanje određenog odnosa između ovih koeficijenata.

7.2.6 LIDAR jednačina za zračenje elastično rasejano unazad

Za slučaj kada se razmatra samo jedna talasna dužina na kojoj se emituje lasersko zračenje i oblast u kojoj se potpuno poklapa laserski snop i vidno polje teleskopa ($O(r) = 1$), razdvajajući koeficijente rasejanja i slabljenja na delove koji potiču od aerosola i molekula gasa, LIDAR jednačina za zračenje elastično rasejano unazad se može napisati u obliku

$$P(\lambda, r) = P_0(\lambda) C \frac{\beta_{aer}(\lambda, r) + \beta_{mol}(\lambda, r)}{r^2} \exp \left[-2 \int_0^r \alpha_{aer}(r') + \alpha_{mol}(r') dr' \right] \quad (7.2.6.1)$$

gde su $\beta_{aer}(\lambda, r)$ i $\beta_{mol}(\lambda, r)$ koeficijenti rasejanja unazad za aerosole i molekule, a koeficijent slabljenja $\alpha(\lambda, r) = \alpha_{mol}(\lambda, r) + \alpha_{aer}(\lambda, r) = \alpha_{mol}^{aps}(\lambda, r) + \alpha_{mol}^{ras}(\lambda, r) + \alpha_{aer}^{aps}(\lambda, r) + \alpha_{aer}^{ras}(\lambda, r)$

Pretpostavljajući da se koeficijenti koji se odnose na molekule gasa mogu izračunati imajući u vidu jednačinu 7.2.2.2 (bilo koristeći parametre za standardnu atmosferu US 1976 ili kombinacijom sa realnim merenjima vertikalnih profila pomoću radiosondi), preostaju dva nepoznata parametra koje treba izračunati, $\beta_{aer}(\lambda, r)$ i $\alpha_{aer}(\lambda, r)$ pomoću samo jednog izmerenog signala $P(\lambda, r)$. Ovaj problem se rešava pretpostavljajući (*a priori* nepoznat) odnos koeficijenta slabljenja i rasejanja unazad za aerosole koji se u literaturi naziva lidarski odnos tj.

$$S_{aer} = \frac{\alpha_{aer}(\lambda, r)}{\beta_{aer}(\lambda, r)} \quad (7.2.6.2)$$

Lidarski odnos S_{aer} [sr] zavisi od talasne dužine emitovanog zračenja, kao i od rastojanja odnosno visine u atmosferi na kojoj dolazi do rasejanja. Numerička vrednost se kreće od 10 sr do 100 sr u zavisnosti od tipa aerosola i visine (Weitkamp, 2005). Birajući referentnu vrednost za vrednost koeficijenta rasejanja na visini r_0 , $\beta_{aer}(r_0)$, jednačina 7.2.6.1 se može rešiti i izračunati vertikalni profil koeficijenta rasejanja za aerosole (Klett, 1981, 1985; Fernald, 1984). Za visine $r < r_0$ (tzv. kalibracija na udaljenoj oblasti) se dobija

$$\beta_{aer}(r) = \frac{P(r)r^2 \exp \left(-2(S_{aer} - S_{mol}) \int_{r_0}^r \beta_{mol}(z) dz \right)}{\frac{P(r_0)r_0^2}{\beta_{aer}(r_0) + \beta_{mol}(r_0)} - 2S_{aer} \int_{r_0}^r P(z)z^2 \exp \left[-2(S_{aer} - S_{mol}) \int_{r_0}^z \beta_{mol}(z') dz' \right] dz} - \beta_{mol}(r) \quad (7.2.6.3)$$

$$\text{gde je } S_{mol} = \frac{\alpha_{mol}(\lambda, r)}{\beta_{mol}(\lambda, r)} = \frac{8\pi}{3}.$$

Jednačina se rešava numerički integracijom unazad, jer se takvo rešenje pokazalo stabilno. Sama priroda problema, gde je neophodno uvesti pretpostavke o lidarskom odnosu i referentnoj vrednosti koeficijenta rasejanja, spada u grupu tzv. ill-posed (slabo postavljenih) problema koji imaju više mogućih rešenja. Diskusija rešenja i doprinosi u algoritmima su dati u radovima Sasano *et al.*, (1985), Matsumoto i Takeuchi (1994), Kovalev i Moosmuller (1994) Bosenberg *et al.*, (1998). U slučaju ispitivanja nižih slojeva atmosfere, do nekoliko kilometara visine, rešenje jednačine 7.2.5.3 se može pojednostaviti uvođenjem pretpostavke o odnosu koeficijenta rasejanja i slabljenja u obliku

$$\beta(r) \sim \alpha^k(r) \quad (7.2.6.4)$$

gde je k koeficijent za koji se u literaturi nalaze vrednosti u opsegu 0,6-1.

Uvodeći pomoćnu funkciju definisanu sa

$$S(r) = \ln \frac{P(r)r^2}{P(r_0)r_0^2} = \ln \left[\frac{\beta(r)}{\beta(r_0)} \right] - 2\tau(r, r_0) \quad (7.2.6.5)$$

gde je r_0 minimalno rastojanje na kojem je vršeno merenje, jednačina 7.2.5.3 se svodi na Bernulijevu jednačinu. Numeričko rešenje koristeći algoritam za integraciju unazad počevši od tačke merenja izvršenog na najvećem rastojanju, r_f , se pokazalo kao stabilno, pa se za ukupan koeficijent slabljenja dobija

$$\alpha(r, \alpha_f) = \frac{e^{S(r)/k}}{\frac{e^{S_f/k}}{\alpha_f} + \frac{2}{k} \int_r^{r_f} e^{S(r')/k} dr'} \quad (7.2.6.6)$$

gde je $S_f = S(r_f)$, a $\alpha_f = \alpha(r_f)$ procenjeni koeficijent slabljenja za najudaljeniju tačku merenja. Konačan rezultat $\alpha(r, \alpha_f)$ je dakle u principu zavisan od nepoznatog parametra α_f koji je potrebno proceniti, a koji ima malu vrednost na većim visinama gde je dominantno prisustvo molekula vazduha. U ovom radu se za računanje koeficijenata rasejanja koristio ovaj algoritam sa vrednostima za $k = 0,7-0,8$. Treba napomenuti i da je zavisnost koeficijenta k od visine značajna pogotovo na većim visinama, pa ovaj metod u tim slučajevima nije pogodan.

7.2.7 Analiza grešaka merenja

Kao i svaka druga eksperimentalna merenja i merenja vršena LIDAR sistemom podležu određenim eksperimentalnim (sistematskim i slučajnim) greškama koje potiču kako od same tehnike merenja tako i od određenih *a priori* pretpostavljenih vrednosti parametara koji ulaze u proceduru obrade podataka. Ove greške na veoma komplikovan način zavise od velikog broja faktora (uključujući stabilnost talasne dužine emitovanog laserskog zračenja, postojanje pozadinske (dnevne) svetlosti - background). Važno je kvantitativno proceniti ove greške merenja kako bi se pripisale odgovarajućim izračunatim veličinama, a i da bi poslužile kao sredstvo za dalje razvijanje i unapređenje sistema koji bi omogućio preciznija merenja.

Čest je slučaj da se fizičke veličine od interesa ne mere direktno (i upravo su LIDAR merenja takav slučaj) nego se računaju na osnovu merenja drugih fizičkih veličina (svaka od njih ima svoju srednju vrednost i određenu grešku merenja), pa je neophodno odrediti odgovarajuću grešku za tako indirektno merene veličine. Greška određivanja funkcije $F(x, y, \dots, z)$ koja je izvedena iz nekoliko direktno merenih promenljivih x, y, \dots, z , se može u tom slučaju aproksimirati jednačinom

$$\delta F = \sqrt{\left(\frac{\partial F}{\partial x} \delta x\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial F}{\partial z} \delta z\right)^2} \quad (7.2.7.1)$$

gde $\delta x \dots \delta z$ označava grešku merene veličine.

Neki od poznatih izvora grešaka u proceni koeficijenta rasejanja unazad od aerosola su:

- statistička greška prilikom detekcije signala,
- sistematska greška usled procene lidarskog odnosa,
- sistematska greška usled procene koeficijenta rasejanja za molekule,
- sistematska greška usled procene ukupnog koeficijenta rasejanja na referentnoj visini,
- sistematska greška kao posledica višestrukog rasejanja,
- greške kao posledica same obrade podataka (npr. osrednjavanje signala pri različitim atmosferskim uslovima).

Greška određivanja koeficijenta rasejanja unazad za aerosole, bez uticaja višestrukog rasejanja, se može analitički predstaviti jednačinom

$$\delta\beta_p = \left\{ \left(\frac{\partial\beta_p}{\partial PR^2} \delta PR^2 \right)^2 + \left(\frac{\partial\beta_p}{\partial S_p} \delta S_p \right)^2 + \left(\frac{\partial\beta_p}{\partial \beta_m} \delta\beta_m \right)^2 + \left(\frac{\partial\beta_p}{\partial \beta_{Rf}} \delta\beta_{Rf} \right)^2 \right\}^{1/2}$$

gde je:

- $\frac{\partial\beta_p}{\partial PR^2} \delta PR^2$ član koji opisuje statističku grešku pri detekciji signala povratnog laserskog zračenja. Činilac δPR^2 je greška signala korigovanog za rastojanje R. Vrednost izmerenog signala je zbir doprinosa elastično rasejanog zračenja od atmosferskih konstituenata, background-a i šuma. U slučaju da se kao detektor koristi fotomultiplikator koji radi u režimu pojedinačnog brojanja fotona, signal ima Puasonovu raspodelu pa se tako prosto i računa odgovarajuća greška. Za analognu detekciju standardna devijacija između više izmerenih profila određuje grešku detekcije.
- $\frac{\partial\beta_p}{\partial S_p} \delta S_p$ član koji opisuje sistematsku grešku usled neodgovarajuće procene lidarskog odnosa. Vrednosti lidarskog odnosa za pojedine karakteristične vrste aerosola su poznate (kreću se u intervalu od 10 do 100 u zavisnosti od vremenskih uslova i tipa aerosola) i obično se greška pri njihovom odabiru procenjuje na oko 10%. Lidarski odnos, zavisno od talasne dužine, za morski aerosol iznosi oko 25 sr, za čestice prašine (saharski pesak) oko 35 sr, urbani aerosol oko 50 sr. Ovaj odnos nije konstantan, tj. menja se sa visinom što dodatno unosi grešku prilikom proračuna (Ackerman, 1997).
- $\frac{\partial\beta_p}{\partial \beta_m} \delta\beta_m$ je član koji je vezan za procenu koeficijenta rasejanja za molekule, a $\delta\beta_m$ je greška koeficijenta rasejanja za molekule. Efikasni presek za Rejljevo rasejanje je dobro poznat, pa greška određivanja koeficijenta rasejanja za molekule se kreće do 3% i zavisi od poznavanja raspodele gustine molekula po visini. Ova greška se može smanjiti i do 1% ako se za interpolaciju koriste informacije dobijene merenjima pomoću radiosondi.

- $\frac{\partial \beta_p}{\partial \beta_{Rf}} \delta \beta_{Rf}$ je član koji zavisi od izbora referentne vrednosti ukupnog koeficijenta rasejanja na određenoj visini, a što se praktično odnosi na vrednost koeficijenta rasejanja za molekule sa odgovarajućom greškom $\delta \beta_{Rf}$ (kao što je opisano u prethodnom pasusu).

Analitički izrazi za pojedine greške, koji omogućavaju njihovo numeričko izračunavanje, su izostavljeni radi uštede prostora, a mogu se naći u literaturi (Larchevêque, 2002; Kovalev i Eichinger, 2004). Efekti višestrukog rasejanja na aerosolima se posebno razmatraju, ali u većini slučajeva taj doprinos u troposferi je zanemarljiv osim u slučaju rasejanja na oblacima i postojanja magle.

U slučaju kada se tokom perioda merenja menja samo detektovani signal $P(r)$, osrednjavanje samog signala je opravdano (Bosenberg, 1998), dok se u drugom slučaju, kada se uslovi tokom perioda merenja menjaju, greške povezane sa vremenskim osrednjavanjem se znatno mogu smanjiti ako se pre osrednjavanja signala izračuna koeficijent rasejanja za svako pojedinačno merenje (Ansmann *et al.*, 1992). Da bi se ukupno vreme merenja podelilo na odgovarajuće intervale, kada su promene u koeficijentima rasejanja relativno male, potrebno je profile detektovanog signala snimati sa većim vremenskim razlaganjem.

7.3 REALIZACIJA LIDAR SISTEMA

7.3.1 Predajni podsistem

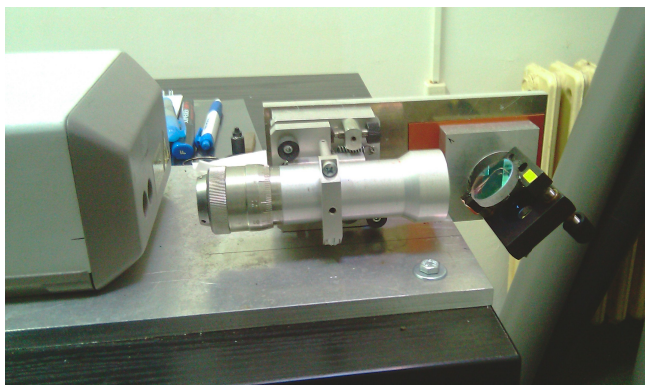
Predajni podsistem LIDAR-a, čiji je zadatak da emituje lasersko zračenje u atmosferu, se sastoji od Nd³⁺:YAG lasera sa pratećom opremom, proširivača snopa (beam expander) i ogledala za usmeravanje snopa. Upotrebljen je laserski uređaj LS 2131 (LOTIS TII, model LS2131, Belorusia) koji radi na dve talasne dužine: 1064 nm (osnovni harmonik) i 532 nm (drugi harmonik). Emisija je impulsna, odnosno regulisana Q-prekidačem. Pregled svih važnih parametara laserskog uređaja LOTIS TII 2131 je dat u tabeli 7.3.1.1

Tabela 7.3.1.1 *Specifikacija karakteristika lasera LS 2131*

Parametar	Deklarisana vrednost	Jedinica
Talasna dužina	1064 i 532	nm
Energija impulsa osnovnog harmonika	100	mJ
Energija impulsa drugog harmonika	50	mJ
Učestanost laserskog impulsa	1 – 20 sa korakom od 1 Hz	Hz
Trajanje laserskog impulsa	9-11	ns
Divergencija laserskog zraka	≤ 1.5	mrad
Prečnik laserskog snopa	≤ 4	mm
Energija pobude	≤ 25	J
Potrošnja električne energije	≤ 750	W
Napajanje	Naizm. struja 220 ± 20, učestanost 50, 60 Hz	V

Laser je isporučen u više delova tako da je njegovo kompletiranje i instaliranje izvršeno u Institutu za fiziku. Sastoji se iz sistema za napajanje, sistema za hlađenje, laserskog predajnika i daljinskog upravljača. Zbog potrebe dislociranja laserske glave u odnosu na napajač, nabavljena je i instalirana produžena verzija elemenata za vezu. Sistem za hlađenje je zatvorenog tipa sa stalnom cirkulacijom rashladne tečnosti (bi-destilovana voda) i filterom sa smolom za dejonizaciju. Upravljanje i kontrola laserskog sistema (podešavanje energije pobude, frekvencije, vremena trigerovanja itd.) se izvodi pomoću elektronskog upravljača. Za LIDAR sisteme je poželjno da se koriste laseri sa divergencijom snopa od 0,5 mrad (da bi se smanjilo rasipanje energije snopa na većim udaljenostima). Smanjenje divergencije laserskog snopa omogućava proširivač snopa na račun povećanja njegovog preseka uz zadržavanje paralelnosti ose snopa. Ovo može da zadovolji više teleskopskih sistema, od kojih se za

proširivač laserskog snopa najčešće koristi Galilejev teleskopski sistem koji se sastoji od sabirnog objektiva i rasipnog okulara (Vasiljević *et al.*, 2007). U konkretnom slučaju je upotrebljen proširivač snopa TL 27-32 koji 3,2 puta smanjuje divergenciju laserskog snopa, a prilagođen je za veliku energiju impulsa na obe talasne dužine (slika 7.3.1.1).



Slika 7.3.1.1 Proširivač laserskog snopa i ogledalo za usmeravanje snopa

7.3.2 Prijemni podsistem

Za prijem povratnog rasejanog zračenja iz atmosfere je upotrebljen teleskop firme Meade. Optički sistem teleskopa je tipa Šmit-Kasagren sa primarnim ogledalom prečnika 304,8 mm (12 inča) koji je namenjen astronomskim posmatranjima (slika 7.3.2.1). Sadrži Šmitovu pločicu za korekciju aberacija. Opremljen je i GPS uređajem, a pomoću elektronskih komandi je omogućeno njegovo precizno usmeravanje i upravljanje. Podešavanje paralelnosti emitovanog laserskog snopa sa osom teleskopa se vrši ručno, pomoću specijalnog ogledala postavljenog na podesivi nosač sa tri stepena slobode (slika 7.3.1.1). Optimalno podešavanje se postiže posmatrajući detektovani signal na osciloskopu i podešavajući maksimum signala na odgovarajućem rastojanju. Originalni deo teleskopa, koji je bio predviđen za posmatranje slike, je zamenjen odgovarajućim blokom u koji su smešteni prijemna optika i detektor. Položaj žižne ravni sistema je određen eksperimentalno



Slika 7.3.2.1. Teleskop

postavljanjem mete (Al ploča) na rastojanje od oko 1050 m i podešavanjem sistema. Prijemna optika je projektovana tako da rasejano zračenje prikupljeno teleskopom usmeri na fotodetektor. Za detekciju je korišćena brza silicijumska PIN fotodioda FD5N proizvođača IHTM (aktivna površina 5 mm², vreme uspostavljanja 5 ns ($R_L = 50 \Omega$), osetljivost 0,60 A/W, struja mraka 30 nA). Ove vrednosti su date kataloški za temperaturu 25 °C i inverzni napon polarizacije od 45 V. Posebno je projektovana odgovarajuća elektronika za pojačanje signala čija je šema data u prilogu 2. Da bi se smanjio uticaj pozadinskog zračenja upotrebljen je interferencijski filter FL532-3 (firme Thorlab) širine 3 nm koji propušta minimalno 60% zračenje na talasnoj dužini 532 nm.

Na slici 7.3.2.2 je prikazan izgled realizovanog LIDAR sistema koji je smešten u posebnu prostoriju Instituta za fiziku u Beogradu.

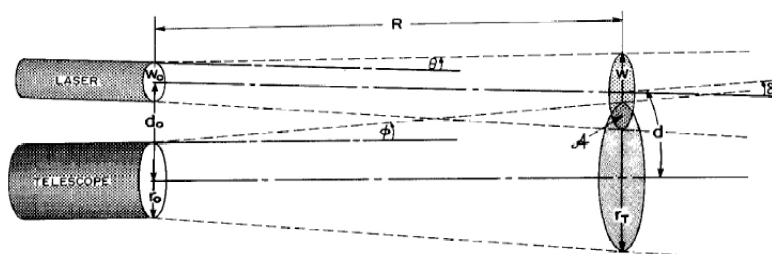


Slika 7.3.2.2 Izgled realizovanog LIDAR sistema

7.3.3 Funkcija preklapanja

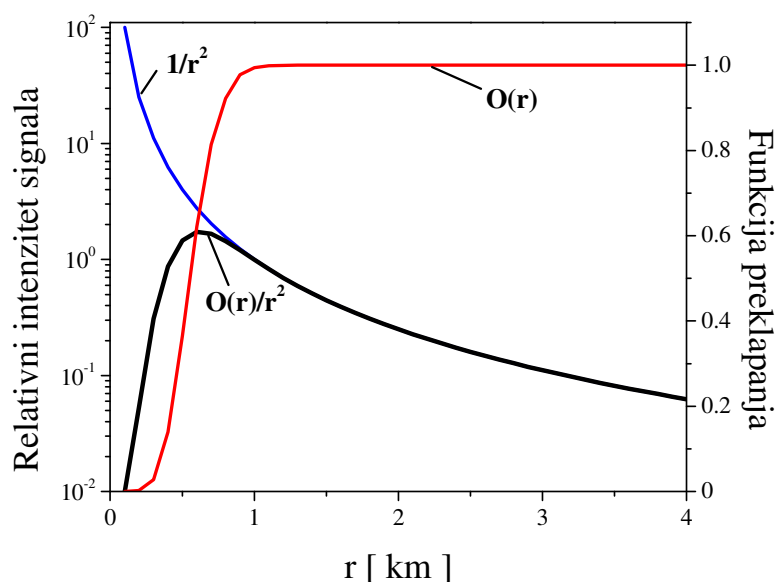
U LIDAR jednačini faktor koji potiče od geometrijske postavke sistema ($O(r)/r^2$) uključuje funkciju preklapanja laserskog snopa sa vidnim poljem teleskopa. Kod realizacije LIDAR sistema postoje dve mogućnosti za emitovanje laserskog snopa u odnosu na prijemni teleskop: biaksijalni, kada se snop emituje izvan vidnog polja teleskopa, ali paralelno sa osom

teleskopa (što je slučaj za realizovan sistem u IF, slika 7.3.3.1) i kada se snop emituje unutar vidnog polja teleskopa i paralelno osi teleskopa.



Slika 7.3.3.1 Biaksijalna geometrija sistema

Za slučaj biaksijalne geometrije je teorijski izvedena jednačina koja opisuje funkciju preklapanja koja zavisi od vidnog polja i dijametra teleskopa, divergencije i dijametra laserskog snopa, udaljenosti i nagibnog ugla između osa teleskopa i laserskog snopa. Primer uticaja funkcije preklapanja $O(r)$ na detekciju signala je dat na slici 7.3.3.2. Vidi se da je potrebno veoma precizno znati $O(r)$ da bi se korigovao signal u oblasti pre nego što dođe do potpunog preklapanja laserskog snopa i vidnog polja teleskopa (tada je $O(r) = 1$).

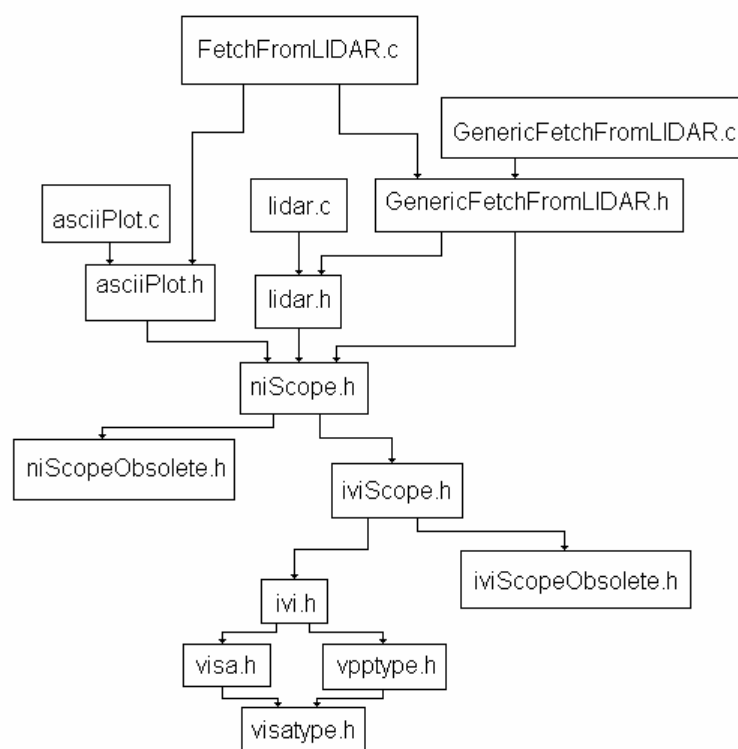


Slika 7.3.3.2. Uticaj funkcije preklapanja na detekciju signala

S obzirom na to da je veoma teško eksperimentalno odrediti sve parametre od interesa (veoma mala promena nagibnog ugla laserskog snopa znatno utiče na oblik $O(r)$), obično se za dalju analizu razmatra samo detektovani signal iz oblasti kada nastupi potpuno preklapanje. U slučaju realizovanog sistema u IF, potpuno preklapanje se postiže na visinama od oko 150 m. U slučajevima kada se posmatra rasejanje sa velikih visina (reda nekoliko desetina kilometara) nastoji se da se laserski snop uvede što kasnije u vidno polje teleskopa kako bi se izbegla saturacija detektora, jer se koristi snažno lasersko zračenje. Za bliska rastojanja često se koriste i dodatni posebni manji teleskopi ili ogledala koja sakupljaju rasejano zračenje iz te oblasti, a nije retko slučaj da se koristi i više posebnih teleskopa koji prihvataju rasejano zračenje sa određenih rastojanja.

7.3.4 Detekcija i digitalizacija podataka

Analogni signal detektovan fotodetektorom se obrađuje i prosleđuje digitalizatoru (analogno digitalni konvertor velike brzine prihvatanja podataka) gde se vrši konverzija analognog u digitalni signal pogodan za arhiviranje. U tu svrhu upotrebljena je A/D kartica NI-5124 (12 bita, 200 MHz) sa dva kanala proizvođača National Instruments koja je smeštena u računar. Kontrola rada A/D kartice, kao i prikupljanje i arhiviranje izmerenih podataka se vrši automatski pomoću programa koji je pisan u programskom jeziku C++ za Windows okruženje. Program je raspoređen u nekoliko datoteka, među kojima se nalaze i one koje su uključene u biblioteku funkcija za sam digitalizator (Kovačević *et al.*, 2007, 2008). Raspored poziva po datotekama je prikazan na slici 7.3.4.1. Datoteke «FetchFromLIDAR.c», «GenericFetchFromLIDAR.c/h» i «lidar.c/h» su originalne, a ostale su preuzete iz programske podrške koja je pristigla uz digitalizator NI-5124. Algoritam koji se koristi je vrlo jednostavan: prvo se podešavaju i inicijalizuju odgovarajući parametri, a potom se pristupa samoj akviziciji odnosno prikupljanju i snimanju podataka. Parametri koji se inicijalizuju su konstante vezane za spoljašnju okolinu (minimalna i maksimalna daljina sa koje dolazi rasejano zračenje koje se detektuje - donja i gornja granica detekcije), kao i parametri koji se odnose na sam digitalizator (opseg i ofset signala, brzina uzimanja uzoraka, broj uzoraka, izvor trigerovanja, prag, nagib, trigersko kašnjenje i sprezanje).



Slika 7.3.4.1 Raspored poziva po datotekama u programskom paketu *FetchFromLIDAR*

Celokupna akvizicija se svodi na ponavljanje pojedinačne akvizicije, tj. prikupljanja podataka posle svakog pojedinačnog impulsa. Naime, proces daljinske detekcije LIDAR sistemom počinje emitovanjem laserskog impulsa u atmosferu. Prilikom emitovanja impuls pokreće trigger koji se preko eksternog izlaza uređaja prosleđuje digitajzeru čime se određuje trenutak otpočinjanja pojedinačne akvizicije. Kašnjenje, kao definisani trigerski parametar, pobliže određuje trenutak otpočinjanja prikupljanja, i proporcionalno je veličini najbližeg rastojanja sa kojeg dolazi povratno rasejano zračenje koje se detektuje (donja granica detekcije). Definisanjem dužine trajanja pojedinačne akvizicije se određuje završetak pojedinačnog prikupljanja, što je vezano sa najdaljim rastojanjem sa kojeg dolazi povratno zračenje (gornja granica detekcije). Po završetku prikupljanja podataka u pojedinačnoj akviziciji, podaci se sortiraju u obliku vektora i čuvaju u fajlu (u binarnom ili tekstualnom ASCII formatu) na hard-disku računara. Potom se očekuje da sledeći emitovani laserski impuls pokrene trigger koji određuje početak sledeće pojedinačne akvizicije. Pojedinačne akvizicije se ponavljaju unapred određeni broj puta, koji zavisi od količine podataka koja se želi prikupiti. Po završetku celokupne akvizicije prikupljeni podaci se nalaze u vidu vektora u fajlovima na hard-disku

(jedan fajl – jedan vektor). Prilikom snimanja svakog fajla je omogućeno, za prethodno definisane vremenske intervale, vršiti osrednjavanje signala i zapisivanje samo srednjih izmerenih vrednosti u cilju smanjivanja ukupne količine podataka u slučaju kada se merenje vrši u dužem vremenskom periodu.

7.3.5 Struktura podataka

Nakon završenog merenja fajlovi sa podacima, snimljeni na prethodno opisan način, se arhiviraju i čuvaju na drugom računaru. Obrada podataka se vrši pomoću posebno razvijenog softvera pisanog takođe u programskom jeziku C++. Obrada se sastoji u ponovnom osrednjavanju snimljenih podataka za tačno određeni period i računanju parametara od interesa: koeficijenta rasejanja unazad, koeficijenta ekstinkcije i optičke debljine, kao i za računanje grešaka. Za proračun se mogu koristiti oba načina, Klet ili Fernald. U programu se koriste klase objekata koje su originalno razvijene na Univerzitetu u Novoj Gorici (Čolović, 2007), ali sa određenim izmenama i izlazni podaci se formatiraju u obliku tekstualnog fajla. Za grafičko prikazivanje vremenske dinamike dobijenih rezultata je upotrebljen program GNUplot.

Trenutno su u toku naponi u okviru EARLINET mreže da se napravi jedinstven lanac proračuna koji će biti dostupan svih mernim stanicama mreže, a koji bi bio interaktivno izvršavan na nekom od servera u računarskom centru u Barseloni (BSC- Barcelona Supercomputing Center).

7.3.6 Uticaj laserskog zračenja na okolinu i zaštita od zračenja

Štetan uticaj laserskog zračenja na čoveka, posebno na oči i kožu, je dobro poznat i proučen pa su uspostavljeni sigurnosni standardi koji treba da budu ispoštovani prilikom rukovanja određenim tipom lasera (ANSI, 2000). Postoji nekoliko razloga zašto se moraju veoma pažljivo razmotriti sve opasnosti prilikom rukovanja sa LIDAR sistemom. Pre svega korišćeni laser pripada klasi IV, tj. klasi laserskih uređaja koji imaju potencijalno najveći mogući štetan uticaj na okolinu. Sama priroda rada LIDAR sistema je vezana za razna podešavanja, kako optičkih tako i mehaničkih delova u cilju poboljšanja samog merenja. Početni bezbedonosni uslovi koji su postavljeni mogu vremenom da postanu neodgovarajući, pa je neophodno stalno održavanje i proveravanje bezbednosti radnog prostora. Takođe, prisustvo više korisnika ovog sistema i njihova slaba međusobna komunikacija, kao i različiti bezbedonosni standardi mogu da budu značajan faktor u pogledu bezbednosti koji se mora ozbiljno razmotriti.

U proračunima koji se odnose na zaštitu od laserskog zračenja jedna od najznačajnijih veličina je maksimalno dozvoljeno izlaganje laserskom zračenju (MPE - Maximal Permition Exposure) koje je definisano kao količina zračenja kojoj može biti izložena određena osoba bez štetnih uticaja, kao ni bioloških posledica na oči ili kožu. Ova veličina se obično izražava u jedinici [Jcm^{-2}]. Na osnovu mnogobrojnih istraživanja numeričke vrednosti MPE za pojedine karakteristične slučajeve su date tabelarno pri čemu treba voditi računa da te vrednosti u pojedinim slučajevima zavise od korekcionih faktora koji su posebno dati.

Maksimalno dozvoljene energije zračenja kojima oči mogu biti izložene, a da ne nastanu štetne posledice su definisane ANSI standardom i zavise kako od talasne dužine korišćenog laserskog zračenja tako i vremena ekspozicije odnosno izlaganja. Nakon određivanja nivoa MPE mora se odrediti nivo upadnog zračenja kome su oči izložene u različitim mogućim situacijama. Najvažniji parametri za takvu analizu jesu optičko rastojanje od izvora laserskog zračenja do oka, dijametar laserskog snopa, divergencija snopa, granični otvor oka, vrsta refleksije ako je prisutna u datom slučaju, kao i da li se snop u datom slučaju vidi kao tačkasti ili prošireni izvor. Naravno, potrebno je uzeti u obzir i svaki pojedinačan slučaj koji može da se desi pri čemu se koristi nekoliko pretpostavki:

- za ograničeno vreme nenamernog izlaganja laserskom zračenju u oblasti vidljivog dela spektra se uzima vreme 0,25 s (vreme refleksnog zatvaranja očnog kapka),
- za ograničeno vreme nenamernog izlaganja laserskom zračenju u oblasti UV i bliskog IC zračenje se uzima 10 s (prirodno vreme pokreta oka),
- za ograničeno vreme namernog izlaganja laserskom zračenju se uzima 100 s (npr. prilikom centriranja laserskog snopa).

Druga važna veličina prilikom proračuna o zaštiti od laserskog zračenja je nominalna zona štetnog uticaja (NHZ - Nominal Hazard Zone). Ona u stvari predstavlja rastojanje u okviru kojeg je energija laserskog snopa po jedinici površine veća od odgovarajuće vrednosti MPE. Pored toga što ova veličina zavisi od talasne dužine laserskog zračenja i vremena izlaganja, različite vrednosti ove veličine se definišu za direktno izlaganje (kao što je direktno izlaganje očiju u pravcu prostiranja laserskog snopa) i izlaganje reflektovanom zračenju. Ova veličina ima praktičnu definiciju tako da se može odrediti oblik zone oko konkretnog laserskog sistema u zavisnosti od njegovog položaja u samoj laboratoriji (što je značajno za planiranje svih neophodnih zaštitnih mera) ili izvan nje.

Osnovni metod za procenu sigurnosti laserskog sistema jeste da se proračuna maksimalna iradijansa (energija koja u jedinici vremena padne na površinu) kojoj može biti izloženo nezaštićeno oko kada sistem radi u određenom režimu i uporedi sa MPE. Ovde se uzima u obzir najgori mogući slučaj koji može da se desi, kao što je direktno izlaganje očiju laserskom zračenju prilikom podešavanja optičkih komponenti ili zračenju rasejanom na nekoj komponenti. Pretpostavljajući da se u nekom od slučajeva proračuna iradijansa veća od MPE, za taj slučaj se računa nominalna zona štetnog uticaja. Na primer, NHZ može biti za difuzno rasejano zračenje 1 m od laserskog uređaja, dok za slučaj direktnog izlaganje može obuhvatati celu laboratoriju. U okviru zone štetnog uticaja se može izračunati neophodna optička debljina i karakteristike zaštitnih naočara koje će redukovati lasersko zračenje koje dospeva do očiju na nivo ispod vrednosti MPE.

Uz svaki laserski uređaj proizvođač obezbeđuje konkretne podatke koji se odnose na dijametar, divergenciju, kao i emitovanu energiju laserskog snopa. Međutim, potrebno je biti oprezan i proveriti ove podatke pošto postoji moguća konfuzija oko načina na koji se ovi parametri prikazuju. Najčešći profil laserskog snopa jeste Gausov, a dijametar snopa se specificira prema $1/e$ ili $1/e^2$. Proizvođači uglavnom specificiraju dijametar u odnosu na $1/e^2$ (pošto takva

površina zahvata 90% ukupne energije snopa), dok se u proračunima zaštite od zračenja koristi podatak koji se odnosi na $1/e$. Između ova dva načina prikazivanja postoji prosta veza $r(1/e^2) = \sqrt{2}r(1/e)$. Za snop koji ima Gausov oblik energija u centru snopa će se razlikovati od prosečne energije unutar preseka snopa određenog radijusa. Međutim, MPE se ne definiše prema maksimalnoj energiji unutar preseka snopa, nego prema srednjoj snazi upadnog snopa na površinu definisanu sa graničnim otvorom oka. Za oblast vidljivog zračenja ovaj granični otvor oka ima dijametar od 7 mm, a postoji i specifikacija za druge oblasti i granični otvor se kreće u intervalu od 1 mm do 11 mm.

U konkretnom slučaju za realizaciju LIDAR sistema je korišćen impulsni Nd:YAG laser koji emituje zračenje u IC oblasti na 1064 nm i vidljivom delu na 532 nm čija je dužina trajanja impulsa 10 ns. Za lasere koji emituju zračenje na 532 nm i za vreme ekspozicije od 18×10^{-6} s do 10 s vrednost MPE se računa prema formuli

$$MPE = 1,8 \cdot t^{3/4} \times 10^{-3} \text{ [Jcm}^{-2}\text{]} \quad (8.3.6.1)$$

dok za lasersko zračenje sa talasnom dužinom 1064 nm važi

$$MPE = 9 \cdot t^{3/4} \times 10^{-3} \text{ [Jcm}^{-2}\text{]} \quad (8.3.6.2)$$

gde je t vreme izlaganja laserskom zračenju. Ako se za ograničeno vreme nenamernog izlaganja vidljivom laserskom zračenju uzme $t = 0,25$ s (vreme refleksnog zatvaranja očnog kapka) iz prethodne jednačine se dobija vrednost $MPE = 0,636 \times 10^{-3} \text{ Jcm}^{-2}$ za talasnu dužinu $\lambda = 532 \text{ nm}$. Odgovarajuća vrednost za $\lambda = 1064 \text{ nm}$ iznosi $MPE = 50,61 \times 10^{-3} \text{ Jcm}^{-2}$ (za izlaganje od 10s). Kod impulsnih lasera, usled postojanja maksimuma energije, za proračun odgovarajuće vrednosti MPE je potrebno znati dužinu trajanja impulsa τ_0 , frekvenciju ponavljanja impulsa f , ukupno vreme trajanja povorke impulsa T i ukupno vreme ekspozicije T_{\max} . Određivanje pravilne vrednosti za MPE zahteva razmatranje tri slučaja:

1. Vrednost MPE je ograničena vrednošću za MPE pojedinačnog impulsa. U slučaju primenjenog lasera je $\tau_0 = 10 \text{ ns}$ pa se iz odgovarajuće tabele dobija vrednost za $\lambda = 532 \text{ nm}$ $MPE_{532} = 5,0 \times 10^{-7} \text{ Jcm}^{-2}$ dok za $\lambda = 1064 \text{ nm}$ je $MPE_{1064} = 5,0 \times 10^{-6} \text{ Jcm}^{-2}$,

2. Vrednost MPE je ograničena vrednošću MPE za sve vreme ekspozicije podeljenim sa ukupnim brojem impulsa za taj period (srednja snaga). Kako je za vreme ekspozicije od $t = 0,25\text{ s}$ odgovarajuća vrednost u kontinualnom režimu rada $MPE_{532} = 0,636 \times 10^{-3} \text{ Jcm}^{-2}$, to se za impulsni režim rada pri frekvenciji od $f = 20\text{ Hz}$ dobija vrednost $MPE_{532, 20\text{Hz}} = 0,13 \times 10^{-3} \text{ Jcm}^{-2}$. Slično se za osnovni harmonik $\lambda = 1064\text{ nm}$ dobija vrednost $MPE_{1064, 20\text{Hz}} = 3,18 \times 10^{-3} \text{ Jcm}^{-2}$,
3. Vrednost MPE je ograničena vrednošću za MPE pojedinačnog impulsa pomnoženim sa korekcionim faktorom $n^{-1/4}$ (n - broj impulsa). Odgovarajuće izračunate vrednosti su $MPE_{532, 20\text{Hz}} = 0,33 \times 10^{-6} \text{ Jcm}^{-2}$ i $MPE_{1064, 20\text{Hz}} = 3,34 \times 10^{-6} \text{ Jcm}^{-2}$.

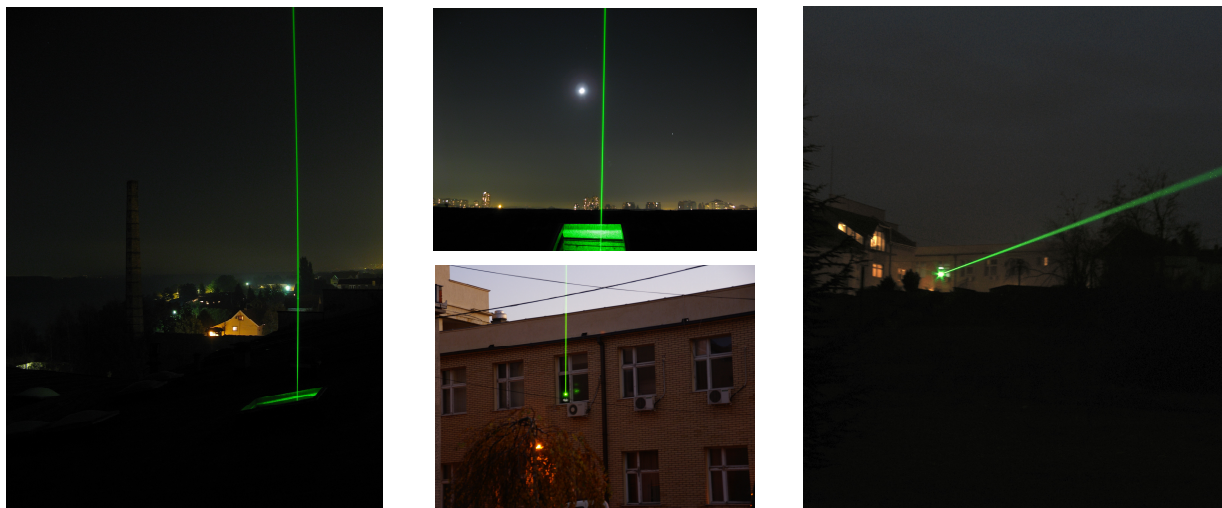
Razmatrajući sva tri slučaja, najniže dobijene vrednosti za MPE su i najbezbednije. U ovom slučaju, za vreme ekspozicije od $t = 0,25\text{ s}$, najniže dobijene vrednosti za MPE su $MPE_{532, 20\text{Hz}} = 0,33 \times 10^{-6} \text{ Jcm}^{-2}$ i $MPE_{1064, 20\text{Hz}} = 3,34 \times 10^{-6} \text{ Jcm}^{-2}$. Za ove vrednosti se može izračunati zona štetnog uticaja kao

$$r_{NHZ} = \frac{1}{\phi} \sqrt{\frac{4\Phi}{\pi \cdot MPE}} - a^2 \quad (8.3.6.3)$$

gde je Φ - snaga laserskog zračenja [W], ϕ - divergencija laserskog snopa [rad], a - prečnik laserskog snopa [cm], MPE – maksimalno dozvoljeno izlaganje [Wcm^{-2}]. U slučaju da se koristi MPE izraženo u jedinicama [J cm^{-2}] odgovarajuća veličina za energiju laserskog snopa je Q [J]. Za realizovani LIDAR korišćen je laser sa $Q_{1064} = 100\text{ mJ}$ i $Q_{532} = 50\text{ mJ}$, divergencija laserskog snopa $\phi = 1,5\text{ mrad}$, a prečnik $a = 4\text{ mm}$. Na osnovu ovih podataka, a uzimajući u obzir prethodno dobijene vrednosti MPE za slučaj direktnog izlaganja očiju laserskom zračenju zona štetnog uticaja se nalazi do rastojanja od $r_{NHZ}^{532} \approx 2,9\text{ km}$ za 532 nm i $r_{NHZ}^{1064} \approx 1,3\text{ km}$ za 1064 nm.

Prethodno opisani slučaj se odnosi na direktno izlaganje očiju laserskom zračenju, kao na najteži mogući slučaj. Odgovarajuća analiza se može sprovesti za različite moguće realne situacije (rasejanje zračenja, različita vremena izlaganja itd). Takođe, slična procedura može da se ponovi i u slučaju izlaganja kože laserskom zračenju za koje su takođe propisani odgovarajući standardi. Uopšteno razmatrajući, sa smanjenjem vrednosti MPE raste dozvoljeno

vreme ekspozicije. Na dovoljnoj udaljenosti od izvora laserskog zračenja intenzitet zračenja opada, što opet dovodi do povećanja dozvoljenog vremena ekspozicije.



Slika 7.3.6.1 Laserski snop emitovan u atmosferu prilikom eksperimentalnog podešavanja LIDAR sistema (Institut za fiziku, 2008. godine)

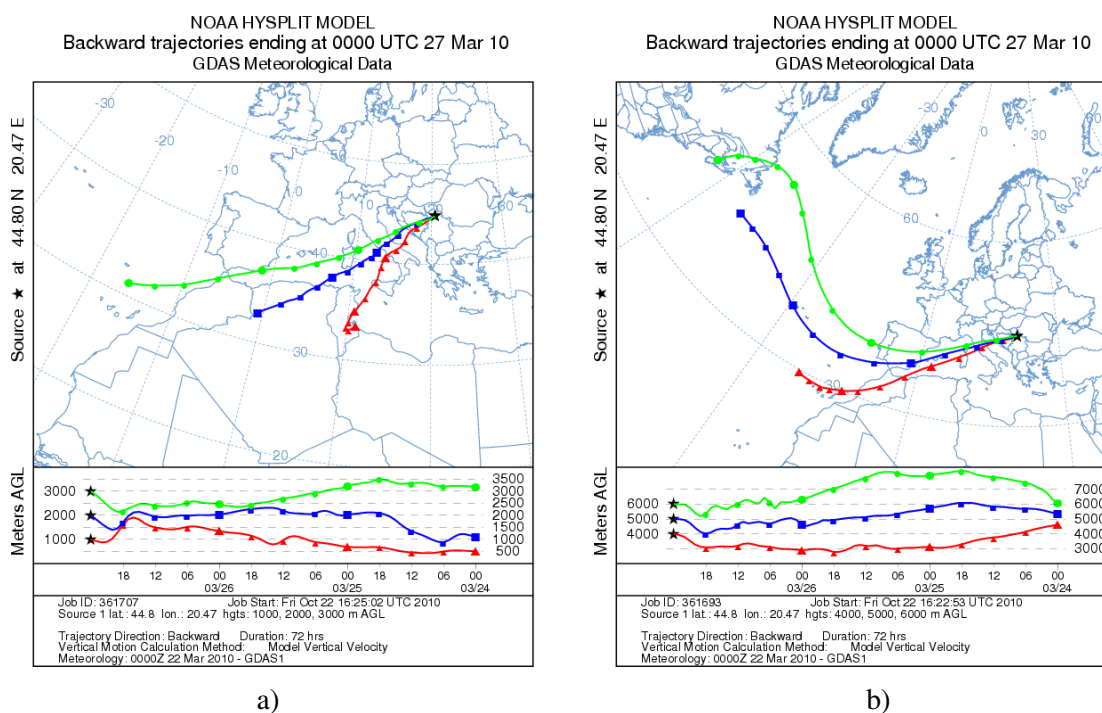
Imajući u vidu prethodna razmatranja, kao i lokaciju Instituta za fiziku u Zemunu gde je LIDAR sistem i smešten (u blizini aerodroma Batajnica), preduzete su odgovarajuće mere: o korišćenju lasera je obavestena kontrola leta i dobijena saglasnost za upotrebu LIDAR sistema od Direktorata civilnog vazduhoplovstva Republike Srbije sa stanovištva bezbednosti vazdušnog saobraćaja.

7.4 ANALIZA REZULTATA LIDAR MERENJA

U ovom delu će biti prezentovani neki od rezultata merenja vršenih u prethodnom periodu pomoću realizovanog LIDAR sistema na talasnoj dužini 532 nm. Epizodna merenja su uglavnom vršena tokom dana i u zavisnosti od uslova obično po nekoliko časova u kontinuitetu. Biće prikazano nekoliko karakterističnih merenja na kojima je prikazana visina graničnog sloja i njegova dinamika, kao i karakteristični vertikalni profili koeficijentata rasejanja na aerosolima. U specifičnim situacijama, kada je pomoću DREAM modela bio prognoziran transport saharskog peska iznad naše oblasti, vršena su celodnevna merenja uključujući i noćne periode. U nastavku su radi poređenja sa predviđanjima modela dati neki od tih rezultata.

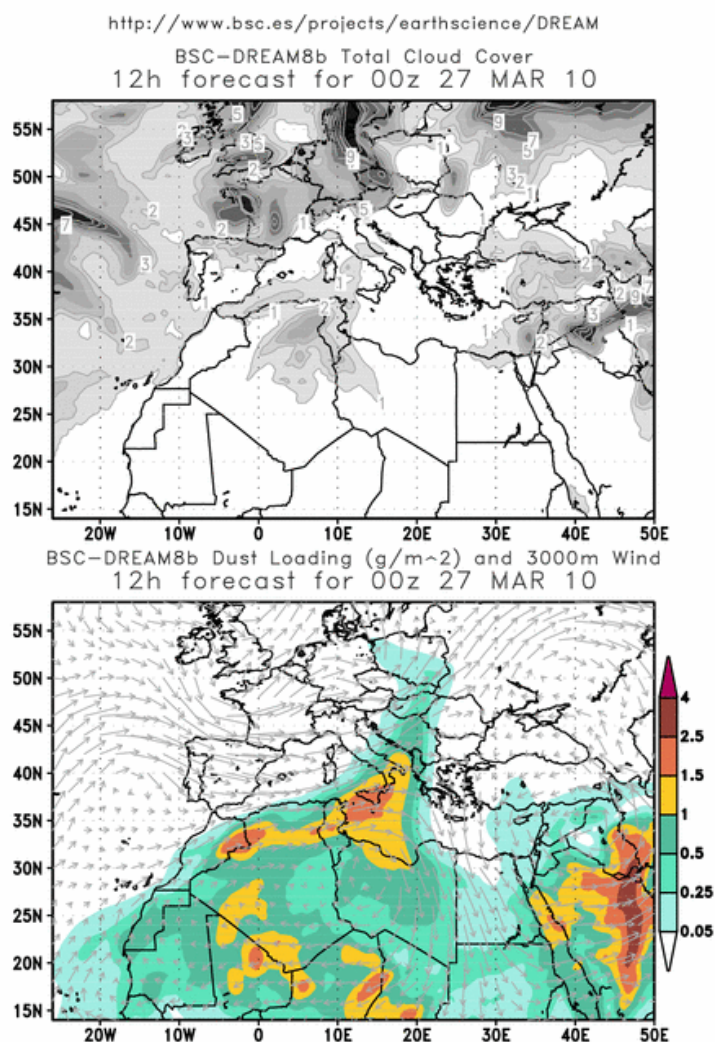
Analiza rezultata: 27. mart 2010. godine

Na slici 7.4.1 su prikazane trajektorije unazad delića vazduha za period od 72 h koje pristižu u oblast iznad Beograda u 00:00 h UTC 27. marta 2010. godine.



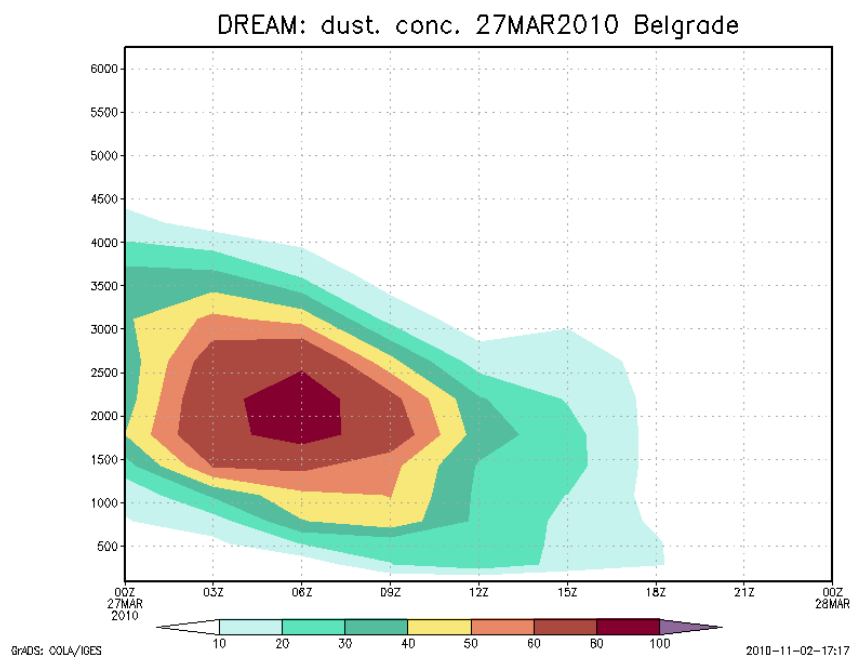
Slika 7.4.1 Trajektorije unazad računate za Beograd 27. mart 2010. godine na visinama a) 1000 m, 2000 m, 3000 m i b) 4000 m, 5000 m, 6000 m

Trajektorije na nižim visinama (1000 m i 2000 m) se karakterišu sporijim brzinama delića vazduha i pristižu iz pravca jugo-zapada. Na većim visinama delići vazduha imaju veće brzine i uglavnom pristižu iz pravca zapada. S obzirom na to da prelaze veliko rastojanje (prelaze i preko Atlantskog okeana) moguća je i pojava transporta aerosola sa velikih daljina. Prisustvo saharskog peska u oblasti iznad Beograda očekuje se u slučajevima priliva vazdušnih masa dominantno iz pravca zapada, jugozapada i juga. Za ovaj period DREAM model je predvideo prisustvo čestica saharskog peska u oblasti iznad Beograda i na slici 7.4.2 je prikazano predviđanje oblačnog pokrivača i ubacivanja prašine u atmosferu za 00:00 h UTC.



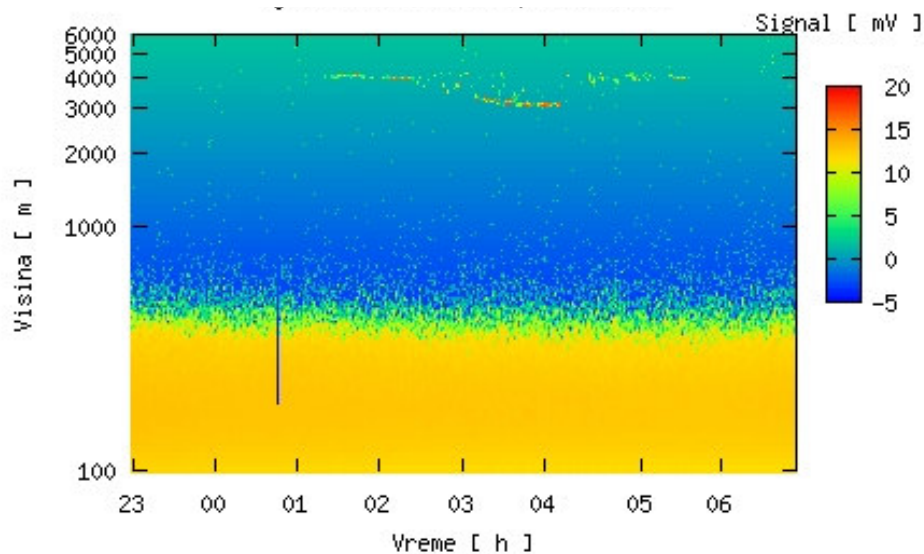
Slika 7.4.2. Oblačni pokrivač (gornja slika) i ubacivanje prašine u atmosferu (donja slika) za 27. mart 2010. godine

Vremenska serija vertikalnog profila modeliranih vrednosti koncentracija aerosola za oblast iznad Beograda je data na slici 7.4.3. Mogu se primetiti maksimalne vrednosti koncentracija u noćnom periodu od 02:00 h do 07:00 h i to na visinama od oko 1,5 – 3 km. Razlaganje mreže modela je bilo 50 km tako da su prikazani rezultati za tačku mreže najbližu mestu merenja LIDAR sistemom.



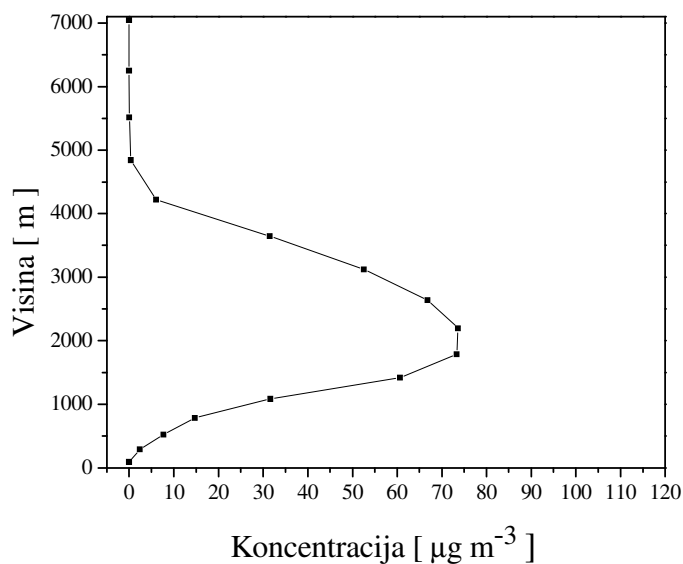
Slika 7.4.3. DREAM model: Vertikalni profil koncentracije aerosola ($\mu\text{g m}^{-3}$) u zavisnosti od vremena za Beograd, 27. mart 2010. godine

U istom periodu su vršena i merenja LIDAR sistemom i vremenska serija detektovanog signala je prikazana na slici 7.4.4. Može se uočiti pojačan intenzitet detektovanog signala u periodu od 01:00 h do 06:00 h na visinama između 3 km i 4 km što je nešto više u odnosu na visine na kojima je predviđeno prisustvo saharskog peska DREAM modelom. Vremenska dinamika prolaska vazдушnih masa koje potencijalno nose pesak se prilično dobro slaže sa detektovanim signalom pomoću LIDAR sistema.



Slika 7.4.4 Vremenska serija detektovanog signala LIDAR sistemom, 26/27 mart, 2010. godine

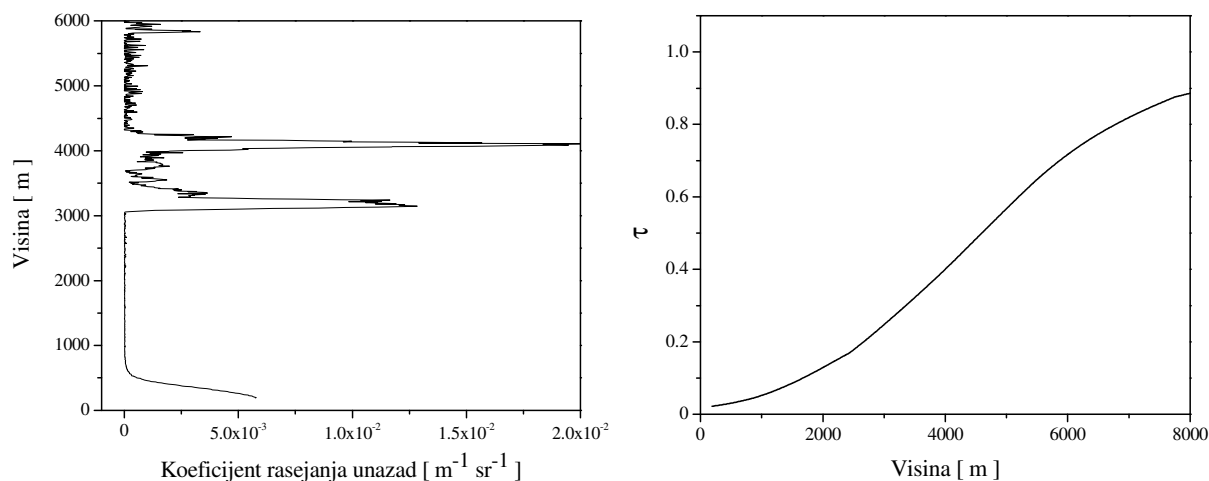
Na slici 7.4.5 je prikazan profil srednje koncentracije saharškog peska u 03:00 h predviđen DREAM modelom.



Slika 7.4.5. Predviđanje DREAM modela za 03:00 h, 27. mart 2010. godine

Na slici 7.4.6 su prikazani izračunati srednji koeficijent rasejanja unazad i optička debljina. Primećuju se povećane vrednosti koeficijenta rasejanja unazad u oblasti od 3 km do 4,3 km.

Optička debljina dostiže vrednost 0,9 već na oko 8 km visine, što ukazuje na slabljenje snopa laserskog zračenja za faktor $e^{-0,9}$.

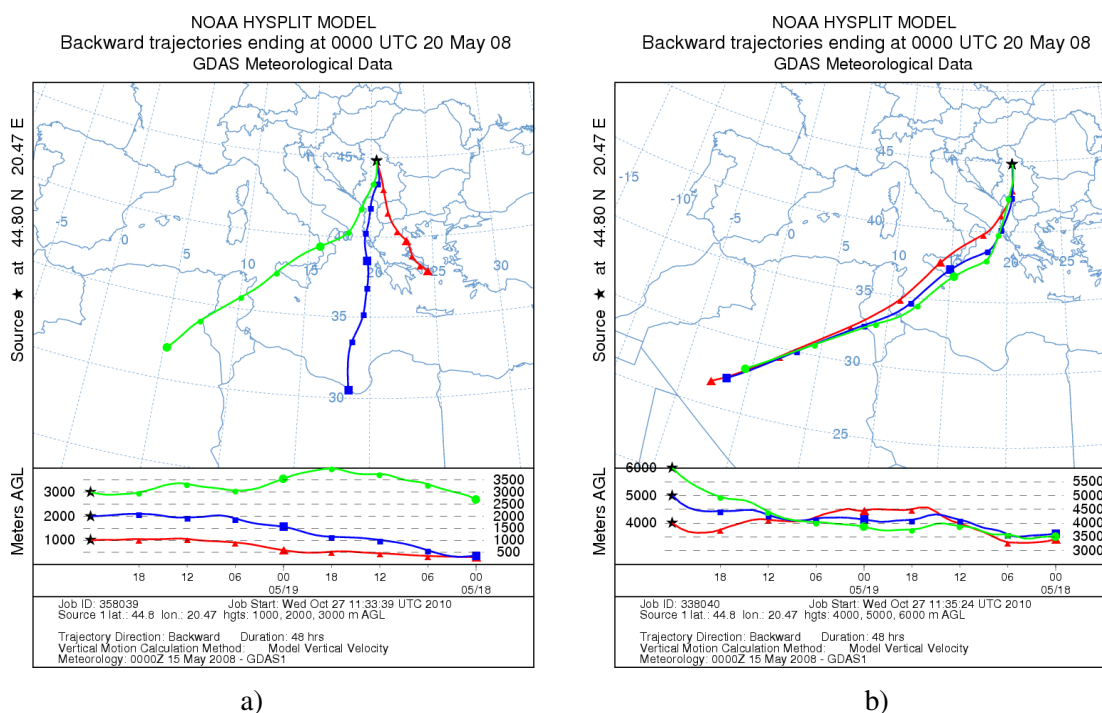


Slika 7.4.6. Koefficijent rasejanja unazad i optička debljina računati za 27. mart 2010. godine

Ovo je karakterističan primer kada je na osnovu prognoze DREAM modela namenski vršeno merenje LIDAR sistemom. Može se uočiti određena saglasnost koja postoji u vremenskoj dinamici detektovanog signala i prognoziranog transporta, kao i detekcija prisustva aerosola na nešto većim visinama od onih na kojima je model predvideo maksimalne koncentracije saharskog peska. Analiza većeg broja ovakvih slučajeva bi pomogla u razumevanju i otklanjanju eventualnih sistematskih grešaka prilikom vršenja samog merenja, kao i indikacija za moguće korekcije i unapređenje samog modela.

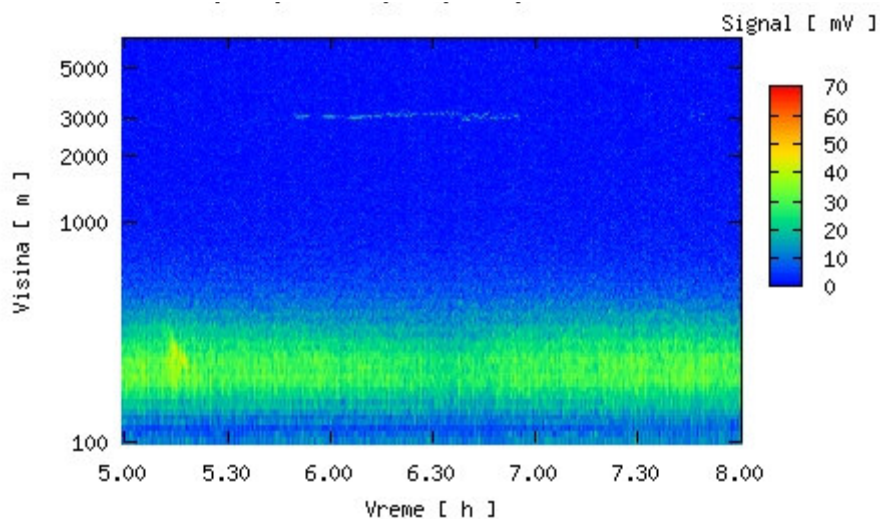
Analiza rezultata: 20. maj 2008. godine

Na slici 7.4.7 su prikazane trajektorije unazad delića vazduha za period od 48 h koje pristižu u oblast iznad Beograda u 00:00 h UTC 20. maja 2008. godine. Trajektorije na nižim visinama (1000 m i 2000 m) se karakterišu sporijim protokom delića vazduha koji pristižu iz pravca juga. Na većim visinama njihov tok je brži i uglavnom pristižu iz pravca juga, ali prelaze preko Sahare. S obzirom na to da prelaze veliko rastojanje moguća je i pojava transporta aerosola iz tih oblasti.

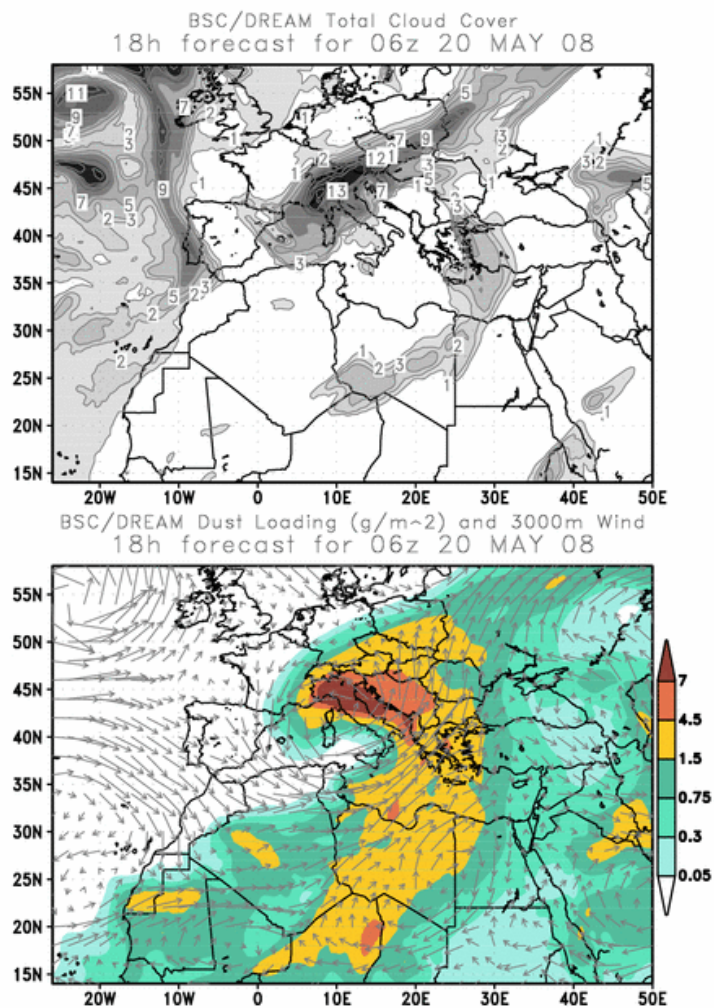


Slika 7.4.7. Trajektorije unazad računane za Beograd 20. maja 2008. godine na visinama a) 1000 m, 2000 m, 3000 m i b) 4000 m, 5000 m, 6000 m

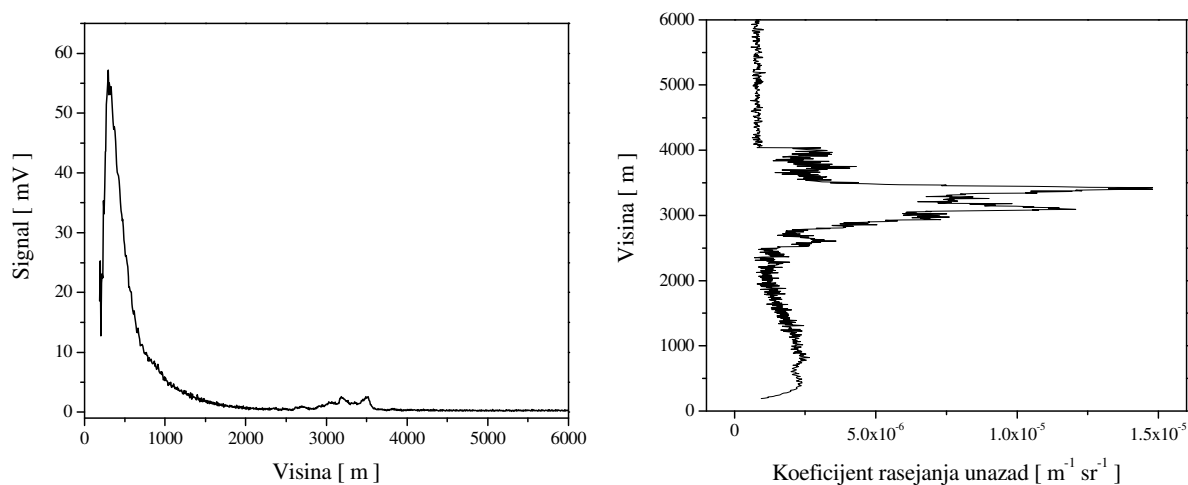
Na slici 7.4.8 je prikazana vremenska serija detektovanog signala pomoću LIDAR sistema u ranim jutarnjim časovima 20. maja 2008. godine. Sa slike se uočava moguće prisustvo aerosola na visinama od oko 3-3,5 km u periodu od 05:45 h do 07:00 h. Predviđanje transporta saharskog peska u tom periodu pomoću DREAM modela je prikazano na slici 7.4.9.



Slika 7.4.8 Vremenska serija detektovanog signala LIDAR sistemom, 20. maj 2008. godine



Slika 7.4.9 Oblačni pokrivač (gornja slika) i ubacivanje prašine u atmosferu za 20. maj 2008. godine (donja slika)

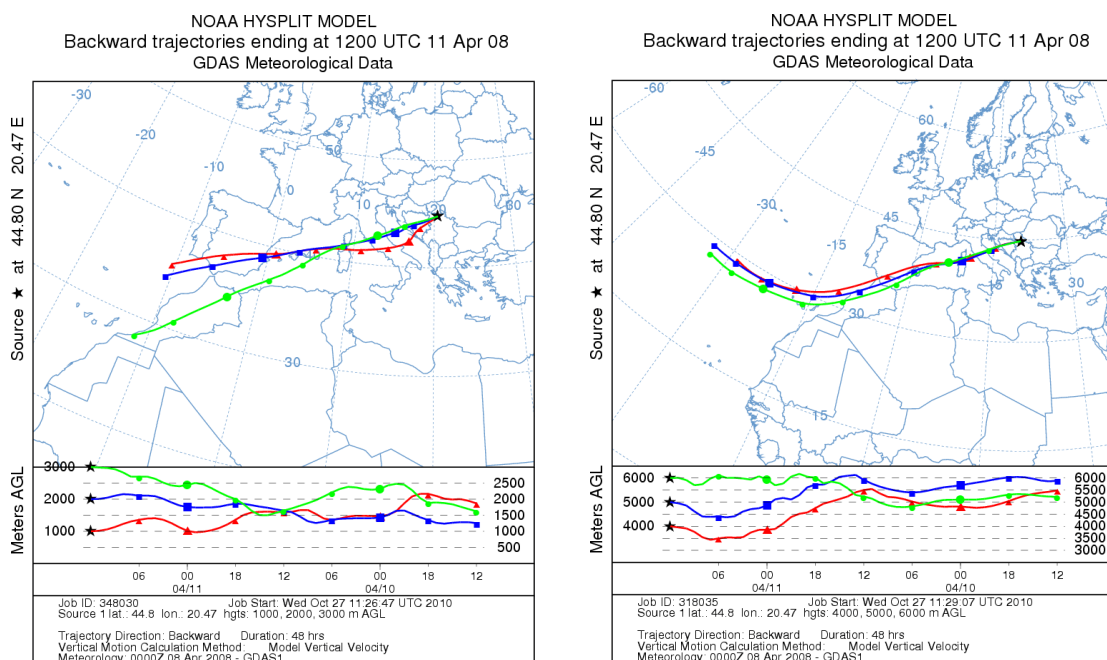


Slika 7.4.10 Srednji izmereni signal i izračunati koeficijent rasejanja unazad za merenje vršeno 20. maja 2008. godine

Na slici 7.4.10 su prikazani srednji detektovani signal i izračunati profil koeficijenta rasejanja unazad za merenje vršeno tokom jutarnjih časova 20. maja 2008. godine. Uočava se povećanje koeficijenta rasejanja unazad počevši od visine od oko 2,5 km pa do 4 km.

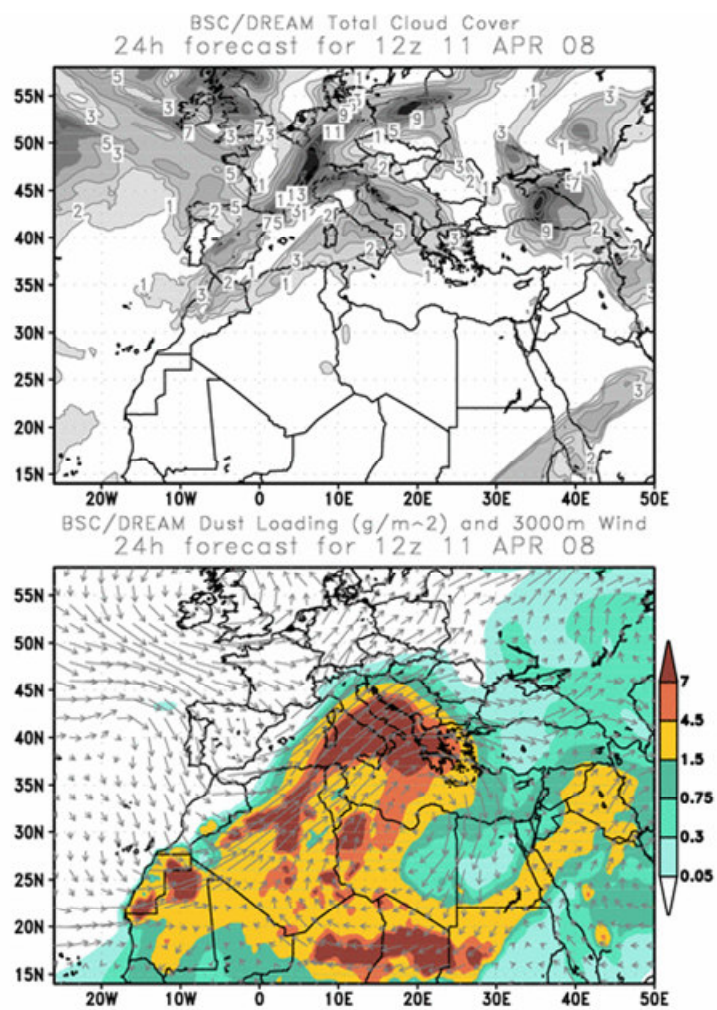
Analiza rezultata: 11. april 2008. godine

Na slici 7.4.11 su prikazane trajektorije unazad delića vazduha za period od 48 h koje pristižu u oblast iznad Beograda u 00:00 h UTC 11. aprila 2008. godine

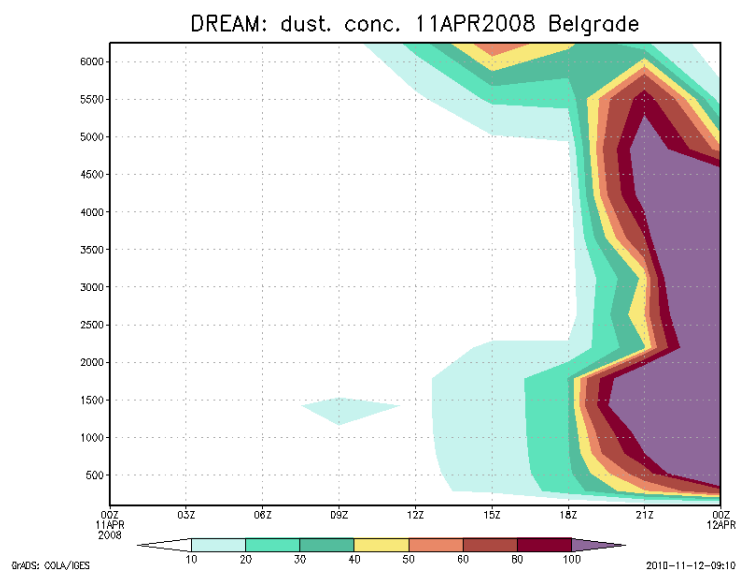


Slika 7.4.11. Trajektorije unazad računate za Beograd 11. april 2008. godine na visinama a) 1000 m, 2000 m, 3000 m i b) 4000 m, 5000 m, 6000 m

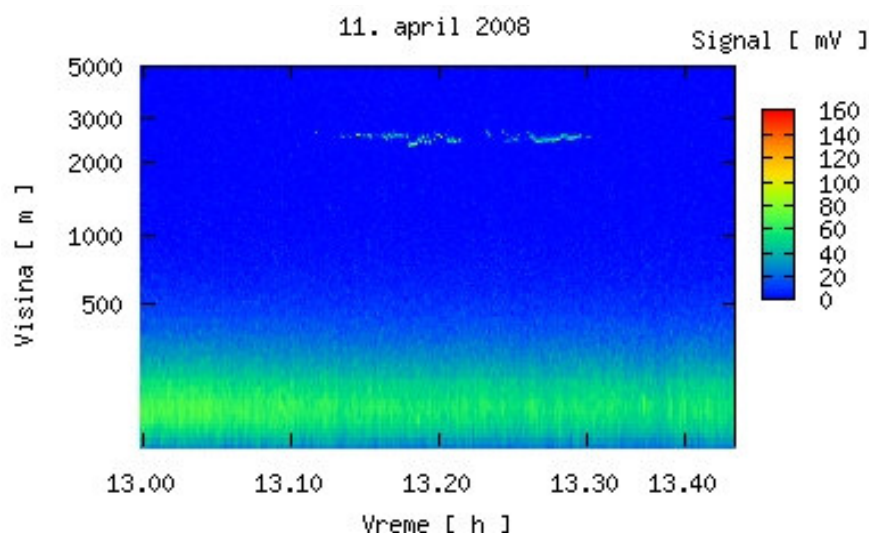
Karakteristično je brže kretanje delića vazduha na svim visinama, kao i njihovo pristizanje na područje iznad Beograda iz pravca jugozapada. DREAM model je prognozirao značajan transport peska u tom periodu iznad naše oblasti, a na slici 7.4.12 je prikazana prognozirana situacija u 12:00 h tog dana.



Slika 7.4.12 Oblačni pokrivač (gornja slika) i ubacivanje prašine u atmosferu za 11. april 2008. godine (donja slika)

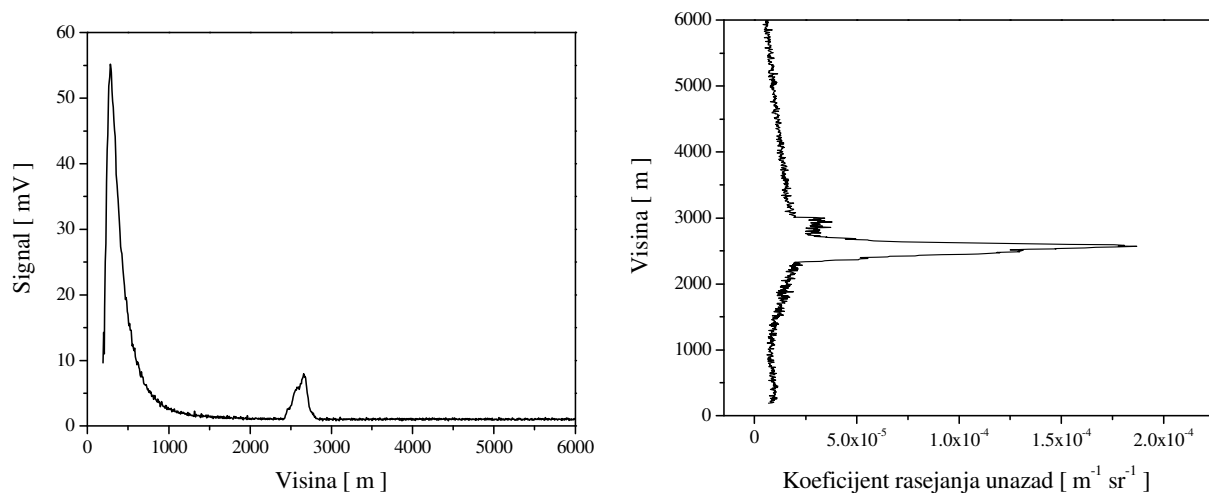


Slika 7.4.13. DREAM model: Vertikalni profil koncentracije aerosola ($\mu\text{g m}^{-3}$) u zavisnosti od vremena za 11. april 2008. godine



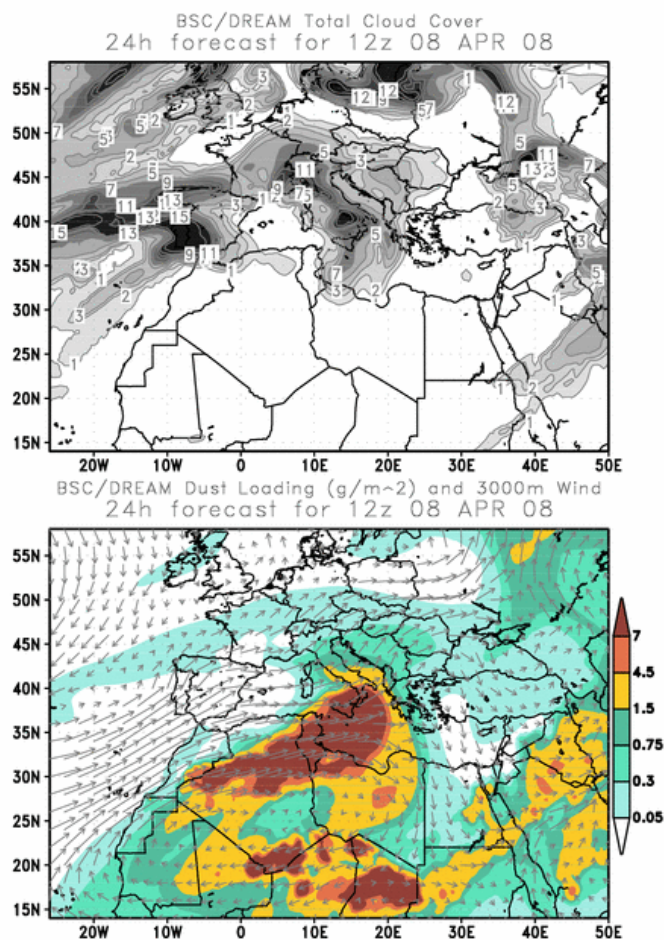
Slika 7.4.14 Vremenska serija izmerenog signala LIDAR sistemom, 11. april 2008. godine

Na slici 7.4.13 je prikazana zavisnost vertikalnog profila koncentracije aerosola od vremena prognozirana DREAM modelom (treba napomenuti da je ovo kritičan slučaj, odnosno da mala pomeranja tačaka u modelu znatno utiču na rezultat). Detektovani signal u tom periodu pomoću LIDAR sistema je prikazan na slici 7.4.14. Srednji izmereni signal i koeficijent rasejanja unazad su prikazani na slici 7.4.15.

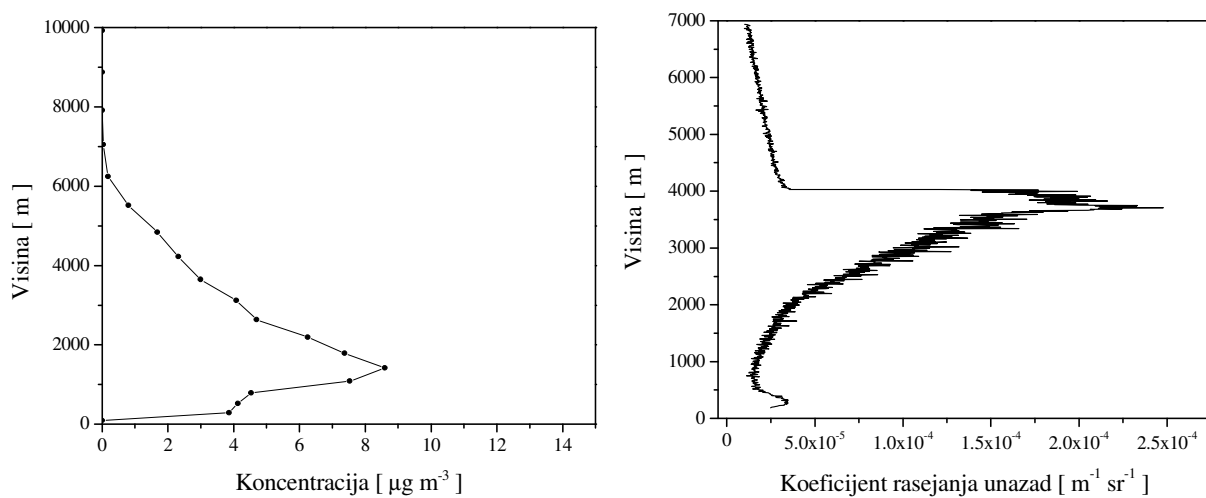


Slika 7.4.15 Srednji izmereni signal i izračunati koeficijent rasejanja unazad za merenje vršeno 11. aprila 2008. godine

Tokom dana 8. aprila 2008. godine su takođe vršena merenja, ali relativno kratko, oko 30 minuta. Predviđanja DREAM modela za taj dan u 12:00 h su prikazana na slici 7.4.16, a na slici 7.4.17. je prikazan profil koeficijenta rasejanja izračunat na osnovu merenja i profil koncentracije aerosola u 12:00 h kako je predviđeno DREAM modelom.

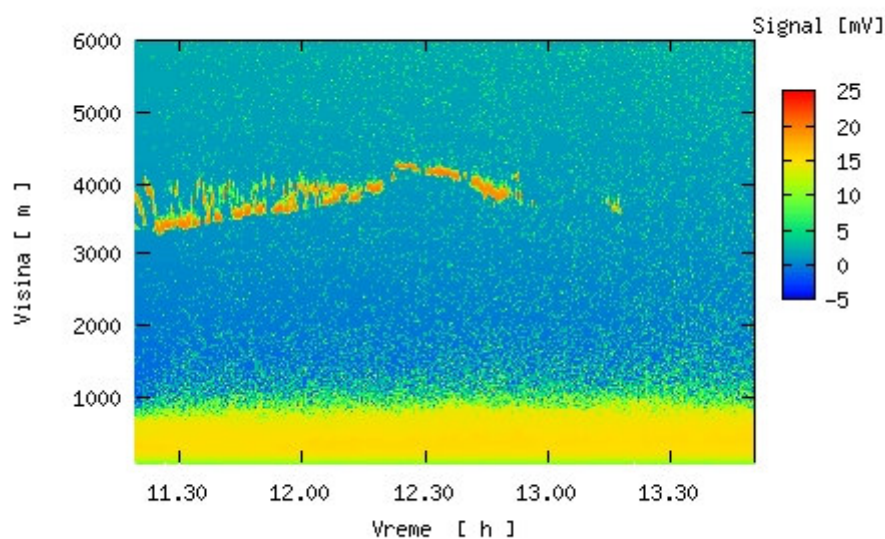


Slika 7.4.16 Oblačni pokrivač (gornja slika) i ubacivanje prašine u atmosferu za 8. april 2008. godine (donja slika)

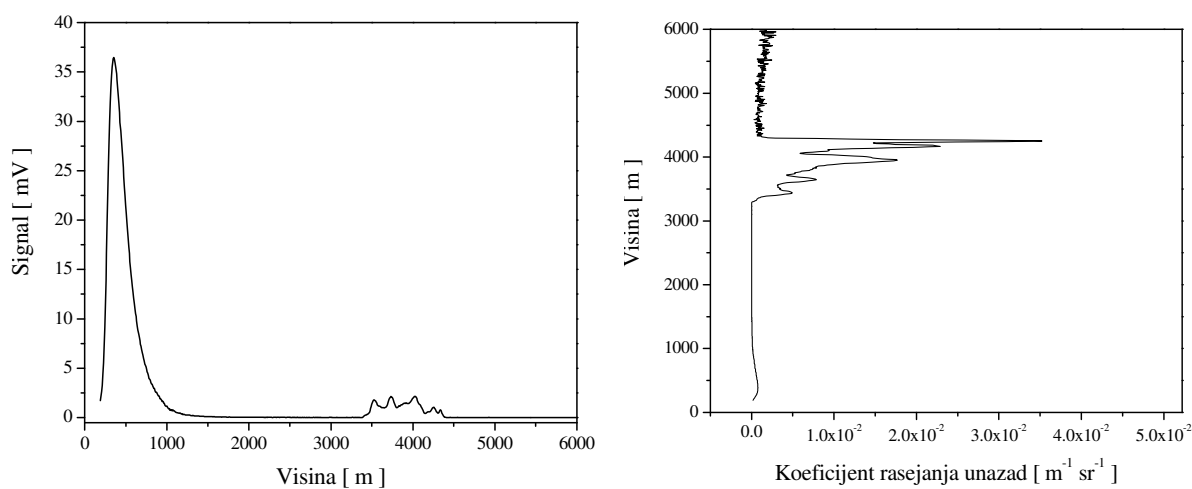


Slika 7.4.17. Predviđanje DREAM modela za 12:00 h i vertikalni profil koeficijenta rasejanja za merenje vršeno 8. aprila 2008. godine

Na slikama 7.4.18 i 7.4.19 su prikazane karakteristične vremenske serije signala detektovanog pomoću LIDAR sistema. Tokom 8. jula 2009. godine se može uočiti da se granični sloj mešanja nalazi na visini od oko 800-900 m i da tokom perioda merenja nije značajno oscilovao. Na visinama od oko 3500 m i 4000 m je došlo do značajnog rasejanja laserskog zračenja što je prouzrokovalo detekciju relativno intenzivnog signala i to iz oblasti čija je širina nekoliko stotina metara. Imajući u vidu atmosferske uslove u tom periodu verovatno se radi o rasejanju na oblacima. Može se i primetiti dinamika graničnog sloja koji se u ovom periodu prostire na visini od oko 900 – 1000 m bez većih oscilacija.

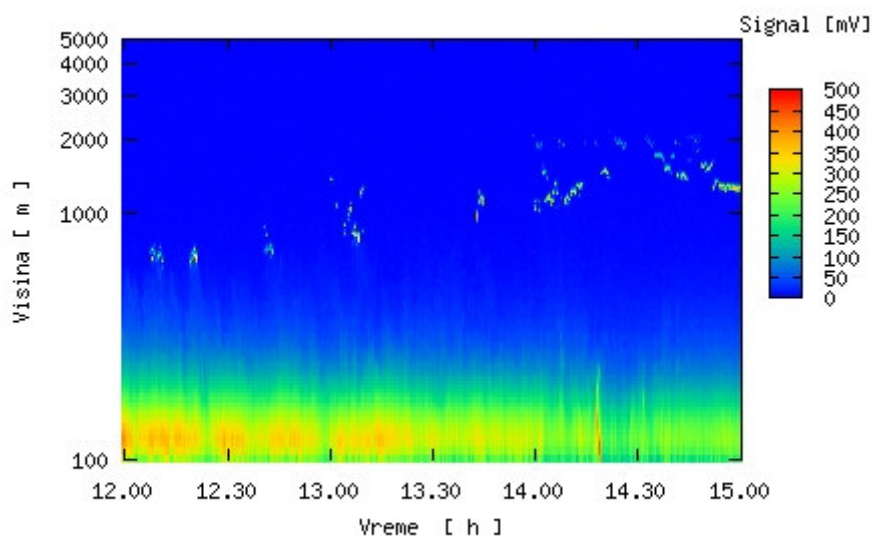


Slika 7.4.18 Vremenska serija izmerenog signala LIDAR sistemom, 8. jul 2008. godine

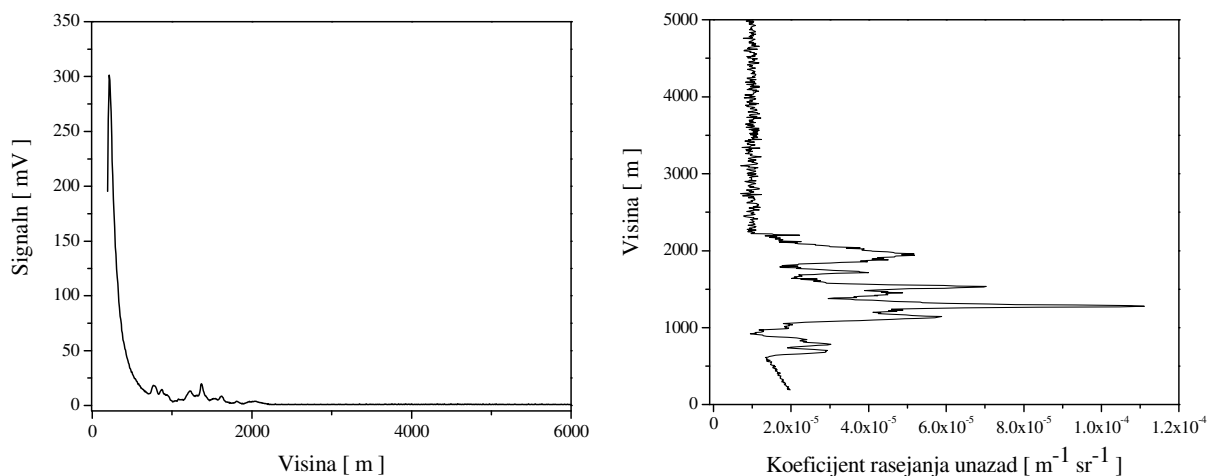


Slika 7.4.19 Srednji izmereni signal i izračunati koeffcijent rasejanja unazad za merenje vršeno 8. jula 2008. godine

Na slici 7.4.20 je prikazana vremenska serija izmerenog signala za period od 12:00 – 15:00 h tokom 19. marta 2008. godine. Granični sloj u ovom slučaju je na nešto nižim visinama od oko par stotina metara. Obzirom na pojavu oblačnosti tog dana, primećuje se i rasejanje na oblacima na visinama od oko 1-1,5 km. Srednji izmereni signal i koeficijent rasejanja unazad za taj period su prikazani na slici 7.4.21.



Slika 7.4.20 Vremenska serija izmerenog signala LIDAR sistemom, 19. mart 2008. godine



Slika 7.4.21 Srednji izmereni signal i izračunati koeficijent rasejanja unazad za merenje vršeno 19. marta 2008. godine

8

ZAKLJUČAK

U disertaciji su prikazani rezultati višegodišnjeg istraživanja atmosferskih aerosola u nižim slojevima atmosfere u urbanoj sredini Beograda. Istraživanje se odvijalo u dva pravca. Jedan se odnosi na uzorkovanje i merenje masenih koncentracija PM_{10} , $PM_{2,5}$, kao i ukupne atmosferske depozicije i određivanje sadržaja teških elemenata. Izvršena je odgovarajuća fizičko-hemijska analiza, kao i analiza vremenske dinamike promene merenih veličina. U cilju identifikacije i procene doprinosa pojedinih izvora emisije je korišćeno nekoliko receptorskih modela. Drugi pravac istraživanja se odnosi na razvoj LIDAR sistema za daljinsku detekciju aerosola i određivanje njihovih vertikalnih profila.

Pored prikaza osnovnih karakteristika atmosfere relevantnih za problematiku istraživanja, opisane su i osnovne karakteristike atmosferskih aerosola, kao i njihov uticaj na klimatske promene i zdravlje ljudi čime je objašnjen značaj njihovog istraživanja. Opisane su metode uzorkovanja PM čestica i ukupne atmosferske depozicije, kao i analitičke metode korišćene za određivanje sadržaja teških elemenata. Analiza rezultata obuhvata statističku analizu podataka, analizu vremenske i prostorne raspodele PM masenih koncentracija i koncentracija metala, sezonsku zavisnost, vikend efekat, poređenje sa odgovarajućim koncentracijama u drugim gradovima i poređenja sa standardima i preporukama EU, WHO i domaćim pravilnicima. Primenom multivarijacionih receptorskih modela (Unmix i PMF) je izvršena identifikacija i izračunavanje doprinosa pojedinih izvora emisije. Opisane su teorijske osnove korišćenih modela koji su zatim primenjeni na bazu podataka koja je sadržala koncentracije teških elemenata u PM_{10} i ukupnoj atmosferskoj depoziciji dobijenu na osnovu merenja vršenih u petogodišnjem periodu od 2002 – 2006. godine u Beogradu.

Dobijeni rezultati pokazuju da srednja vrednost masenih koncentracija PM_{10} od 70,1 $\mu\text{g m}^{-3}$, premašuje vrednost od 40 $\mu\text{g m}^{-3}$ propisanu EU direktivom. Analiza srednjih godišnjih vrednosti PM_{10} masenih koncentracija po godinama je pokazala postepeni porast koncentracija počevši od 63,3 $\mu\text{g m}^{-3}$ (2003) do 88,6 $\mu\text{g m}^{-3}$ (2006).

Rezultati koji se odnose na analizu sadržaja u PM_{10} pokazuju da je od ispitivanih metala u PM_{10} najviše zastupljen Al (3896 ng m^{-3}). Visoko su zastupljeni i gvožđe (1408 ng m^{-3}), kao i cink (1221 ng m^{-3}). Relativno visoka koncentracija je izmerena i za bakar (85 ng m^{-3}) koga karakteriše visoka toksičnost. Srednja koncentracija za nikl ($22,6 \text{ ng m}^{-3}$) premašuje odgovarajuću graničnu vrednost od 20 ng m^{-3} propisanu standardom Evropske komisije (EC, 2003). Srednje koncentracije Pb, Cd, V i Mn u PM_{10} ne premašuju vrednosti propisane postojećim direktivama. Poredeći prikazane vrednosti za koncentracije metala sa odgovarajućim vrednostima izmerenim u drugim gradovima može se konstatovati da se Cu, Pb, Mn, Fe i Cr nalaze u okviru izmerenih vrednosti na većini drugih mesta. Koncentracije Cd i V su relativno visoke u odnosu na većinu gradova, dok su koncentracije Ni i Al najveće u Beogradu. Analizirajući trendove koncentracija po godinama može se primetiti konstantno povećavanje vrednosti za Cd i Cu. Značajno veće koncentracije u zimskom periodu su konstatovane za Ni i V dok su u letnjem periodu povećane koncentracije Cr i Cd.

Srednja masena koncentracija $PM_{2,5}$ ($60,7 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$) je značajno veća od izmerenih u drugim gradovima, ali treba imati u vidu da su i $PM_{2,5}$ uzorci većinom uzorkovani u zimskom periodu. U Beogradu su i u $PM_{2,5}$ znatno veće koncentracije Ni i V u odnosu na druge gradove. Povećana je i koncentracija Zn, Cu i Cd u odnosu na većinu drugih gradova.

U cilju identifikacije postojanja vikend efekta je izvršena analiza vremenske serije PM_{10} i gasova SO_2 , NO_x i CO za dva merna mesta za period od 2007 - 2009. godine. Analizirane su koncentracije navedenih polutanata po danima u nedelji i konstantovane su značajno veće koncentracije tokom radnih dana u odnosu na vikend. Primenom Furijeove analize na vremenske serije ispitivanih koncentracija na periodogramu je potvrđeno postojanje maksimuma signala na frekvenciji koja odgovara periodu od 7 dana. Ovakav rezultat ukazuje na jasno postojanje razlika u koncentracijama PM_{10} , SO_2 , NO_x i CO tokom radnih dana i za vreme vikenda, a koje imaju periodičan karakter i verovatno su posledica antropogenog uticaja.

Godišnji fluks za Cu, Ni, V, Mn i Pb u ukupnoj atmosferskoj depoziciji premašuje vrednosti prikazane u drugim studijama. Analiza sezonske zavisnosti fluksa metala u ukupnoj atmosferskoj depoziciji je pokazala postojanje naglašenih razlika kod V i Ni, kao i manje naglašenih, ali ipak značajnih za Fe i Al. Fluks za V i Ni je pet i sedam puta veći tokom zimske sezone u odnosu na letnju sezonu. Ovo bi mogla biti direktna posledica sagorevanja fosilnih goriva u elektranama, toplanama za grejanje, kao i lokalnim grejnim jedinicama. S obzirom na to da je utvrđeno postojanje značajne razlike u fluksu ovih elemenata za različite sezone u

godini, za ispitivanje periodičnosti ove pojave je primenjena Furijeova spektralna analiza. Dobijeni rezultati potvrđuju postojanje značajnih spektralnih pikova koji odgovaraju vremenskim periodima približno od oko 3, 6 i 12 meseci. Na osnovu ovih rezultata se može zaključiti da za ove elemente postoji značajna sezonska zavisnost koja ima periodičan karakter.

Za procenu relativnog doprinosa izvora antropogenog porekla u odnosu na izvore prirodnog porekla izračunat je faktor obogaćenja (FO) za sve analizirane elemente u ukupnoj atmosferskoj depoziciji i PM. Dobijene visoke vrednosti FO za Pb, Cd, Cu i Zn ukazuju na značajan doprinos antropogenih izvora, za razliku od Mn, Cr i Fe koji su slabo obogaćeni.

U disertaciji su prikazane i teorijske osnove korišćenih multivarijacionih receptorskih modela (Unmix i PMF). Određeni su profili (sastav) mogućih izvora emisije sa izračunatim greškama i procentualni doprinos pojedinačnih izvora, a izvršeno je i međusobno poređenje rezultata dobijenih pomoću ova dva modela.

PMF model je ukazao na postojanje pet izvora kojima se uspešno mogu rekonstruisati izmerene vrednosti koncentracija kako metala u PM₁₀ tako i samih masenih koncentracija. Najznačajniji izvori su resuspendovana prašina kontaminirana česticama iz saobraćaja, sagorevanje fosilnih goriva i mazuta, kao i saobraćaj. Unmix model je rekonstruisao četiri moguća izvora emisije koja odgovaraju izvorima dobijenim pomoću PMF modela. Najveći doprinos ima izvor koji opisuje sagorevanje mazuta.

U cilju identifikacije mogućih izvora emisije Unmix model je primenjen i na bazu podataka za atmosfersku depoziciju, posebno za svako merno mesto. Za svako mesto identifikovana su tri moguća izvora (sagorevanje nafte, resuspenzija prašine i industrija metala) i određen je njihov sastav, kao i vremenska serija njihovih doprinosa.

Prostorna identifikacija raspodele izvora emisije i doprinos na regionalnom nivou su određeni pomoću hibridnog modela funkcije potencijalnih doprinosa (PSCF - Potential Source Contribution Function) i CWT (Concentration Weighted Trajectory) modela. Funkcija potencijalnih doprinosa izvora predstavlja uslovnu verovatnoću koja opisuje prostornu raspodelu najverovatnijih geografskih položaja izvora na osnovu analize trajektorija unazad sa mesta receptora. Ovim modelom su identifikovane ćelije mreže koje predstavljaju potencijalnu oblast izvora na osnovu koje se procenjuje doprinos onih izvora čija emisija se transportuje na mesto receptora. U CWT modelu se svakoj ćeliji mreže pridružuje otežinjena koncentracija PM₁₀ čime se omogućava dodatno određivanje relativne značajnosti (u smislu intenziteta

emisije) pojedinih oblasti sa izvorima. Trajektorije unazad vazdušnih masa su računane pomoću HYSPLIT modela za 48h unazad za šest karakterističnih visina i to za period 2004 - 2008. godine. Ovakva analiza je sprovedena za masene koncentracije PM₁₀ izmerene u Beogradu za period od pet godina (2004 - 2008). Rezultati modela su međusobno saglasni i pokazuju da se dominantne oblasti emisije izdvajaju najviše na zapadu i severoistoku u odnosu na Beograd. Analizirajući posebno podatke za različita godišnja doba, pokazano je da tokom zimskog i jesenjeg perioda mogući najveći uticaj na povećane vrednosti masenih koncentracija PM₁₀ u Beogradu može imati transport iz pravca zapad, jugozapad. Tokom proleća i leta raspodela mogućih izvora emisije je dosta ravnomernija, uz značajniji transport iz istočnih i severoistočnih oblasti.

U cilju određivanja dominantnih pravaca pristizanja vazdušnih masa na područje Beograda, izvršena je klaster analiza trajektorija unazad. Analiza je pokazala postojanje pet karakterističnih grupa (klastera) trajektorija od kojih dominantan doprinos u smislu mogućeg transporta PM₁₀ u oblast iznad Beograda imaju klasteri koji reprezentuju skup trajektorija koje pristižu iz pravca zapad-jugozapad i jug.

Fizičko-hemijska karakterizacija pojedinačnih PM čestica je izvršena analizom reprezentativnih PM uzoraka korišćenjem elektronske mikroskopije (SEM/EDX analizom). Određena je raspodela čestica po veličini i faktoru oblika. Analizom PM_{2.5} uzoraka utvrđeno je postojanje dva moda raspodele, jednog koji odgovara česticama sa dijametrom u oblasti od 0,2 μm do 0,3 μm i drugog u oblasti od 0,9 μm do 1 μm.

Uočena je razlika u aerodinamičnim dijametrima za obe vrste čestica (PM₁₀ i PM_{2.5}) tokom zimskog i letnjeg perioda. Očigledno je postojanje dominantno sitnijih čestica tokom leta, za razliku od zime kada se prisustvo krupnijih čestica povećava, što je u direktnoj vezi sa izvorima emisije odnosno procesima njihovog nastajanja. Analizirajući odnos faktora oblika za oba perioda, uočava se da su tokom zimskog perioda dominantne čestice sa faktorom oblika bližim 1 (čestice sfernog oblika), dok su u letnjem periodu više zastupljene čestice kvadratnog ili duguljastog oblika.

Izdvojene su karakteristične grupe čestica u zavisnosti od njihovog hemijskog sastava i oblika. U većini analiziranih uzoraka uočene su sferne čestice sastavljene uglavnom od aluminijumsilikata i oksida Fe, Zn, Cu, Ni, Pb i Ti. Drugu grupu čine aglomerati sitnih čestica sastavljeni uglavnom od ugljenika. Većina silikatnih čestica (najverovatnije oksida Si) i alumosilikata (koje sadrže i K, Ca, Fe i Na) spadaju u krupne čestice i imaju nepravilan oblik.

U oblasti krupnih čestica mnoge čestice se ne mogu klasifikovati s obzirom na nepravilan oblik koji imaju, kao i sastav. Sačinjene su uglavnom od prašine sa puteva koja sadrži Si, Al, a manjim delom u sastav ulaze i C, Ca, Ba, K, Zn, Cu, Te, F i Sr.

Posebno mesto u ovoj disertaciji imaju aktivnosti koje se odnose na razvoj i primenu LIDAR sistema zasnovanog na principu detekcije zračenja elastično rasejanog unazad. Pored teorijskih osnova daljinske detekcije, opisan je princip rada LIDAR sistema realizovanog u Institutu za fiziku koji se zasniva na detekciji elastično rasejanog zračenja unazad i koji radi na jednoj talasnoj dužini (532 nm). Opisan je i razvijeni softver za akviziciju merenih podataka i njihovu obradu. Prikazani su prvi rezultati epizodnih merenja na ovom području dobijeni pomoću LIDAR sistema. Analiza rezultata merenja je usmerena na ispitivanje prisustva, vertikalne prostorne i vremenske raspodele aerosola u nižim slojevima atmosfere (do visine od oko 7 km), kao i određivanje optičkih parametara atmosfere (koeficijenata ekstinkcije, rasejanja i optičke debljine). Posmatrana je i promena u visini graničnog sloja mešanja, što je važno zbog studija o glavnim putevima transporta polutanata, kao i za verifikaciju postojećih modela transporta.

Prikazani su karakteristični slučajevi transporta pustinjskog peska iznad naše oblasti, poreklom iz Sahare. Prognoza transporta pustinjskog peska je dobijena pomoću DREAM modela, kao i odgovarajući vertikalni profili koncentracija aerosola. Rezultati merenja pomoću LIDAR sistema su poređeni sa prognozama modela i u nekoliko slučajeva je konstantovana dobra saglasnost rezultata. Najveće vrednosti koeficijenata rasejanja unazad su dobijene upravo u slučajevima kada je prognozirani transport saharskog peska iznad oblasti Beograda.

Na tlu Evrope u okviru projekta EARLINET-ASOS uspostavljena je mreža LIDAR sistema koja omogućava dobijanje kvantitativne baze podataka o vertikalnoj raspodeli i kretanjima aerosola iznad kontinenta. Postavljanjem ovakvog sistema u našoj zemlji po prvi put je dobijena informacija o kretanju aerosola na ovom području. Planovi koji se odnose na blisku budućnost vezani su za nadogradnju postojećeg LIDAR sistema kako bi postao operativan i za drugu talasnu dužinu (1064 nm), a takođe i razvoj posebnog kanala za detekciju stepena depolarizacije povratnog zračenja, čime bi se znatno unapredila mogućnost istraživanja mikrofizičkih parametara aerosola. Uključivanjem razvijenog LIDAR sistema u postojeću mrežu u Evropi oblast daljinske detekcije, a posebno ispitivanje atmosferskih aerosola, će tokom narednih godina postati značajan pravac istraživanja i u Srbiji. Rezultati prikazani u ovoj disertaciji daju novi doprinos istraživanjima kvaliteta vazduha u urbanim sredinama sa

akcentom na aerosole, odnosno PM_{10} i $PM_{2.5}$ čestice za koje je potvrđeno štetno dejstvo na zdravlje ljudi.

LITERATURA

- Ackerman J., (1997). The extinction to back-scatter ratio of tropospheric aerosol: A numerical study, *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology* 15, 1043-1050.
- Alcamo J., Bartnicki J., Olenrzynski K., Pacyna J., (1992). Computing heavy metals in Europe's atmosphere - I. Model development and testing, *Atmospheric Environment* 26A, 3355-3369.
- Amato F., Pandolfi M., Viana M., Querol X., Alastuey A., Moreno T., (2009). Spatial and chemical patterns of PM10 in road dust deposited in urban environment, *Atmospheric Environment* 43, 1650-1659.
- Anderson L.T., Charlson J.R., Schwartz E.S., Knutti R., Boucher O., Rodhe H. & Heintzenberg J., (2003). Climate Forcing by Aerosols-a Hazy Picture, *Science* 300, 1103-1104.
- Aničić M., Tasić M., Frontasyeva M.V., Tomašević M., Rajšić S., Mijić Z., Popović A., (2009). Active Moss Biomonitoring of Trace Elements with *Sphagnum girgensohnii* Moss Bags in Relation to Atmospheric Bulk Deposition in Belgrade, Serbia, *Environmental Pollution* 157, 673-679.
- Ansmann A., Wandinger U., Riebesell M., Weitkamp C., and Michaelis W., (1992). Independent Measurement of Extinction and Backscatter Profiles in Cirrus Clouds by Using a Combined Raman Elastic-Backscatter Lidar, *Applied Optics* 31, 7113-7131.
- ANSI, (2000). American National Standard for the Safe Use of Lasers, American National Standards Institute, New York.
- Azimi S., Ludwig A., Thevenot D.R., Colin J-L., (2003). Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas, *Science of the Total Environment* 308, 247-254.
- Azimi S., Cambier P., Lecuyer I., Thevenot D., (2004). Heavy Metal Determination in Atmospheric Deposition and Other Fluxes in Northern France Agrosystems, *Water, Air, and Soil Pollution* 157, 295-313.
- Azimi S., Rocher V., Muller M., Moilleron R., Thevenot S., (2005). Sources, distribution and variability of hydrocarbons and metals in atmospheric deposition in an urban area (Paris, France), *Science of the Total Environment* 337, 223-239.
- Ashbaugh L.L., Malm W.C., Sadeh W.Z. (1985). A residence time probability analysis of sulfur concentration at ground canyon national park, *Atmospheric Environment* 19, 1263-1270.
- Avila A., Rodrigo A., (2004). Trace metal fluxes in bulk deposition, throughfall and stemflow at two evergreen oak stands in NE Spain subject to different exposure to the industrial environment, *Atmospheric Environment* 38, 171-180.
- Belić I., Kovačević A., Vasiljević D., Panić B., Jelenković B., Tasić M., (2008). Lidar u detekciji aerozađenja LID-2, monografija, Institut za fiziku, Beograd

- Bosenberg J. (1998). Ground-based differential absorption lidar for water vapor and temperature profiling: methodology, *Applied Optics* 37(18), 3845-3860.
- Brunekreef B., Maynard L.R., (2008). A note on the 2008 EU standards for particulate matter, *Atmospheric Environment* 42, 6425–6430.
- Cheng M.D., Hopke P.K. & Zeng Y.A., (1993). A receptor methodology for determining source regions of particle sulphate composition observed at Dorset, Ontario, *Journal of Geophysical Research* 98, 16839-16849.
- Cheng Y., Lee S.C., Ho K.F., Chow J.C., Watson J.G., Louie P. K .K., Cao J. J., Hai X., (2010). Chemically-specified on road PM_{2.5} motor vehicle emission factors in Hong Kong, *Science of the Total Environment* 408, 1621-1627.
- Chueinta W., Hopke P.K., Paatero P., (2000). Investigation of sources of atmospheric aerosol at urban and suburban residential areas in Thailand by positive matrix factorization, *Atmospheric Environment* 34, 3319-3329.
- Čolović M., (2007). LIDAR sensing of aerosols and determination of their trajectories, *Magistarska teza, Univerzitet Nova Gorica, Slovenija*
- Dickerson R. R., et al. (1997), The impact of aerosols on solar ultraviolet radiation and photochemical smog, *Science* 278, 827–830.
- Directive 89/654/EEC (1989). Council directive concerning the minimum safety and health requirements for the workplace (first individual directive within the meaning of Article 16 (1) of Directive 89/391/EEC).
- Dockery D.W. & Pope III C.A. (1994). Acute respiratory effects of particulate air pollution, *Annual Review of Public Health* 15, 107-132.
- Dockery D.W. & Pope III C.A. (2006). Critical Review: Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect, *Journal of the Air & Waste Management Association* 56, 709-742.
- Dockery D.W, & Stone PH. (2007). Cardiovascular risks from fine particulate air pollution, *The New England Journal of Medicine* 356, 511–513.
- Dongarra G., Manno E., Varrica D., Vultaggio M., (2007). Mass levels, crustal component and trace elements in PM in Palermo, Italy, *Atmospheric Environment* 41, 7977-7986.
- Draxler R.R., Rolph G.D. (2010). HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- Dorđević D., (2004) Diferencijacija uticaja više izvora na zagađenost vazduha jedne lokacije: teški metali i metaloidi u suspendovanim česticama kao traseri, *Doktorska disertacija, Hemijski fakultet, Beograd*
- Eberly S., (2005). EPA PMF 1.1 user guide. Research Triangle Park, NC: USEPA National Exposure Research Laboratory.
- EC (1999) Air Quality Directive 1999/30 EC of the European Parliament and of the Council of 22 April 1999 relating to limit values for SO₂, NO₂ and NO_x, particulate matter and lead in ambient air. *Off J Eur Communities* L163, Brussels

- EC (2004) Directive 2004/107/EC of the European Parliament and of the Council of 15. december 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air
- EC (2008) Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe
- Ecological Bulletin, (2008). Environment in the City of Belgrade, 2007-2008. Institute of Public Health of Belgrade, Secretariat for Environmental Protection, Belgrade, The Regional Environmental Center, Serbia
- EPA (2007). EPA Unmix 6.0 Fundamentals & User Guide EPA/600/R-07/089 U.S. Environmental Protection Agency
- Elbir T., Cetin B., Cetin E., Bayram A., Odabasi M., Crow D. (2007). Characterization of volatile organic compounds (VOCs) and their sources in the air of Izmir, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment* 133, 149–160.
- EMEP (2009). Heavy metals and POP measurements, 2007: EMEP/CCC-Report 3/2009.
- EN 12341 (1998) Air Quality, Determination of PM₁₀ fraction of suspended particulate matter, Reference method and field test particulate to demonstrate reference equivalence of measurement methods, Brussels
- EN 14907, European Standard (2005). Ambient Air Quality – Standard Gravimetric Measurement Method for the Determination of the PM_{2.5} Mass Fraction of Suspended Particulate Matter. European Committee for Standardization, Brussels
- Fernald F. G., (1984). Analysis of atmospheric lidar observations: some comments, *Applied Optics* 23, 652-653.
- Fernández Espinosa A. J., M. T. Rodríguez, J. B. Rosa and J. C. Sánchez, (2002). A chemical speciation of trace metals for fine urban particles, *Atmospheric Environment* 36, 773–780.
- Furusjo E, Sternbeck, J., Cousins, A.P. (2007). PM₁₀ source characterization at urban and highway roadside locations, *Science of the Total Environment* 387, 206-219.
- Gao N., Cheng M-D. & Hopke P.K. (1993). Potential source contribution function analysis and source apportionment of sulphur species measured at Rubidoux, CA during the Southern California Air Quality Study, 1987. *Analitica Chimica Acta* 277, 369-380.
- Gambaro A., Manodori L., Toscano G., Contini D., Donateo A., Belosi F., Prodi F., Cescon P., (2007). PAHs and trace elements in PM_{2.5} at the venice lagoon, *Annali di Chimica* 97, 343-358.
- GAW (2007). WMO Global Atmosphere Watch (GAW) Strategic Plan: 2008 – 2015 (GAW Report 172), <http://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/gaw-reports.html>
- Gilman D.L., Fuglister F.J., Mitchel Jr., J.M., (1963). On the power spectrum of red noise. *Journal of the Atmospheric Sciences* 20 (2), 182–184.
- Golomb D., Ryan D., Eby N., Underhill J., Zemba S., (1997). Atmospheric deposition of toxics onto Massachusetts Bay - I. Metals, *Atmospheric Environment* 31, 1349-1359.
- Gong D.-Y., Ho C.-H., Chen D., Qian Y., Choi Y.-S., Kim J., (2007). Weekly cycle of aerosol–meteorology interaction over China. *Journal of Geophysical Research* 112, D22202.

- Graedel T.E., Crutzen P.J., (1993). *Atmospheric Change: an Earth system perspective*, New-York, W. H. Freeman and Company.
- Guieu C., Chester R., Nimmo M., Martin J. M., Guerzoni S., Nicolas E., Mateu J., Keyse S., (1997). Atmospheric input of dissolved and particulate metals to the northwestern Mediterranean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 44, 655-674.
- Hall P., Horowitz J.L. and Jing B.-Y., (1995). On blocking rules for the bootstrap with dependent data, *Biometrika* 82, 561-574.
- Heal MR, Hibbs LR., Agius RM., Beverland Ij., (2005). Total and water-soluble trace metal content of urban background PM₁₀ and PM_{2.5} and black smoke in Edinburgh, UK, *Atmospheric Environment* 39, 1417-1430.
- Henry R.C., (2005). Duality in multivariate receptor models, *Chemometrics and intelligent laboratory systems* 77, 59 – 63.
- Henry R.C., (2003). Multivariate receptor modeling by N-dimensional edge detection, *Chemometrics and intelligent laboratory systems* 65, 179 – 189.
- Henry R.C., (2002). Multivariate receptor models- current practices and future trends. *Chemometrics and intelligent laboratory systems* 60, 43- 48.
- Henry R.C. and B.- M. Kim (1989). A Factor Analysis Model with Explicit Physical Constraints, *Transactions Air Pollution Control Association* 14, 214–225.
- Henry R.C. and B.-M. Kim (1990). Extension of Self-Modeling Curve Resolution to Mixtures of More Than Three Components. Part 1: Finding the Basic Feasible Region, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 8, 205–216.
- Henry R.C., (1997). History and Fundamentals of Multivariate Air Quality Receptor Models, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 37, 525–530.
- Henry R.C., E.S. Park and C.H. Spiegelman (1999). Comparing a New Algorithm with the Classic Methods for Estimating the Number of Factors, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 48, 91–97.
- Herngren L., Goonetilleke A., Ayoko A., (2006). Analysis of heavy metals in road-deposited sediments, *Analytica Chimica Acta* 571, 270-278.
- Hies T., Treffeisen R., Sebald L., Reimer E., (2000). Spectral analysis of air pollutants. Part 1: elemental carbon time series, *Atmospheric Environment* 34, 3495–3502.
- Hobbs P. V., (2000). *Introduction to Atmospheric Chemistry*, Cambridge University Press
- Hopke. P.K., et al. (2006). PM source apportionment and health effects: 1. Intercomparison of source apportionment results, *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology* 16, 275-286.
- Hopke P.K., (2003) Recent developments in receptor modeling, *Journal of Chemometrics* 17, 255-265.
- Hovmand M.F., Kemp.K., Kystol.J., Johnsen I., Riis-Nielsen T., Pacyna, J.M., (2008). Atmospheric heavy metal deposition accumulated in rural forest soils of southern Scandinavia, *Environmental Pollution* 155, 537-541.
- Hsu Y-K, Holsen M.T. & Hopke K.P., (2003). Comparison of hybrid receptor models to locate PCB sources in Chicago, *Atmospheric Environment* 37, 545-562.

- Hueglin C., Gehrig R., Baltensperger U., Gysel M., Monn C., and Vonmont, H. (2005). Chemical characterization of PM_{2.5}, PM₁₀ and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland, *Atmospheric Environment* 39, 637–651.
- Injuk J., van Grieken R., De Leeuw G., (1998). Deposition of atmospheric trace elements into the North Sea: Coastal, slip, platform measurements and model predictions, *Atmospheric Environment* 32, 3011-3025.
- IPCC (2001) Intergovernmental Panel on Climate Change, Third Assessment Report. Cambridge University Press. Cambridge UK
- IPCC (2007) Climate change: the physical science basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the IPCC (ISBN 978 0521 88009-1 Hardback; 978 0521 70596-7 Paperback).
- Jevremović V., Mališić J., (2002). Statističke metode u meteorologiji i inženjerstvu, Savezni hidrometeorološki zavod, Beograd
- Jin M., Shepherd J.M., King M.D., (2005). Urban aerosols and their variations with clouds and rainfall: a case study for New York and Houston, *Journal of Geophysical Research* 110, D10S20.
- Kašić B., (2009). Modeliranje transporta zagađenja u atmosferi, diplomski rad, Fizički fakultet, Beograd
- Kim B.-M., and R.C. Henry (1999). Extension of Self-Modeling Curve Resolution to Mixtures of More Than Three Components. Part 2: Finding the Complete Solution, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 49, 67–77.
- Kim B.-M., and R.C. Henry (2000a). Application of the SAFER Model to Los Angeles PM₁₀ Data, *Atmospheric Environment* 34, 1747–1759.
- Kim B-M and R. C. Henry, (2000). Extension of self-modeling curve resolution to mixtures of more than three components. Part 3. Atmospheric aerosol data simulation studies *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 52, 145-154.
- Kim E., Hopke P.K., Edgerton E.S., (2004a). Improving source identification of Atlanta aerosol using temperature resolved carbon fractions in positive matrix factorization, *Atmospheric Environment* 38, 3349-3362.
- Kim E., Hopke P.K., Edgerton E.S., (2003). Source Identification of Atlanta Aerosol by Positive Matrix Factorization, *Journal of Air & Waste Management Association* 53, 731-739.
- Kim E., Hopke P.K., (2004). Source Apportionment of Fine Particles in Washington, DC, Utilizing Temperature-Resolved Carbon Fractions, *Journal of Air & Waste Management Association* 54, 773-785.
- Klett J. D., (1981). Stable analytical inversion solution for processing lidar returns, *Applied Optics* 20, 211–220.
- Klett J. D., (1985). Lidar inversion with variable backscatter/extinction ratios, *Applied Optics* 24, 1638–1643.
- Kovačević A., Vasiljević D., Belić I., Panić B., Pantelić D., Jelenković B., Tasić M., (2007). Podsystem za prikupljanje i pripremnu obradu podataka u lidar sistemu, *Tehnika Vol. LXII (Elektrotehnika Vol. 56)*, 9-13.

- Kovačević A., Panić B., Minić, M., Vasiljević D., Mijić Z., Tasić M., Jelenković B., Belić I., (2008). Detekcija povratnog rasejanog zračenja LIDAR sistema na 532 nm Zbornik radova ETRAN CD, Palić
- Kovalev V. A. and Moosmüller H., (1994). Distortion of particulate extinction profiles measured with lidar in a two-component atmosphere, *Applied Optics* 33, 6499–6507.
- Kovalev A.V, Eichinger E.W. (2004). *Elastic Lidar Theory, Practice and Analysis Methods*, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey
- Kyotani T., Iwatsuki M., (2002). Characterization of soluble and insoluble components in PM_{2.5} and PM₁₀ fractions of airborne particulate matter in Kofu city, Japan, *Atmospheric Environment* 36, 639–649.
- Larchevêque G., (2002). Development of the Jungfraujoch multi-wavelength lidar system for continuous observations of the aerosol optical properties in the free troposphere, doktorska disertacija, Institut za tehnologiju, Lozana, Švajcarska
- Lertxundi A., Martinez M D., Ayerdi M., (2010). Air Quality assessment in urban areas of Gipuzkoa (Spain), *Gaceta Sanitaria* 24, 183-192.
- Lewis C.W., Norris G., Henry R., (2003). Source Apportionment of Phoenix PM_{2.5} Aerosol with the Unmix Receptor Model, *Journal of the Air & Waste Management Association* 53, 325-338.
- López J.M., Callén M.S., Murillo R., García T., Navarro M.V., de la Cruz M.T., Mastral A.M., (2005). Levels of selected metals in ambient air PM₁₀ in an urban site of Zaragoza (Spain), *Environmental Research* 99, 58-67.
- Manalis N., Grivas G., Protonotarios V., Moutsatsou A., Samara C., Chaloulakou A., (2005). Toxic metal content of particulate matter (PM₁₀) within the Greater Area of Athens, *Chemosphere* 60, 557–66.
- Malm W.C., Johnson C.E. & Bresch J.F., (1986). Application of principal component analysis for purposes of identifying source-receptor relationship, *Poglavlje u: Receptor Methods for Source Apportionment*, 127-148, Pace, T.G. (Ed), Air Pollution Control Association, Pittsburgh, PA
- Manoli E., Voutsas D., Samara C., (2002). Chemical characterization and source identification/source apportionment of fine and coarse air particles in Thessaloniki, Greece, *Atmospheric Environment* 36, 949-961.
- Marr L.C., Harley R.A., (2002). Spectral analysis of weekday–weekend differences in ambient ozone, nitrogen oxide, and non-methane hydrocarbon time series in California, *Atmospheric Environment* 36, 2327–2335.
- Matsumoto M. and Takeuchi N. (1994). Effects of misestimated far-end boundary values on two common lidar inversion solutions, *Applied Optics* 33, 6451–6456.
- Marković M.D., Marković A.D., Jovanović A., Lazić L. & Mijić Z., (2008). Determination of O₃, NO₂, SO₂, CO and PM₁₀ measured in Belgrade urban area, *Environmental monitoring and assessment* 145, 349-359
- Mason B., *Principles of geochemistry*. New York: John Wiley & Sons Inc.; 1966, 329 p
- Meszaros E., (1981). *Atmospheric Chemistry*, Elsevier, New York

- Monaci F., Moni F., Lanciotti E., Grechi D., Bargagli R., (2000). Biomonitoring of airborne metals in urban environments: new tracers of vehicle emission, in place of lead. *Environmental Pollution* 107, 321–327.
- Motelay-Massei A., Ollivon D., Tiphagne K., Garban B., (2005). Atmospheric bulk deposition of trace metals to the Seine river Basin, France: concentrations, sources and evolution from 1988 to 2001 in Paris, *Water, Air, and Soil Pollution* 164, 119-135.
- Mijić Z., (2006). Merenje koncentracije suspendovanih čestica u vazduhu i primena statističkih modela za procenu uticaja različitih izvora emisije, Magistarska teza, Fizički fakultet, Beograd
- Mijić Z., Tasić M., Rajšić S., Novaković V., (2009). The statistical characters of PM₁₀ in Belgrade area, *Atmospheric Research* 92, 420-426.
- Mijić Z., Stojić A., Perišić M., Rajšić S., Tasić M., Radenković M., Joksić J. (2010a). Seasonal variability and source apportionment of metals in the atmospheric deposition in Belgrade, *Atmospheric Environment* 44, 3630-3637.
- Mijić Z., Rajšić S., Žekić A., Perišić M., Stojić A., Tasić M., (2010). Characterization and Application of Receptor Models to the Atmospheric Aerosols Research, poglavlje u knjizi *Air quality*, 143-167, ed. Ashok Kumar, ISBN 978-953-307-131-2.
- Mukerjee S., Norris G.A., Smith L.A., Noble C.A., Neas L.M., Ozkaynak A.H., Gonzales M. (2004). Receptor Model Comparisons and Wind Direction Analyses of Volatile Organic Compounds and Submicrometer Particles in an Arid, Binational, Urban Air Shed *Environmental Science and Technology* 38, 2317 - 2327.
- Nicolas J., Chiari M., Crespo J., Garcia I., Lucarelli F., Nava S., Pasto C. & Yubero E. (2008). Quantification of Saharan and local dust impact in an arid Mediterranean area by the positive matrix factorization (PMF) technique, *Atmospheric Environment* 42, 8872-8882.
- Nickovic S., Kallos G., Papadopoulos A., Kakaliagou O., (2001). A model for prediction of desert dust cycle in the atmosphere *Journal of Geophysical Research* 106, 18,113-18,130.
- NIS (2006). Izvestaj rafinerije nafte, http://www.rec.org/rec/programs/pcfvd/downloads/2006_05_belgrade/novi_sad_refinery.ppt
- Novakovic V., (2006). Merenje fizičkih karakteristika atmosferskih aerosola i modeliranje električnih pražnjenja u gasovitim smešama koje sadrže NO, N₂O i čestice prašine, doktorska disertacija, Fizički fakultet, Beograd
- Pacyna JM., (1995). The origin of Arctic air pollutants: lessons learned and future research, *Science of the Total Environment* 161, 39–53.
- Pakkanen T.A., Kerminen V.-M., Loukkola K., Hillamo R.E., Aarnio P., Tarja Koskentalo T., Maenhaut W., (2003). Size distributions of mass and chemical components in street-level and rooftop PM₁ particles in Helsinki, *Atmospheric Environment* 37, 1673-1690.
- Park E.S., Spiegelman C, and Henry R.C., (2000). Estimating the number of factors to include in a high-dimensional multivariate bilinear model, *Communications in Statistics, Simulation & Computation* 29, 723 – 746.
- Pacyna JM., Pacyna EG., (2001). An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environ Reviews* 9, 269–298.

- Paatero P., (1993). Least squares formulation of robust non-negative factor analysis, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 37, 23-35.
- Paatero P., (1997). Least Squares Formulation of Robust Non-Negative Factor Analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 37, 23-35.
- Paatero P., (1999). The Multilinear Engine – A Table-Driven, Least Squares Program for Solving Multilinear Problems, Including the n-Way Parallel Factor Analysis Model. *Journal of Computational and Graphical Statistics*, Volume 1, Number 4, 854-888.
- Paatero P., Hopke Philip K., (2003). Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models, *Analytica Chimica Acta* 490, 277-289.
- Paatero P., Hopke P.K., Begum B.A., Biswas S.K., (2005). A graphical diagnostic method for assessing the rotation in factor analytical models of atmospheric pollution, *Atmospheric Environment* 39, 193-201.
- Paatero P. & Tapper U., (1994). Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error-estimates of data values, *Environmetrics* 5, 111-126.
- Pe´rez C., Nickovic S., Pejanovic G., Baldasano J. Mari Ozsoy E., (2006a). Interactive dust-radiation modeling: A step to improve weather forecasts, *Journal of geophysical research*, vol. 111, D16206, doi:10.1029/2005JD006717
- Pe´rez C., Nickovic S., Baldasano J. M., Sicard M., Rocabenbosch F. and Cachorro, V. E., (2006b) A long Saharan dust event over the western Mediterranean: Lidar, Sun photometer observations, and regional dust modeling, *Journal of geophysical research*, vol. 111, D15214, doi:10.1029/2005JD006579
- Perez N., Pey J., Querol X., Alastuey A., Lopez L.M., Viana M., (2008). Partitioning of major and trace components in PM_{10} - $PM_{2.5}$ - PM_1 at an urban site in Southern Europe, *Atmospheric Environment* 42, 1677-1691.
- Poirot R.L., Wishinski P.R., Hopke P.K., Polissar A.V., (2001). Comparative Application of Multiple Receptor Methods to Identify Aerosol Sources in Northern Vermont. *Environmental Science and Technology* 35, 4622-4636.
- Politis N.D., White H., (2004). Automatic Block-Length Selection for the Dependent Bootstrap, *Econometric reviews*, 23, No. 1 53–70.
- Polissar A.V., Hopke P.K., Paatero P., Malm W.C., Sisler J.F., (1998). Atmospheric aerosol over Alaska. 2. Elemental composition and sources, *Journal of Geophysical Research* 103, 19045-19057.
- Polissar A.V., Hopke P.K., Poirot R.L., (2001). Atmospheric Aerosol over Vermont: Chemical Composition and Sources, *Environmental Science and Technology* 35, 4604-4621.
- Puxbaum H., Gomiscek B., Kalina M., Bauer H., Salam A., Stopper S. et al. (2004). A dual site study of $PM_{2.5}$ and PM_{10} aerosol chemistry in the larger region of Vienna, Austria. *Atmospheric Environment* 38, 3959-3958.
- Querol X., Viana M., Alastuey A., Amato F., Moreno T., Castillo S., Pey J., de la Rosa J., Sanchez de la Campa A., B. Artinano B., Salvador P., Garcia Dos Santos S., Fernandez-Patier R., Moreno-Grau S., Negral L., Minguillon M.C., Monfort E., Gil J.I., Inza A., Ortega L.A., Santamaria J.M., Zabalza J., (2007). Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain, *Atmospheric Environment* 41, 7219–7231.

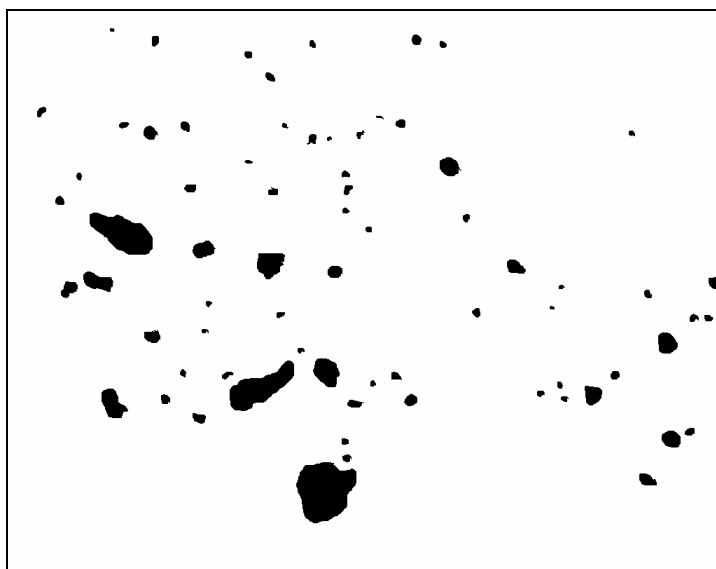
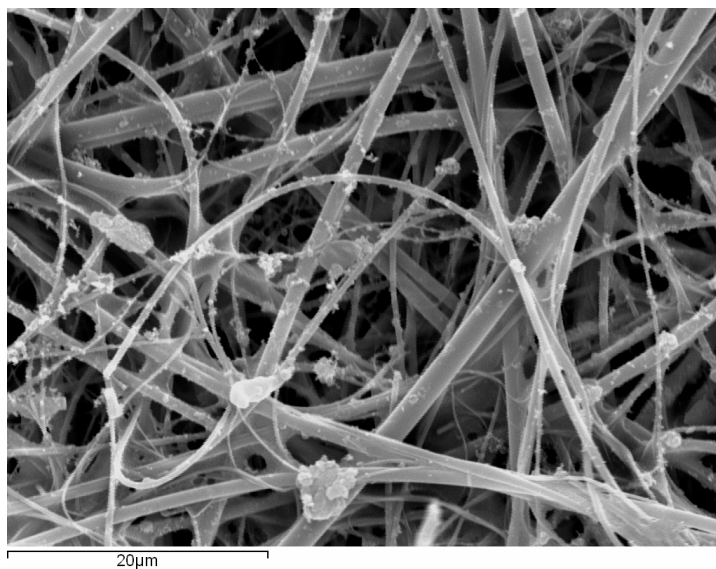
- Querol X., Alastuey A., Rodriguez S., Plana F., Ruiz C., Cots N. Guillem M., Oriol P., (2001). PM₁₀ and PM_{2.5} source apportionment in the Barcelona Metropolitan Area, Catalonia Spain, *Atmospheric Environment* 35, 6407-6419.
- Querol X, Alastuey, Moreno, T. et al., (2008). Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM₁₀ and PM_{2.5}) across Spain 1999-2005. *Atmospheric Environment* 42, 3964-3979.
- Ramadan Z., Eickhout B., Song X.-H., Buydens L.M.C., Hopke P.K., (2002). Comparison of Positive Matrix Factorization and Multilinear Engine for the source apportionment of particulate pollutants, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 66, 15-28.
- Rajšić F.S., Tasić D.M., Novaković T.V. & Tomašević N.M., (2004). First Assessment of the PM₁₀ and PM_{2.5} Particulate Level in the Ambient Air of Begrade City, *Environmental Science and Pollution Research* 11, 158-164.
- Rajšić S., Mijić Z., Tasić M., Radenković M. & Joksić J., (2008). Evaluation of the Levels and Sources of Trace Elements in Urban Particulate Matter, *Environmental Chemistry Letters* 6, 95-100.
- Rolph G.D. (2010). Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY) Website (<http://ready.arl.noaa.gov>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- Salvador P., Artinano B., Alonso DG., Querol X., Alastuey A., (2004). Identification and characterization of sources of PM₁₀ in Madrid (Spain) by statistical methods, *Atmospheric Environment* 38, 435-447.
- Salma I., Maenhaut W., Zaray G., (2002). Comparative study of elemental mass size distributions in urban atmospheric aerosol, *Aerosol Science* 33, 339-356.
- Sasano Y., Browell E. V., Ismail S., (1985). Error caused by using a constant extinction/backscattering ratio in the lidar solution, *Applied Optics* 24, 3929-3932.
- Sandroni V., Migon C., (2002). Atmospheric deposition of metallic pollutants over the Ligurian Sea: labile and residual inputs, *Chemosphere* 47, 753-764.
- Schauer J. J., Lough G. C., Shafer M. M., Christensen W. F., Arndt M. F., DeMinter J. T., et al. (2006). Characterization of metals emitted from motor vehicles. Health Effects Institute.
- Seinfeld J., Pandis S. N., (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics*, Wiley, New York
- Sekiyama T. T., Tanaka T. Y., Shimizu A., Miyoshi T., (2010). Data assimilation of CALIPSO aerosol observations, *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 39-49.
- Sharma R.K., Agrawal M., Marshall M.F., (2008). Atmospheric deposition of heavy metals (Cu, Zn, Cd and Pb) in Varanasi City, India. *Environmental Monitoring and Assessment* 142, 269-278.
- Službeni glasnik, (2006). Pravilnik o granicnim vrednostima, metodama merenja imisije, kriterijumima za uspostavljanje mernih mesta i evidenciji podataka
- Song X.-H., Polissar A.V., Hopke P.K., (2001). Sources of fine particle composition in the northeastern US, *Atmospheric Environment* 35, 5277-5286.

- Song Y., Dai W., Shao M., Liu Y., Lu S., Kuster W. & Goldan P. (2008). Comparison of receptor models for source apportionment of volatile organic compounds in Beijing, China, *Environmental Pollution* 156, 174-183.
- Schwartz J., Dochery D. W., Neas L. M., (1996). Is daily mortality associated specifically with fine particles?, *Journal of the Air and Waste Management Association* 46, 927-939.
- Sweet C. W., Weiss A., Vermette S. J., (1998). Atmospheric deposition of trace metals in three sites near the Great Lakes. *Water, Air, and Soil Pollution* 103, 423-439.
- Tasić M., Rajšić S., Novaković V., Mijić Z., (2006a). Atmospheric aerosols and their influence on air quality in urban area, *Facta Universitatis-Physics, Chemistry and Technology* 4, 83-91.
- Tasić M., Djurić-Stanojević B., Rajšić S., Mijić Z. and Novaković V., (2006). Physico-Chemical Characterization of PM₁₀ and PM_{2.5} in the Belgrade Urban Area, *Acta Chimica Slovenica* 53, 401-405.
- Tasić D.M., Rajšić F.S., Novaković T.V., Mijić R.Z. & Tomašević N.M. (2005). PM₁₀ and PM_{2.5} Mass Concentration Measurements in Belgrade Urban Area, *Physica Scripta T118*, 29-30.
- Tasić M., Rajšić S., Tomašević M., Mijić Z., Aničić M., Novaković V., Marković M.D., Marković A.D., Lazić L., Radenković M. & Joksić J., (2008). Assessment of Air Quality in an Urban Area of Belgrade, Serbia, In: *Environmental Technologies, New Developments*, Burcu Ozkaraova Gungor, E. (Ed.) page numbers (209-244), I-Tech Education and Publishing, ISBN 978-3-902613-10-3, Vienna, Austria
- Toledo V E., et al., (2008). Evaluation of levels, source and distribution of toxic elements in PM₁₀ in a suburban industrial region, Rio de Janeiro, Brazil, *Environmental Monitoring and Assessment* 139, 49-59.
- US-EPA (2002). Guidelines for the Application of SEM/EDX Analytical Techniques to Particulate Matter Samples. EPA-600/R-02-070
- Vallius M., Lanki T., Tiittanen P., Koistinen K., Ruuskanen J., Pekkanen J., (2003). Source apportionment of urban ambient PM_{2.5} in two successive measurement campaigns in Helsinki, Finland, *Atmospheric Environment* 37, 615-623.
- Vallius M, Janssen NAH et al., (2005). Sources and elemental composition of ambient PM_{2.5} in three European cities, *Science of the Total Environment* 337, 147-162.
- Vasiljević D., Belić I., Panić B., Kovačević A., Pantelić D., Jelenković B., Tasić M. (2007). Projektovanje proširivača snopa za LIDAR – LID 2, *Tehnika Vol. LXII (Elektrotehnika Vol. 56)*, 1-8.
- Vujković Cvijin P. (1984). Daljinsko određivanje koncentracije gasova u atmosferi o mogućnosti daljinskog istraživanja površine zemlje pomoću lidara (laserskog radara) sa CO₂ laserom, doktorska disertacija, Elektrotehnički fakultet, Beograd
- Voutsas D., Samara C., Kouimtzi T., Ochsenkühn K., (2002). Elemental composition of airborne particulate matter in the multi-impacted urban area of Thessaloniki, Greece, *Atmospheric Environment* 36, 4453-4462.
- Wang X., Sato S., Xing B., Tamamura S., Tao S., (2005). Source identification, size distribution and indicator screening of airborne trace metals in Kanayawa, Japan. *Journal of Aerosol Science* 36, 197-210.

- Wang Y.Q., Zhang X.Y., Draxler 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 and Software* 24, 938-939.
- Weitkamp Claus, (2005) Lidar range-resolved optical remote sensing of the atmosphere, Springer series in optical sciences, New York
- WHO - World Health Organization (2000) Air Quality Guidelines for Europe Regional Publications, European Series, No. 91.
- WHO - World Health Organization (2002). Air quality Guidelines for Europe
- WHO - World Health Organization (2003). Health aspects of air pollution with particulate matter, ozone and nitrogen dioxide. Report on a WHO Working Group, Regional Office for Europe; Bonn, Germany 13–15 January 2003. EUR/03/5042688. Available also at <http://www.euro.who.int/document/e79097.pdf>.
- WHO - World Health Organization (2006). WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulphur dioxide, Global update 2005. (April 9th, 2010)
- Wong C. S. C., Li X. D., Zhang G., Qi S. H., Peng X. Z., (2003). Atmospheric deposition of heavy metals in the Pearl River Delta, China. *Atmospheric Environment* 37, 767-776.
- Ziemacki G., Cattani G., Cusano MC., Stacchini G., Marconi A., (2003). Occurrence of metals in various size fractions of particulate matter, *Annali dell'Istituto Superiore di Sanita* 39(3), 371-379.
- Zereini F., Alt F., Messeschmidt J., Wiseman C., Feldmann I., von Bohlen A., Müller J., Liebl K, Püttmann W., (2005). Concentration and distribution of heavy metals in urban airborne particulate matter in Frankfurt am Main, Germany, *Environmental Science Technology* 39, 2983-2989.

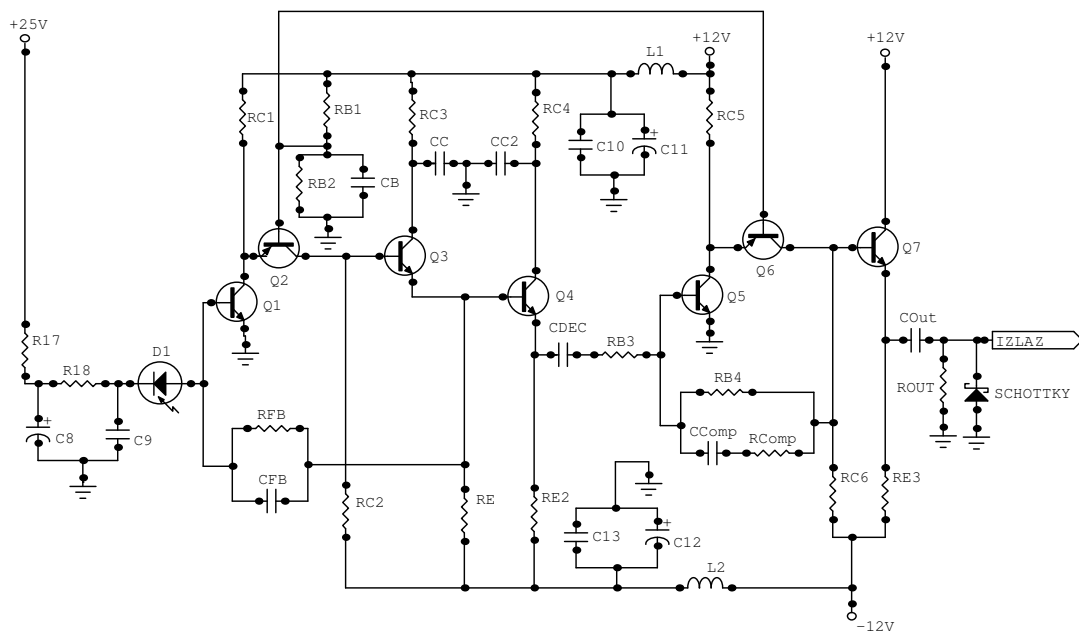
PRILOZI

PRILOG 1



Slika 1. Originalna SEM mikrofotografija i binarizovana slika izdvojenih objekata, PM_{10}
Rektorat, 2005. godina

PRILOG 2



Slika 1. Šema veze detekcionog dela