

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNIČKI FAKULTET U BORU

Milica Ž. Arsić

**MODELOVANJE PROCESA
STVARANJA PRIZEMNOG OZONA I
NJEGOVE DISTRIBUCIJE U URBANIM
SREDINAMA**

Doktorska disertacija

Bor, 2012

UNIVERSITY OF BELGRADE
TECHNICAL FACULTY IN BOR

Milica Ž. Arsić

**MODELLING THE PROCESS OF
GROUND-LEVEL OZONE FORMATION
AND ITS DISTRIBUTION IN URBAN
AREAS**

Doctoral Dissertation

Bor, 2012

Mentor:

Red.prof. dr Živan Živković, Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

Članovi komisije:

1. Van. Prof. Dr Ivan Mihajlović, Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru
2. Red. Prof. Dr Milorad Cakić, Tehnološki fakultet, Leskovac

Datum odbrane

Najveću zahvalnost za odrađenu doktorsku disertaciju dugujem mom profesoru i mentoru prof. dr Živanu Živkoviću, bez čije pomoći i zalaganja ovaj rad ne bi postojao. Takođe, veliku zahvalnost dugujem prof. dr Ivanu Mihajloviću na nesebičnoj stručnoj i tehničkoj pomoći prilikom obrade podataka u disertaciji. Želela bih još da zahvalim kolegama i svima onima koji su na bilo koji način pomogli tokom izrade disertacije i bili moja moralna podrška.

Na kraju, ali ništa manje važni i zaslužni za moj uspeh su i moji roditelji i moja porodica, kojima dugujem ogromnu zahvalnost za to što su sve vreme mog školovanja verovali u mene.

Hvala svima!

Modelovanje procesa stvaranja prizemnog ozona i njegove distribucije u urbanim sredinama

Rezime

Ova doktorska disertacija ima za cilj da pruži doprinos u formiranju matematičkih modela, koji daju mogućnost upravljanja emisijom zagađujućih materija, kao i prevenciju i kontrolu negativnih efekata industrijske proizvodnje i izduvnih gasova na životnu okolinu, pre svega na zdravlje ljudi u urbanim sredinama. Najpre su date uvodne osnove za bolje razumevanje samog problema vezanog za zagađenje vazduha koncentracijama prizemnog ozona i njegovog štetnog dejstva, da bi se kroz naredna poglavlja primenom različitih modela i metoda identifikovali faktori koji doprinose njegovom stvaranju i moguća rešenja datih ekoloških problema.

Sagledavanje problema dato je kroz primenu multivarijantnih, multikriterijumskih i nelinearnih metoda, koje su našle sve veću primenu kod rešavanja problema ekološkog menadžmenta. Korišćeni su oni modeli koji za dati skup podataka i dati predmet istraživanja daju najbolje rezultate.

Podaci su prikupljeni sa automatskih mernih stanica, koje su locirane u tri urbane sredine, karakteristične po različitim izvorima zagađenja, čime su ispitani svi faktori koji doprinose stvaranju ozona. Na osnovu prikupljenih podataka, formirana je reprezentativna baza podataka, koja je omogućila dalju analizu i sagledavanje problema. Dobijeni rezultati pokazali su da se na osnovu raspoloživog skupa podataka može utvrditi potencijalni izvor primarnih polutanata koji doprinose stvaranju ozona i izvršiti predikcija budućeg kretanja koncentracije ozona.

Ključne reči: prizemni ozon, primarni polutanti, meteorološki parametri, epizode ozona, MLRA, ANN, PROMETHEE/GAIA, PCA

Uža naučna oblast: Inženjerski menadžment

UDK: 502.3:546.214 (043.3)

Modelling the process of ground-level ozone formation and its distribution in urban areas

Summary

The aim of this PhD thesis was to give a contribution to the generation of mathematical models, which provide the ability to control the emission of pollutants, as well as to control the adverse effects of industrial production and traffic exhaust emissions to the environment, especially to the health of people who are living in urban areas. In the first part of the dissertation are given basis for a better understanding of the problems related to air pollution, ground-level ozone and its harmful effects. In the next chapters are shown various factors that contribute to ozone formation and possible solutions to environmental problems.

Different techniques, like multivariate, multicriteria and nonlinear methods, were used, in order to analyze the problem. Models which are used are those which for a given data set and given research provide the best results.

Data were collected at automatic measuring stations, which are located in three urban areas. Selected urban areas are characterized by different pollution sources, in that way all factors that can contribute to ozone formation were tested. Based on collected data, representative database was formed, which enabled further analysis. The results showed that, based on the available data set, it can be determined the source of primary pollutants, which contribute to ozone formation, and make predictions of future ozone trends.

Key words: ground-level ozone, primary pollutants, meteorological parameters, ozone episodes, MLRA, ANN, PROMETHEE/GAIA, PCA

Scientific field: Engineering management

UDK: 502.3:546.214 (043.3)

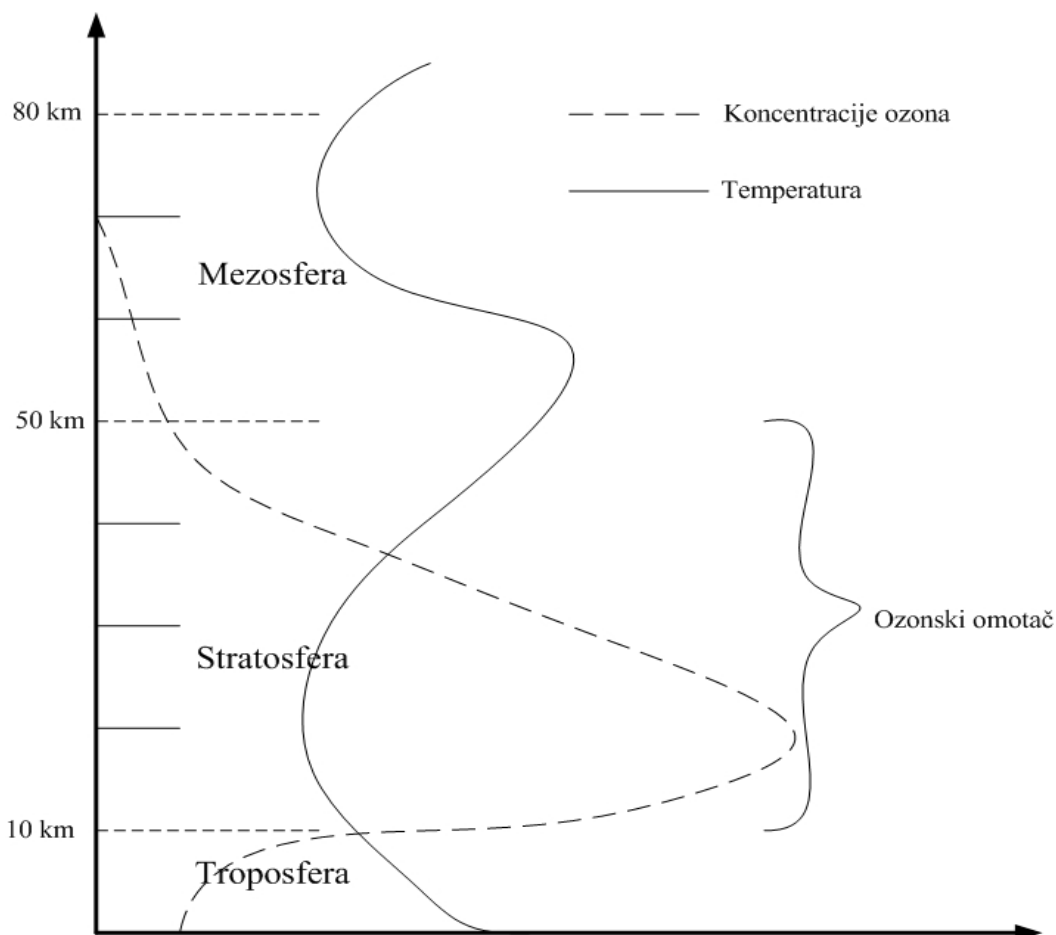
SADRŽAJ

1	UVOD	3
2	DRUGO POGLAVLJE	6
2.1	STVARANJE I ZNAČAJ PRIZEMNOG OZONA	6
2.2	ZAKONSKA REGULATIVA NIVOVA SADRŽAJA OZONA U TROPOSFERI	12
2.3	ZNAČAJ I SADRŽAJ PREDMETA ISTRAŽIVANJA.....	15
2.4	METODE ISTRAŽIVANJA.....	18
2.4.1	Metode merenja koncentracije polutanata.....	18
2.4.2	Metode za statističku obradu podataka	20
2.5	KRITIČKI OSVRT I UPOREDNA ANALIZA DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA.....	25
2.6	HIPOTEZE I OČEKIVANI NAUČNI DOPRINOS	27
3	TREĆE POGLAVLJE.....	31
3.1	ANALIZA UTICAJA METEOROLOŠKIH PARAMETARA NA PROCES STVARANJA I DISTRIBUCIJE PRIZEMNOG OZONA.....	31
4	ČETVRTO POGLAVLJE.....	46
4.1	ANALIZA UTICAJA PRIMARNIH POLUTANATA NA PROMENU KONCENTRACIJE PRIZEMNOG OZONA	46
4.2	OSETLJIVOST KONCENTRACIJE PRIZEMNOG OZONA NA PROMENU KONCENTRACIJE NOX, VOCS, CO, SO ₂ , PM ₁₀ I OCENA RANGA SENZITIVNOSTI	46
4.3	ANALIZA VIKEND EFEKTA.....	54
5	PETO POGLAVLJE	61
5.1	MODELOVANJE PROCESA STVARANJA PRIZEMNOG OZONA.....	61
6	ŠESTO POGLAVLJE.....	77
6.1.1	Rezultati analize za koncentracije ozona do 120 µg/m ³	83
6.1.2	Rezultati analize za koncentracije iznad 120 µg/m ³	85
7	DISKUSIJA REZULTATA	91

8	ZAKLJUČAK	95
9	LITERATURA.....	97
10	PUBLIKACIJE KOJE SU PROIZAŠLE KAO REZULTAT ISTRAŽIVANJA PRIKAZANIH U DISERTACIJI.....	109
	BIOGRAFIJA	110

1 UVOD

Ozon je prisutan u dva sloja u atmosferi. U višim slojevima ima ulogu štita, koji sprečava prodor ultraljubičastih zraka do površine Zemlje (Dessler, 2000), dok u prizemnim slojevima predstavlja jednog od šest najvećih zagađivača vazduha (Cheng et al., 2007). Sloj koji je bliži Zemljinoj površini je troposfera. Ovde je u vazduhu prizemni ili “loš” ozon koji je štetan za zdravlje ljudi, biljke, drveće i ostalu vegetaciju. Sastavni je deo gradskog smoga. Troposfera se širi do visine od oko 10 kilometara, gde počinje drugi sloj, stratosfera, koji se pruža od 10-50 km u visinu (Slika 1). Stratosferski ozon je “dobar” ozon koji štiti život na Zemlji od štetnog UV zračenja (Gržetić, <http://helix.chem.bg.ac.rs/~grzetic/predavanja/>).



Slika 1. Slojevi atmosfere (Gržetić, <http://helix.chem.bg.ac.rs/~grzetic/predavanja/>)

Ozon je gas bledoplave boje, troatomni oblik kiseonika i nastaje u gornjim slojevima atmosfere uz pomoć snažnog ultraljubičastog zračenja sa Sunca. Nastajanje ozona se najjednostavnije objašnjava na sledeći način: zračenje Sunca razbija molekule “normalnog” kiseonika otpuštajući na taj način slobodne atome, od kojih se neki vežu s drugim molekulima kiseonika i na taj način nastaje ozon – O₃. Čak 90 % ozona u atmosferi nastaje na opisani način u stratosferi - i to na visini između 15 i 55 kilometara iznad Zemlje. Iz tog razloga se i prostor ozona iznad Zemlje naziva ozonski omotač iako u njemu ima vrlo malo ozona i njegova najveća koncentracija se nalazi tek na visini od oko 20 – 25 km i iznosi oko 10 mg/m³ (čini samo 0.001% vazduha). Kako je ozon vrlo nestabilan molekul, Sunce ne samo da ga stvara, već ga i stalno razgrađuje stvarajući ponovo molekularni kiseonik i slobodne atome kiseonika. Najveća vrednost i važnost ozona, u gornjim slojevima atmosfere, je što upija ultraljubičasto (UV) zračenje Sunca, sprečavajući na taj način da po život opasno UV zračenje dođe do Zemlje i života na Zemlji. Upijajući većinu UV zraka sa Sunca pre nego što dođu do Zemlje, ozonski omotač štiti našu planetu od štetnih uticaja zračenja (Dessler, 2000).

Pri pomenu ozona, uglavnom se pomisli na ozon koji je prisutan u stratosferi i koji je koristan zato što formira ozonski štit koji apsorbuje deo štetnog ultravioletnog zračenja (Marković et al., 2003). Međutim, tokom poslednjih 100 godina koncentracija troposferskog ozona je značajno porasla iznad industrijskih zona, a u poslednjih 20tak godina njegove koncentracije su se više nego udvostručile (Volz and Kley, 1988; Staehelin and Smith, 1991; Rydley, 1991; Staehelin et al., 1994). Uvećane koncentracije su trenutno predmet velike zabrinutosti stručne i šire javnosti. Sadržaj ozona u prizemnim slojevima atmosfere u Zapadnoj i Centralnoj Evropi i Severnoj Americi je počeo da se meri od kraja prošlog veka (Isaksen, 1988). Poređenja rezultata tih merenja sa rezultatima koja su izvršena u poslednje vreme, pokazuju da je došlo do dvostrukog uvećanja koncentracije prizemnog ozona.

Nastanak ozona u troposferi je funkcija prostora i vremena (Đuković, 2001). S obzirom da njegova raspodela nije homogena u najnižim slojevima atmosfere, vrše se sistematska merenja koncentracije prizemnog ozona koji imaju za cilj utvrđivanje njegove

vremenske i prostorne raspodele (Marković et al., 2003). Na taj način se pronalazi put za utvrđivanje faktora koji utiču na njegovo nastajanje i mogućnosti izbegavanja posledica ugrožavanja životne sredine. Sadržaj ozona u troposferi se globalno posmatrano povećava sa visinom. Nastanak ozona, u industrijskim i urbanim područjima, je najveći u prizemnom sloju. Slično je i u tropskim područjima gde dolazi do izgaranja biomase i nastanka primarnih polutanata. Nastanak ozona u industrijskim i urbanim sredinama u Severnoj zemljinoj hemisferi u prizemnom sloju troposfere se kreće oko $5 \times 10^{28} \text{ mol.s}^{-1}$. Globalne količine ozona koje nastaju u Severnoj zemljinoj hemisferi se računaju na $2.6 \times 10^{28} \text{ mol.s}^{-1}$. Uzme li se u obzir da je brzina depozicije ozona 0.5 cm s^{-1} to će dovesti do smanjenja sadržaja ozona u troposferi za 20%. Sa druge strane azot dioksid u troposferi tokom noći prelazi u N_2O_5 i NO_3 što dovodi do usporavanja procesa fotohemijjskog nastanka ozona. Može se očekivati da neto nastanak ozona u sloju pri površini Zemlje (do 2 km visine) bude $8 \times 10^{28} \text{ mol.s}^{-1}$ (Đuković, 2001).

2 DRUGO POGLAVLJE

2.1 STVARANJE I ZNAČAJ PRIZEMNOG OZONA

Formiranje ozona u urbanim sredinama predstavlja svojevrsan fenomen s obzirom da se ne emituje direktno u atmosferu, već nastaje kao rezultat interakcije azotnih oksida, organskih isparljivih jedinjenja i meteoroloških uslova (Finlayson-Pitts, 1986; Saunders et al., 1997). Da bi moglo da se prati i predvidi kretanje ozona, mora se prvo razumeti ne samo priroda samog ozona već i uslovi koji doprinose njegovom stvaranju. Potrebno je primeniti modele koji opisuju ili objašnjavaju kompleksne veze koje postoje između koncentracije ozona i mnogih varijabli koji podstiču ili sprečavaju stvaranje ozona (Duenas et al., 2002).

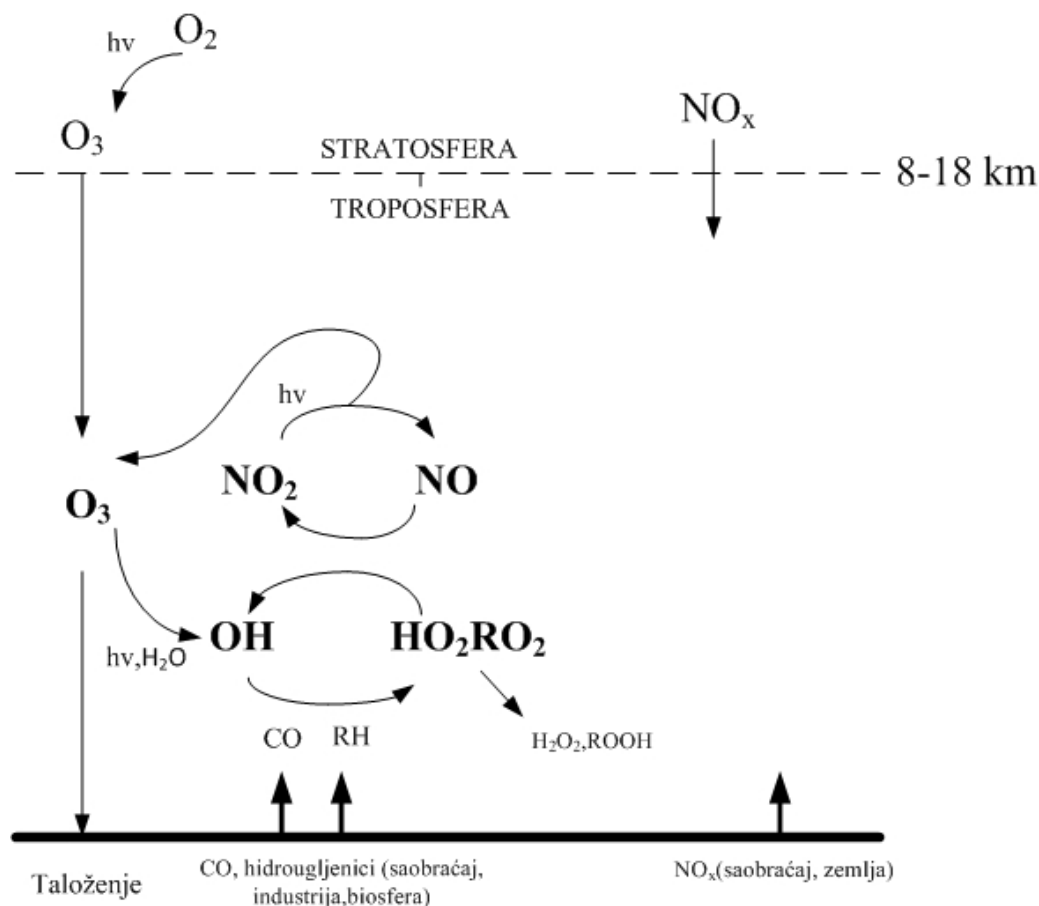
Prizemni ozon je sekundarni polutant i njegovo stvaranje uslovljavaju drugi polutanti prisutni u atmosferi, posebno prisutni azotni oksidi i isparljiva organska jedinjenja.

VOCs (Volatile Organic Compounds) su isparljiva organska jedinjenja, organske hemikalije u vazduhu koje nastaju kao rezultat ljudskih aktivnosti (caobraćaj, industrijska proizvodnja), i kao rezultat prirodnih emisija drveća i biljaka. Prirodni VOCs reprezentuju većinu svih VOCs emisija u svetu. Prirodni VOCs biva ubrzo počišćen iz niže atmosfere fotohemijom, što znači da nikad ne dospeva u stratosferu. U ovu grupu jedinjenja između ostalog spadaju benzen, toluen, ksilen.

NO_x (Nitrogen Oxide and Nitrogen Dioxide), azotni oksidi, nastaju emisijom iz vozila (katalizatora) i termoelektrana. U većem delu Evrope, NO_x je zagađivač koji kontroliše količinu prizemnog ozona.

Ozon nastaje u troposferi oksidacijom hidrougljenika i ugljen-monoksida pod uticajem hidroksilnih radikala ($\text{HO}_x \equiv \text{OH} + \text{H} + \text{peroxy radikali}$) i radikala azotnih oksida ($\text{NO}_x \equiv \text{NO} + \text{NO}_2$) kao katalizatora. U zagađenim regionima, u kojima su prisutne velike koncentracije NO_x i hidrougljenika, visoke koncentracije ozona predstavljaju veliki problem zagađenja vazduha (Jacobs, 2000). Slika 2 predstavlja šematski prikaz hemijskih procesa u kojima učestvuje ozon, uz naglasak na međupovezanost između O₃, HO_x i NO_x.

Predstavljen je transport ozona iz stratosfere u troposferu, njegovo uklanjanje taloženjem i stvaranje putem hemijskih reakcija koje se odigravaju u atmosferi (Fishman et al., 1979; Logan et al., 1981; Guicherit, 1995; Mueller and Brasseur, 1995).



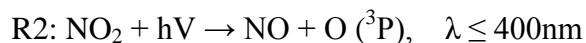
Slika 2. Šematski prikaz hemijskih procesa prilikom nastajanja prizemnog ozona (Jacobs, 2000)

Proces se može opisati na sledeći način, NO_x se ispušta tokom saobraćajnih aktivnosti:

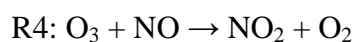
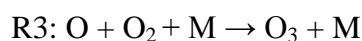


Molekul azot dioksida je odličan apsorber ultravioletne sunčeve radijacije koja prodire ka Zemljinoj površini. ApSORCIJA ultravioletnog zračenja od strane azot-dioksida dovodi do njegovog razlaganja na azot monoksid (NO) i atomski kiseonik, koji u prisustvu

molekularnog kiseonika reaguje sa njim formirajući ozon (Chameides and Walker, 1973; Crutzen, 1973; Đuković, 2001).



Reakcija R2 pokazuje da je energija ultravioletnog zračenja dovoljna za razbijanje veze u molekulu azot dioksida, pri čemu nastaju azot monoksid i atomski kiseonik. Atomski kiseonik, koji tom prilikom nastaje je vrlo reaktivan i odmah reaguje sa molekulskim kiseonikom, pri čemu nastaje ozon. Ovako nastali ozon, kao vrlo nestabilni molekul sa visokom energijom, ukoliko u blizini nema drugih molekula ponovo reaguje sa azot monoksidom, dajući kiseonik i azot dioksid, čime se krug zatvara (Đuković, 2001).



$$[\text{O}_3] \text{ fotostacionarno stanje} = (k_2/k_3) * [\text{NO}_2]/[\text{NO}]$$

Reakcija R3 se odvija u dve faze. Atom kiseonika reaguje sa molekulom kiseonika, pri čemu nastaje energetski bogat molekul ozona. Ukoliko ne dođe do prihvatanja viška energije koju ima molekul ozona, od strane nekog drugog molekula, on se vrlo brzo razdvaja na molekul i atom kiseonika. Ukoliko dođe do spajanja sa nekim drugim molekulom, dolazi do prenosa energije, pri čemu nastaje vrlo stabilan molekul ozona.

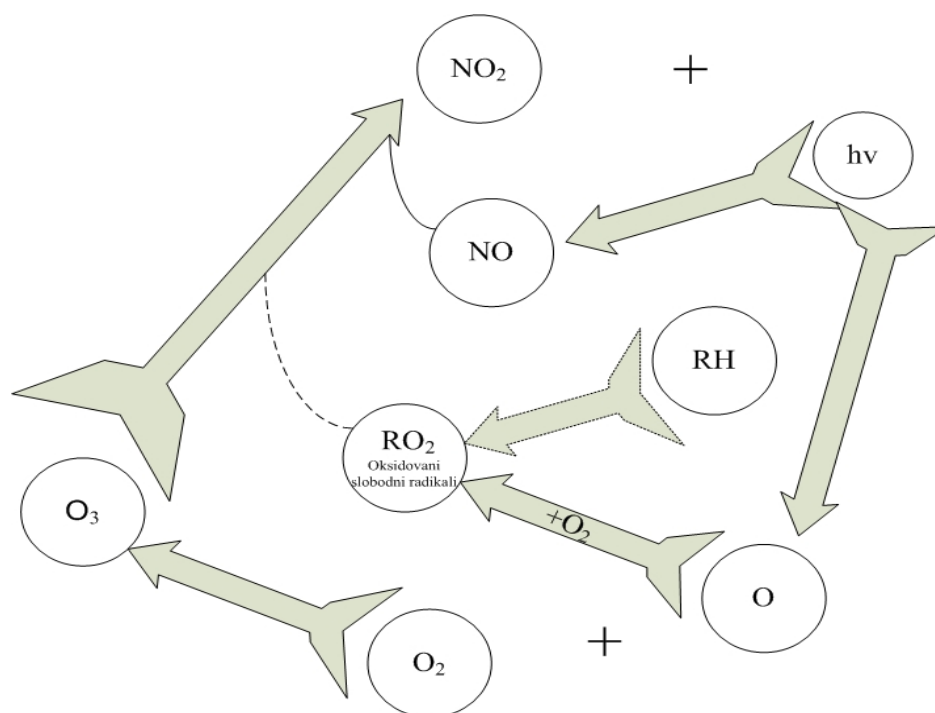
S obzirom da je reakcija R2 veoma efikasna, smatra se da je stabilnost azot dioksida, uz delovanje sunčeve radijacije u atmosferi, svega nekoliko minuta. Reakcije R3 i R4 su takođe veoma brze, što dovodi do ponovnog stvaranja azot dioksida, što dalje doprinosi koncentracionalnoj ravnoteži između molekula azot dioksida i azot monoksida u atmosferi.

Reakcija R4 je 100 puta brža od reakcije R2, te tako odnos k_2/k_3 je 1:100. Ako se pretpostavi da se ravnoteža u atmosferi može uspostaviti za koncentracije ozona koje su opasne za ljudsko zdravlje, na primer od $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$, odnos NO_2 prema NO bio bi 10:1, jer je reakcija R4 mnogo brža od reakcije R2 i ubrzano stvara NO_2 . Nasuprot tome, urbane

emisije vrednosti za NO_x imaju odnos NO_2 prema NO 1:10, a odgovarajuća koncentracija ozona u tom slučaju bi bila $2\mu\text{g}/\text{m}^3$

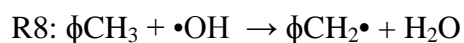
Prikazani procesi koji se odvijaju u fotolitičkom ciklusu, pokazuju da ukoliko ne bi bilo dodatnih procesa, veći deo nastalog ozona bi se razgradio na molekularni i atomski ozon koji bi zatim reagovao sa azot monoksidom, formirajući azot dioksid. To bi značilo da bi međusobna reakcija između ozona i azot monoksida bila uravnotežena, pri čemu iz ciklusa ne bi izlazio ozon kao stabilan molekul.

Međutim, utvrđeno je da ugljovodonicima, posebno nezasićeni učestvuju u fotolitičkom procesu, dovodeći do stvaranja azot dioksida i ozona. Proces teče na sledeći način: atom kiseonika nastao razlaganjem azot dioksida reaguje sa ugljovodonicima dajući oksidovana jedinjenja i slobodne radikale. Oni dalje reaguju sa azot monoksidom dajući azot dioksid (Slika 3). Iz tog razloga ne dolazi do reakcije između azot monoksida i ozona, te stoga oni izlaze iz toga ciklusa kao stabilni molekuli.

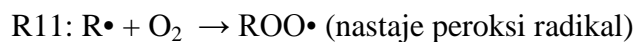
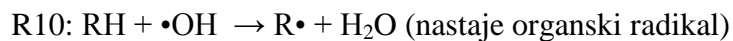


Slika 3. Šematski prikaz fotohemijskog ciklusa uz učešće ugljovodonika (Đuković, 2001)

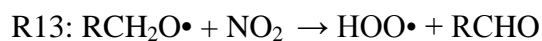
Reakcije R2 i R4 same po sebi, u odsustvu CO ili neke organske komponente, ne proizvode O₃, s obzirom da ove reakcije samo kruže stvarajući O₃ i NO_x. U prisustvu CO i organske komponente, uključene su sledeće reakcije:



U procesu stvaranja ozona u troposferi, stvaranje organskih peroksida i radikala je vrlo važno. Pod dejstvom UV zračenja postaju radikali:

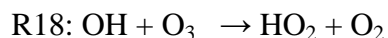
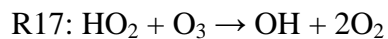
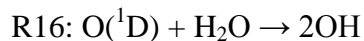
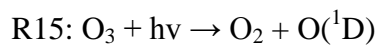


NO dalje reaguje sa peroksi radikalima



Za reakciju R12 nije potrebno zračenje, ali za nastanak reaktanata jeste. Tokom sunčanih dana NO će pre da reaguje sa peroksi radikalima, nego sa ozonom. Međutim, tokom noći NO reaguje sa ozonom.

Proces uništavanja ozona u troposferi može se opisati kroz sledeće reakcije (Guicherit and Roemer, 2000):



Iz svih prethodnih reakcija može se zaključiti da proces nastajanja ozona u troposferi zavisi pre svega od vrednosti koncentracija NO_x u troposferi. U nekim delovima troposfere koncentracije NO_x su toliko niske da procesi uništavanja ozona prevazilaze procese nastajanja ozona.

Kada je prisutan u povišenim količinama prizemni ozon može biti vrlo štetan po okolinu i ljudsko zdravlje. Da bi se ostvarili standardi kvaliteta vazduha, uvedeni su propisi koji ograničavaju emisiju primarnih polutanata, da njihove maksimalne koncentracije ne pređu dozvoljene granične vrednosti (Maynard, 1984; EPA, 1999). S obzirom na negativan efekat koji povišena koncentracija može imati, Evropska Unija je dala ograničenje da srednja 8-časovna koncentracija ozona može iznositi maksimalno $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i dozvoljena su u proseku 25 prekoračenja vrednosti za period od tri godine (Directive/2008/50/EC). Da bi se dostigle propisane vrednosti, velika pažnja je posvećena razvijanju matematičkih i kompjuterskih modela za regulaciju aerozagađenja.

Ipak, iako je veoma štetan, prisustvo ozona u određenim količinama u troposferi je ipak važno, s obzirom da ozon ima tri značajne uloge (Đuković, 2001):

- „Ozon ima ključnu ulogu u kontroli hemijskih procesa koji se odvijaju u troposferi. Ozon, zajedno sa hidrosilnom grupom, oksiduje jedinjenja koja se prirodno ili antropogeno emituju u atmosferu, do hemijski inertnih jedinjenja (npr. CO u CO_2 , NO u NO_2) koja se eliminišu iz atmosfere. To je osnovni mehanizam čišćenja troposfere u kojoj ozon ima važnu kontrolnu ulogu. Osnovni mehanizam oksidacije ide preko fotolitičkog cepanja molekula ozona u toku dnevnog perioda.

Pri tome nastaje atomski kiseonik O (¹D) koji je veoma reaktivan. U sudaru sa molekulima vode dovodi do nastanka hidroksilne grupe $O(1D) + H_2O \rightarrow 2OH$

- „Hidroksilna grupa je efikasan oksidant za mnoge komponente u atmosferi“.
- „Troposferski ozon igra značajnu ulogu u regulisanju globalnog toplotnog bilansa sistema zemljina površina-atmosfera, a time utiče na lokalne i globalne klimatske uslove na Zemlji. Osim direktnog uticaja kao gasa „staklene bašte“ („greenhouse“ gas), ozon utiče i na ostale „greenhouse“ gasove u troposferi“.

Rezultat uvećanja koncentracije ozona u troposferi u novije vreme nije samo centralni problem zagađivanja vazduha u jednoj zemlji, već on izaziva i seriju zdravstvenih posledica kod ljudi i ekonomske troškove za društvo (Geng et al., 2008), zbog toga je smanjenje emisije primarnih polutanata i poštovanje standarda jedan od preduslova za smanjenje koncentracije ozona u prizemnom slojevima.

2.2 ZAKONSKA REGULATIVA NIVOVA SADRŽAJA OZONA U TROPOSFERI

Napori i zakonske procedure za kontrolu koncentracije prizemnog ozona u SAD počeli su 1970.godine dodatkom u Zakonu za čistiji vazduh (Clean Act Air-CAA). EPA je uvela standarde kvaliteta za koncentraciju O₃, sa ograničenjem da maksimalna 1-časovna vrednost ne prelazi 160 µg/m³, što je 1979. preinačeno na 240 µg/m³ (EPA, US, 2004a). Na osnovu naučnih činjenica o štetnim efektima koje O₃ ima na ljudsko zdravlje, 1997.godine EPA je izvršila reviziju standarda vezanih za O₃ zahtevajući da srednja 3-godišnja vrednost, od četiri najviše srednje 8-časovne koncentracije u toku godine, ne pređe 160 µg/m³ (EPA, US, 2004a; NRC, 2004). Na osnovu CAA, savezne države koje nisu u stanju da ispune postavljene standarde dužne su da to navedu u Saveznom planu implementacije (State Implementaion Plan-SIP), kao i način na koji će u budućnosti poštovati standarde. Ako se država pridržava standarda nikakva dodatna inicijativa za redukciju koncentracije O₃ ne postoji. Ozon se u prizemnom sloju zadržava u proseku 2 dana u toku leta (Fiore et al., 2002), tako da se lako može prenositi i preko državnih granica. Na taj način međugranični transport ozona još više otežava državama da se pridržavaju standarda jednostavnom redukcijom emisije polutanata.

U Evropi, uvećani nivo fotohemijskog smoga je već decenijama unazad poznat kao veliki problem zagađenja vazduha. Prva EU Direktiva koja se tiče prizemnog ozona (Council Directive 92/72/EEC) doneta je 1992.godine, sa ciljem da se izvrši ocena problema vezanog za količinu smoga tokom letnjeg perioda i sa posebnom obavezom praćenja i podnošenja izveštaja Evropskoj Komisiji o promenama u koncentraciji prizemnog ozona, od strane zemalja članica. Tom Direktivom prihvaćene su i granične vrednosti koncentracije ozona za zaštitu ljudi i vegetacije, koje je u to vreme postavila Svetska zdravstvena organizacija. Od trenutka kada je usvojena Direktiva prijavljena su prekoračenja graničnih vrednosti koncentracije ozona širom EU i procenjeno je da je više od 330 miliona ljudi izloženo štetnim efektima prizemnog ozona. Zabeležena prekoračenja i sve veći dokazi o tome da prizemni ozon ne predstavlja samo lokalni već prekogranični problem, jer se preko vazduha širi i do nekoliko stotina kilometara (Borell et al., 1997), doprineli su tome da Unija osmisli strategiju za smanjenje koncentracije prizemnog ozona. Za razliku od SAD gde su standardi vezani za ozon predstavljali ciljeve povezane sa smanjenom emisijom primarnih polutanata, granične vrednosti određene u Direktivi EU 92/72 služili su više kao pokazatelji za monitoring i ocenu kvaliteta vazduha. Tek nakon što je usvojen nacrt Direktive o kvalitetu vazduha 1996.godine, započet je rad na ćerki Direktivi koja bi se odnosila isključivo na prizemni ozon. Revizija Direktive iz 1992., imala je za cilj da na mnogo racionalniji način izvrši pritisak na zemlje članice i industriju o neophodnosti smanjenja emisije primarnih polutanata. Nakon toga usledila je Direktiva iz 2002.godine, a trenutno važeća Direktiva o kvalitetu vazduha, usvojena je 2008.godine i prema ovoj direktivi srednja 8-časovna koncentracija ozona može iznositi maksimalno $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i dozvoljena su u proseku 25 prekoračenja ove vrednosti za period od tri godine. Direktivom je predviđeno da se ovi standardi ispune do 01.01.2010.godine (Tabela 1), a dugoročni ciljevi, po pitanju zaštite zdravlja ljudi i vegetacije od štetnosti ozona, su postavili još rigoroznije zahteve (Tabela 2). Međutim, zbog izuzetne štetnosti koju povišene koncentracije ozona imaju na ljudsko zdravlje ova granična vrednost je smanjena na $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Tabela 1. Propisane vrednosti koncentracije prizemnog ozona za zaštitu zdravlja ljudi i zaštitu vegetacije (EC Directive, Council Directive, 2008/50/EC)

Cilj	Prosečan period	Ciljna vrednost	Period do kad bi trebalo dostići ciljnu vrednost
Zaštita zdravlja ljudi	Maksimalna srednja 8-časovna koncentracija	120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ i dozvoljena su proseku 25 prekoračenja ove vrednosti za period od tri godine	1.1.2010.
Zaštita vegetacije	Maj do jul	AOT40 (izračunato na osnovu jednočasovnih vrednosti), 18000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ -prosečno za period od 5 godina	1.1.2010.

Tabela 2. Dugoročni ciljevi vezani za dozvoljene koncentracije ozona (EC Directive, Council Directive, 2008/50/EC)

Cilj	Prosečan period	Ciljna vrednost	Period do kad bi trebalo dostići ciljnu vrednost
Zaštita zdravlja ljudi	Maksimalna srednja 8-časovna koncentracija tokom kalendarske godine	120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	nije definisan
Zaštita vegetacije	Maj do jul	AOT40 (izračunato na osnovu jednočasovnih vrednosti), 6000 $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{-h}$	nije definisan

Uprkos dokazanoj činjenici o štetnosti koje povećene koncentracije ozona imaju na sav živi svet, beleži se trend njegovog uvećanja u EU, SAD i drugim delovima sveta (Jaffa, 2003; Derwent, 2007; Geng, et al, 2008). Svetska zdravstvena organizacija (WHO, 2008) naglašava rizik koji povišene koncentracije ozona imaju na zdravlje ljudi i vegetaciju. Ozon štetno utiče na respiratorne organe i kao rezultat toga beleži se porast mortaliteta u oblastima sa povećanim koncentracijama ozona (Bates, 2005; Filleul, 2006; Zanobetti and Schwartz, 2008). Kao primer, tokom Avgusta 2003, kada su u zapadnim zemljama

zabeležene 15-dnevne visoke temperature i neobično visoke koncentracije ozona, oko 15,000 više osoba je umrlo u tom periodu u Francuskoj (Vautard et al., 2005). Istraživanja koja su sprovedena u 23 evropska grada pokazala su da kad se koncentracija ozona uveća za 50 - 60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (prosečna vrednost za 1 h), dnevna stopa mortaliteta raste linearno (Gryparis, 2006). Slične studije sprovedene su i u SAD u 98 gradova i pokazale su da koncentracije do 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nemaju značajan efekat na mortalitet, a da se sa koncentracijama od 70-80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pa naviše smrtnost se povećava linearno (Bell, et al, 2006).

Do pre par godina, podaci o kvalitetu vazduha za zemlje u tranziciji bili su veoma ograničeni. S obzirom da Srbija spada u tu grupu zemalja, situacija vezana za monitoring vazduha je veoma kompleksna. Pre tranzicije (tj.pre 2000.godine), velike proizvodne firme su imale svoje fabrike u Srbiji. Ipak, u to vreme ekološki monitoring nije bio uspostavljen na sistemskom nivou za bilo koju od tih fabrika. Briga o ekologiji u Srbiji je počela tek tokom procesa tranzicije. Nakon 2000. godine, srpska vlada odlučila je da prilagodi nacionalne propise vezane za ekologiju sa regulativom EU i Svetske zdravstvene organizacije. Donošenjem Zakona o zaštiti vazduha ("Sl. gl. RS" br.36/09), Republika Srbija je prihvatila evropske standarde o kvalitetu vazduha. Sva EU regulativa sažeta u Direktivi 2008/50, (DIRECTIVE 2008/50/EC on ambient air quality and cleaner air for Europe), koja tretira problematiku kvaliteta vazduha, preuzeta je i transponovana u domaće propise. Time su stvorene formalne nacionalne obaveze za harmonizaciju domaće i EU prakse. Pojedini segmenti široke problematike obuhvaćene Zakonom o zaštiti vazduha detaljno su regulisani podzakonskim aktima kao što su: Uredba o uslovima za monitoring i zahtevima kvaliteta vazduha ("Sl. gl. RS" br.11/10 i 75/10), Uredba o utvrđivanju programa kontrole kvaliteta vazduha u državnoj mreži ("Sl. gl. RS" br. 58/11), Uredba o utvrđivanju zona i aglomeracija ("Sl. gl. RS" br. 58/11).

2.3 ZNAČAJ I SADRŽAJ PREDMETA ISTRAŽIVANJA

Problem zagađenja vazduha u urbanim sredinama postoji već decenijama, ali se stav prema njemu menjao (Fenger, 2009). Do nekog određenog stepena smatrao se simbolom prosperiteta i razvoja, tako su i svi pokušaji da se taj problem reši ostali bez rezultata. Zagađenje vazduha prouzrokovano ljudkim faktorom primećeno je još u 19.veku, ali do

70tih godina XX veka postojalo je generalno političko mišljenje da zagađenje predstavlja lokalni problem i da se dim preko visokih dimnjaka može raširiti i na taj način sprečiti lokalno zagađenje. Nažalost, to je bilo kratkotrajno rešenje, s obzirom da na taj način zagađenje ne nestaje, već se samo pomera na neko drugo mesto.

Međutim, od tog vremena svet se drastično promenio: svetska populacija se više nego udvostručila, broj ljudi koji žive u gradovima se uvećao četiri puta, a potrošnja energije na globalnom nivou čak za pet puta. Iako se procenat zagađenja vazduha emisijom sumpor dioksida i čađi iz toplana i elektrana smanjio, problem zagađenja u urbanim sredinama je ostao i to pretežno azotnim oksidima, isparljivim organskim jedinjenjima i fotohemijskim oksidansima, koji su povezani sa povećanom frekvencijom saobraćaja.

U industrijski razvijenim zemljama kvalitet vazduha u urbanim sredinama se u mnogome poboljšao u poslednjih 50 godina, čak i pored uvećanog saobraćaja. Takođe je i problem zagađenja vazduha preko transporta vazduha, na putu da bude rešen. Međutim, sa druge strane, u industrijski nedovoljno razvijenim zemljama, ekonomski razvoj i dalje ima prednost u odnosu na ekologiju (McGranahan and Murray, 2003). U Latinskoj Americi, Aziji, Africi, ali i u nekim zemljama Evrope, veći deo stanovništva se seli iz sela u gradove, a problem se dodatno uvećava jer se veći deo industrije premešta iz zemalja sa striktnim propisima po pitanju ekologije u liberalnije zemlje po pitanju ekoloških propisa (Fenger, 2009).

Sam predmet ovog istraživanja se zasniva na analizi ekoloških parametara u urbanim sredinama, sa akcentom na koncentracije prizemnog ozona i na značaj njegovog smanjenja. Prizemni ozon se u Srbiji meri na 15 automatskih mernih stanica, koje su u sastavu sistema za monitoring kvaliteta vazduha Republike Srbije, dok samo na teritoriji grada Beograda postoji 6 automatskih mernih stanica, na kojima se između ostalog meri i sadržaj prizemnog ozona (slika 4). Kao lokacije za istraživanje izabrane su sledeće urbane sredine: Beograd, Zrenjanin i Bor. Postoje bitni razlozi zašto su baš ovi gradovi izabrani kao predmet istraživanja. Beograd kao glavni grad, najprometnija i najgušće naseljena urbana sredina u Srbiji, Zrenjanin kao netipična industrijska sredina i centar najplodnije regije u Srbiji i Bor

kao tipično industrijska sredina u kojoj posluje jedna od najstarijih i najvećih Topionica bakra u Evropi.



Slika 4. Lokacije sa mernim stanicama u Srbiji na kojima se meri prizemni ozon

Napomenuto je već da su glavni izvori zagađenja u urbanim sredinama antropogenog porekla i to su najčešće industrijska postrojenja i saobraćaj. S obzirom da u nekim urbanim sredinama, kao što su u ovom slučaju Beograd i Zrenjanin, ne postoji tipično industrijska

oblast u bližem okruženju, u takvim sredinama zagađenje potiče od drugih izvora, pre svega od saobraćaja. U manje razvijenim zemljama Evrope (u koje spada i Republika Srbija) evidentan je proces migracije stanovništva iz ruralnih u urbane sredine, što kao posledicu donosi povećanje emisije štetnih gasova, pre svega kroz povećanje frekvencije saobraćaja, a još jedna otežavajuća okolnost je i činjenica da su to uglavnom dotrajala vozila koja koriste mahom motore sa unutrašnjim sagorevanjem. Broj vozila koji koriste Euro 4 motore je vrlo mali u Istočnoj i Jugoslovenskoj Evropi (Baldasano et al., 2003), iako postoji zakonska regulativa za uvođenje, ona se nažalost ne primenjuje. Ipak frekvencija saobraćaja je svake godine sve veća, tako da je samo na teritoriji Beograda, prema izveštaju Ministarstva unutrašnjih poslova Republike Srbije u 2009.godini, registrovano 568 200 vozila (MIRS, 2009). Sa druge strane, postoje urbane sredine u kojima je industrija najveći zagađivač vazduha, kakav je slučaj u Boru. Naime, jedna od najvećih topionica bakra u Evropi, sa aspekta količine štetnih gasova koji se ispuštaju i zagađuju životnu sredinu, već više od 100 godina radi u Boru. Razlozi za postojanje velike opasnosti od strane ove topionice leže u zastareloj tehnologiji sa kojom topionica radi, kao i u kvalitetu koncentrata koji u njoj prerađuju. Iz tog razloga, uspostavljanjem matematičkog modela definišće se korelaciona zavisnost između ulaznih (koncentracije primarnih polutanata) i izlaznih parametara (koncentracija O₃) procesa stvaranja prizemnog ozona. Na taj način biće utvrđeni faktori koji doprinose stvaranju ozona, a samim tim i glavni izvori zagađenja.

2.4 METODE ISTRAŽIVANJA

2.4.1 Metode merenja koncentracije polutanata

U državnom sistemu za monitoring kvaliteta vazduha, koji je u nadležnosti Agencije za zaštitu životne sredine, metode koje se primenjuju za merenja koncentracija sumpor dioksida, azot monoksida i azot dioksida, ugljen monoksida i prizemnog ozona su u skladu sa Uredbom o uslovima za monitoring i zahtevima kvaliteta vazduha i definisane su kao referentne metode dok metoda za merenje suspendovanih čestica PM₁₀ nije definisana ovom Uredbom (SEPA, 2011).

Sumpor dioksid

Merenje koncentracija sumpor dioksida vrši se gas analizatorom SO₂ TELEDYNE API Model 100E. Metoda merenja koju ovi instrumenti koriste je referentna metoda, ultraljubičasta fluorescencija (opisana u standardu SRPS EN 14212).

Azot monoksid i azot dioksid

Merenje koncentracija azot monoksida i azot dioksida vrši se gas analizatorom NO/NO₂/NO_x TELEDYNE API Model 200A. Metoda merenja koju ovi instrumenti koriste je referentna, hemiluminiscentna metoda (opisana u standardu SRPS EN 14211).

Ugljen monoksid

Merenje koncentracija ugljen monoksida vrši se gas analizatorom CO TELEDYNE API Model 300A. Metoda merenja koju ovi instrumenti koriste je referentna, nedisperzivna infracrvena spektroskopija (opisana u standardu SRPS EN 14626).

Ozon

Merenje koncentracija prizemnog ozona vrši se gas analizatorom O₃ TELEDYNE API Model 400A. Metoda merenja koju ovi instrumenti koriste je referentna, ultraljubičasta fotometrija (opisana u standardu SRPS EN 14625).

Benzen

Merenje koncentracija benzena vrši se instrumentima Syntech Spectras GC955 serije 400/600 i 800 singl/dupli. Metoda merenja koju ovi instrumenti koriste je referentna, sa automatskim uzorkovanjem, pumpom i gasnom hromatografijom na licu mesta (opisana u standardu SRPS EN 14662-3).

Suspendovane čestice PM₁₀

Određivanje koncentracija PM₁₀ vrši se kontinualno uređajima GRIMM EDM 180 Aerosol Spectrometer. Princip rada uređaja je detektovanje svetlosti rasejane na česticama prisutnim u ambijentalnom vazduhu. Metoda nije referentna ali je potvrđena njena

ekvivalentnost sa EN 12341 za PM10. Nacionalni test ekvivalencije je započet na jednom mernom mestu, kao pilot projekat. Paralelna merenja tokom sedmomesečnog perioda dala su zadovoljavajuće rezultate.

Koncentracije svih polutanata se mere na automatskim mernim stanicama i podaci su dostupni u realnom vremenu na sajtu Agencije za zaštitu životne sredine (www.sepa.gov.rs). U svakom trenutku mogu se videti podaci za poslednjih 24 časa, 3 dana, 7 dana i mesec dana, a na lični zahtev pojedinac može dobiti i mesečni izveštaj kvaliteta vazduha za određeno merno mesto. Na osnovu mesečnih izveštaja formira se godišnji izveštaj koji je javno dostupan na sajtu Agencije. Podaci se takođe šalju Evropskoj agenciji za zaštitu životne sredine (EEA), s obzirom da Srbija pripada evropskom sistemu za monitoring.

Na osnovu dobijenih podataka može videti da li su se koncentracije polutanata u određenom periodu kretale u okviru propisanih vrednosti ili je bilo odstupanja i prekoračenja dozvoljenih graničnih vrednosti. Ukoliko je došlo do prekoračenja, potrebno je reagovati i smanjiti emisiju primarnih polutanata, s obzirom da oni utiču i na formiranje sekundarnih polutanata u ambijentalnom vazduhu. Na osnovu ranijih i trenutno zabeleženih koncentracija polutanata moguće je pomoću metoda statističke analize izvršiti predikciju budućih koncentracija i iz toga razloga izvršiti njihovo modelovanje u cilju izbegavanja ponavljanja epizoda visokih koncentracija polutanata.

2.4.2 Metode za statističku obradu podataka

Poslednjih godina pojavila se obimna literatura o metodama koje se mogu primeniti prilikom predviđanja i praćenja promene koncentracije ozona. U literaturi se, posebno u poslednjoj deceniji, vrlo često sreću podaci o statističkom modelovanju procesa stvaranja prizemnog ozona korišćenjem različitih metoda, kao što su regresioni modeli, neuronske mreže, faktorska i klaster analiza, koje predstavljaju standardizovane i veoma moćne statističke alate u rešavanju problema ekološkog menadžmenta.

2.4.2.1 Višetraka linearna regresija (MLRA)

Da bi se predvidele buduće koncentracije ozona potrebno je razviti model koji opisuje i objašnjava kompleksnu vezu koja postoji između prizemnog ozona i velikog broja varijabli koje doprinose njegovom stvaranju ili uništavanju. Višestruka linearna regresija (MLRA) je najčešće korišćen metod za određivanje linearnog input-output modela za dati set podataka. Multilinearna regresija omogućava definisanje jednostavne jednačine (1) koja se može koristiti za bolje razumevanje procesa stvaranja ozona.

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \varepsilon \quad (1)$$

U prethodnoj jednačini b_i predstavlja koeficijent regresije, X_i su nezavisne varijable i ε je stohastička greška povezana sa regresijom. Ovaj metod je jedan od najčešće korišćenih metoda za predviđanje budućih koncentracija prizemnog ozona (ili bilo koje druge zavisne varijable) u zavisnosti od koncentracije drugih polutanata i meteoroloških parametara, koji predstavljaju nezavisne varijable ili prediktore. Međutim, mehanizam nastajanja ili uništavanja prizemnog ozona je nelinearan, tako da ovi modeli ne mogu da objasne nelinearne veze koje postoje među varijablama (Thompson et al., 2001; Heo and Kim, 2004). Numerički modeli stoga moraju da razumeju prirodu ozona, kao i da predvide buduće koncentracije u odnosu na trenutne, predložene ili moguće emisije primarnih polutanata. Nijedan dosadašnji model nije pogodan za predviđanje procesa formiranja ozona na svim nivoima (lokalni, regionalni, globalni) ili kroz detaljan prikaz hemijskih i meteoroloških procesa. Zbog toga su potrebni različiti, ali povezani modeli.

2.4.2.2 Veštačke neuronske mreže

Stvaranje ozona u prizemnim slojevima atmosfere je kompleksan i nelinearan proces. Iz tog razloga su Veštačke neuronske mreže vrlo prikladan metod za modelovanje ovog procesa s obzirom da dozvoljavaju nelinearne veze među varijablama. Veštačke neuronske mreže (ANNs) predstavljaju vrstu alata koja može omogućiti istraživanje velikih sistema na načine koji prethodno nisu bili mogući. Primena ovih metoda je doživela eksplozivni rast u poslednjoj deceniji i još uvek se razvijaju (Abdul-Wahab and Al-Alawi, 2002).

ANNs arhitektura uključuje definisanje broja slojeva, broja neurona u svakom sloju i šemu međupovezanosti neurona. Koliko će slojeva biti kontrolni algoritam za treniranje. Neki algoritmi zahtevaju samo jedan, dok drugi minimalno tri sloja. Generalno, neuronska mreža sadrži jedan ulazni sloj (input layer), jedan ili više skrivenih slojeva (hidden layer), i jedan izlazni sloj (output layer). Svaki sloj sadrži jedan ili više neurona. Ulazni neuron prima informacije iz okruženja, neuroni u skrivenom sloju primaju informacije od svih neurona iz prethodnog sloja i spoljašnji neuroni vraćaju informacije nazad u okruženje. Neuroni su međusobno povezani i te veze su kvantifikovane težinskim koeficijentima. Stanley (1990) je naveo da način na koji su neuroni povezani ima veliki uticaj na performanse i efektivnost mreže. Broj čvorova i u ANNs ulaznom sloju je jednak broju inputa procesa, dok je broj izlaznih čvorova k jednak broju output procesa. Međutim, broj skrivenih čvorova j je podesiva parametarska veličina, određena pitanjima kao što su željena približnost i generalizacija sposobnosti mrežnog modela. Svaki od neurona koji čini slojeve sadrži dva dela. Prvi deo sumira težine inputa u količinu I ; drugi deo je filter koji se obično naziva aktivaciona funkcija $F(I)$. Najčešće korišćena aktivaciona funkcija je logistička funkcija, jedna od sigmoidnih funkcija (Mihajlović et al., 2010).

Upotreba veštačkih neuronskih mreža se već pokazala kao korisna prilikom predikcije kretanja koncentracija sumpor dioksida i benzopirena (Abdul-Wahab and Al-Alawi, 2002). Kao što je već rečeno, proces stvaranja ozona u donjim slojevima atmosfere je nelinearan, stoga su veštačke neuronske mreže veoma prigodan metod za modelovanje ovog procesa s obzirom da dozvoljavaju nelinearne veze među varijablama. Primenom veštačkih neuronskih mreža moguće je objasniti sve nelinearnosti koje postoje između ozona i drugih varijabli, a koje tradicionalne statističke tehnike (npr. regresioni modeli) mogu da prevede (Comrie, 1997).

2.4.2.3 Višekriterijumsko rangiranje

PROMETHEE metoda je jedna od najmlađih višekriterijumskih metoda, razvijena od strane Bransa (1982), a zatim i dopunjena 1985. (Vincke and Brans, 1985). PROMETHEE je takozvani „outranking“ metod koji omogućava rangiranje alternativa na osnovu zadatih kriterijuma, koji su često suprotstavljeni. PROMETHEE je sa druge strane veoma

jednostavna metoda za korišćenje u poređenju sa drugim višekriterijumskim metodama (Brans et al., 1986). Stoga se i primena ove metode povećava iz godine u godinu, kako od strane naučnika, tako i onih koji je ovu metodu koriste za rešavanje realnih problema u praksi.

Osnovni principi PROMETHEE metode zasnivaju se na poređenju alternativa prema unapred zadatim kriterijumima. Alternative se ocenjuju na osnovu različitih kriterijuma, koji moraju biti maksimizirani ili minimizirani. Primena PROMETHEE metode zahteva određivanje težinskih koeficijenata za svaki od kriterijuma. Pretpostavka je da je donosilac odluke sposoban da sam odredi težinske koeficijente, pogotovo kada broj kriterijuma nije toliko veliki (Macharis et al., 2004). Drugi važan korak je određivanje funkcije preferencije. Funkcija preferencije predstavlja razliku između ocena dve alternative prevedene u stepen preferencije koji uzima vrednost od nula do jedan. Sa ciljem da donosiocu odluke olakšaju izbor određene funkcije preferencije, Vincke i Brans (1985) su predložili 6 osnovnih tipova: (1) običan kriterijum, (2) kriterijum u obliku slova U, (3) kriterijum u obliku slova V, (4) nivo kriterijum, (5) kriterijum indiferencije u obliku slova V, (6) Gausov kriterijum. Ovih šest tipova funkcije je prilično lako definisati (Behzadian et al., 2010). U nastavku je prikazana procedura za sprovođenje PROMETHEE metode po etapama (Behzadian et al., 2010).

Korak 1: Utvrđivanje devijacije na osnovu komparacije parova alternativa

$$d_j(a,b) = g_j(a) - g_j(b)$$

gde d_j predstavlja razliku između vrednosti alternativa a i b za svaki od kriterijuma

Korak 2: Primena funkcije preferencije

$$P_j(a,b) = F_j [d_j(a,b)]$$

gde P_j predstavlja preferenciju alternative a u odnosu na alternativu b za svaki kriterijum, u funkciji $d_j(a,b)$ na osnovu izabranih oblika funkcija preferencije.

Korak 3: Izračunavanje ukupnog indeksa preferencije

$$\forall a, b \in A \quad \pi(a, b) = \sum_{j=1}^k P_j(a, b) w_j$$

gde je $\pi(a, b)$ od a u odnosu na b (od nula do jedan) definisano kao suma težinskih koeficijenata $p(a, b)$ za svaki od kriterijuma, a w_j je težinski koeficijent j-tog kriterijuma.

Korak 4: Izračunavanje „outranking“ tokova

$$\varphi^+(a) = \frac{1}{n-1} \sum_{x \in A} \pi(a, x) \quad \text{i} \quad \varphi^-(a) = \frac{1}{n-1} \sum_{x \in A} \pi(x, a)$$

gde φ^+ i φ^- predstavljaju pozitivan i negativan „outranking“ tok, za svaku alternativu respektivno.

Korak 5: Izračunavanje „outranking“ tokova / PROMETHEE II kompletno rangiranje

$$\varphi(a) = \varphi^+(a) - \varphi^-(a)$$

gde $\varphi(a)$ predstavlja net flow za svaku alternativu

Za potrebe ovog istraživanja biće korišćen softverski paket Decision Lab (2000), koji poboljšava proces donošenja odluke i čini da donete odluke budu racionalnije, pouzdanije i kvalitetnije (Geldermann and Zhang, 2001)

Faktorska i klaster analiza

Multivarijantne tehnike su dokazano efikasne tehnike za izučavanje problema ekološkog menadžmenta. Faktorska analiza (PCA) se uspešno primenjuje za određivanje glavne veze među varijablama (Poissant et al., 1996; Felipe-Sotelo et al., 2006), ali takođe i kao dodatak višestrukoj linearnoj regresiji za ublažavanje problema multikolinearnosti i filtriranja podataka, tako da ostanu samo one nezavisne varijable koje imaju najveći uticaj na prizemni ozon (Pissimanis et al., 2000; Lengyel et al., 2004).

Klaster analiza se dalje koristi kao dodatak PCA analizi, da bi se identifikovale relativno homogene grupe varijabli. Klaster analiza je metoda koja deli podatke u klase ili

klustere. Varijable koje pripadaju istom klasteru su slične prema unapred utvrđenom kriterijumu, a razlikuju se od onih u drugim klasterima (Manly, 2004). U poslednjih nekoliko godina je ova metoda počela da se koristi za potrebe ekološkog menadžmenta, za grupisanje urbanih lokacija sa sličnim aero zagađenjem.

Ne postoji najbolja metoda po svim kriterijumima, a koja će metoda biti primenjena, zavisi od ciljeva koji su postavljeni. Sve ove metode biće prikazane i primenjene u disertaciji.

2.5 KRITIČKI OSVRT I UPOREDNA ANALIZA DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

Polazna literatura koja je podstakla istraživanje je ona koja se odnosi na mehanizme stvaranja prizemnog ozona i primenu multivarijantnih metoda za modelovanje koncentracije ozona u urbanim sredinama. Mnogo radova je objavljeno na problematici prizemnog ozona (Vingarzan and Taylor, 2003; Geng et al., 2008; Duan et al., 2008; Pires et al., 2008), faktora koji doprinose njegovom stvaranju (Elakmel et al., 2001; Abdul-Wahab&Al-Alawi, 2002; Duenas et al., 2002; Camalier et al., 2007; Gvozdić et al., 2011) i negativnim posledicama koje povećane koncentracije imaju kako na ljude, tako i na biljni i životinjski svet (Fuhrer et al., 1997; Karlsson et al., 2007; Alebić-Juretić et al., 2007; Rai et al., 2010; Almeida et al., 2011).

Izučavanjem fenomena prizemnog ozona istraživači su počeli da se bave u drugoj polovini 20.veka. Praćenjem ozona tokom druge polovine XIX i prve polovine XX veka primećeno je da on najveće koncentracije pokazuje u prolećnim i jesenjim mesecima (Perl, 1965; Linvill et al., 1980; Bojkov, 1986; Feister and Warmbt, 1987; Lisac and Grubisic, 1991;). Pretpostavlja se da je tada godišnji ciklus kretanja koncentracije prizemnog ozona zavisio od godišnjeg ciklusa stratosferskog ozona i procesa razmene ozona između stratosfere i troposfere (Junge, 1958; Logan, 1985). Povećanje koncentracija primarnih polutanata, pogotovo od 1950tih godina, doprinele su tome da godišnje promene koncentracije prizemnog ozona u industrijskim sredinama zavise od dugih letnjih perioda (od aprila do avgusta), pretežno zbog fotohemijskih reakcija u atmosferi (Logan, 1985; Feister and Warmbt, 1987).

U novijoj literaturi, istraživači su ispitivali ne samo uticaj primarnih polutanata, već i meteoroloških faktora na stvaranje i širenje ozona. Duenas (2002) je sa saradnicima ispitivao dnevne i sezonske varijacije ozona i zaključili su da se najviše koncentracije prizemnog ozona javljaju tokom dana i letnjih meseci, dok su najniže tokom noći i u zimskom periodu, zbog smanjene temperature i sunčevog zračenja. Lal je sa saradnicima (2000), takođe, ispitivao sezonske varijacije prizemnog ozona u urbanim delovima Indije i zabeležio da su tokom zime i jeseni bile najviše koncentracije prizemnog ozona, što se razlikuje od svih ostalih istraživanja.

Da bi predvideli kretanje koncentracije ozona u budućnosti i otkrili glavne izvore zagađenja, istraživači su se poslužili različitim metodama. Multivarijantne tehnike, kao što su Principal Component Analysis (PCA), Multiple Linear Regression (MLR), Principal Component Regression (PCR), Partial Least Squares (PLS) i Veštačke neuronske mreže (ANNs) predstavljaju veoma moćne alate za rešavanje problema ekološkog menadžmenta (Otto, M., 1999; Langyel, et al., 2004; Živković, et al., 2009a, 2009b; Mihajlovic, et al., 2010; Djordjević, et al., 2010). Iako još uvek nedovoljno razvijene i iskorišćene, veštačke neuronske mreže su našle veoma široku primenu u modelovanju procesa stvaranja ozona i vrlo često u poređenju sa regresionim modelima pokazuje bolje rezultate. Gardner (1996) je koristio ANNs da bi utvrdio kako meteorološki parametri utiču na koncentracije ozona na dnevnom nivou. Ono što je zanimljivo to je da Gardner nije uključio nijedan polutant u model i pokazao da se tokom godine 48% varijacije ozona može pripisati meteorološkim parametrima. Sličan rezultat su dobili Abdul-Wahab i Al-Alawi (2002), oni su utvrdili da meteorološki parametri imaju 33.15-40.64% uticaj na varijaciju ozona, a ostalo zavisi od hemijskih polutanata. Elkamel (2001) je sa saradnicima koristio neuronske mreže i u model uključio i polutante i poredeći sa linearnim i nelinearnim regresionim modelima potvrdio veću efikasnost neuronskih mreža.

S obzirom da saobraćaj predstavlja najveći izvor zagađenja veliki broj istraživača je ispitivao vezu između intenziteta saobraćaja i zagađenja vazduha, posebno azotnim oksidima i sitnim česticama (AQEG, 2004; Carslaw and Beevers, 2004; AQEG, 2005; Carslaw, 2005), međutim samo par njih bavilo se vezom između povećanog saobraćaja i

koncentracije prizemnog ozona (Bronnimann et al., 1996; Pont and Fontan, 2000; Berastegi et al., 2001). Objašnjenje za to može biti to što se ozon ne emituje direktno u vazduh, već nastaje reakcijom primarnih polutanata (pre svega gore pomenutih azotnih oksida). Ipak nekolicinu njih interesovali su efekti izduvnih gasova automobila na kretanje koncentracije prizemnog ozona. Koristeći linearnu regresiju i analizu vremenskih serija, Berastegi je sa saradnicima (2001) dobio rezultate koji pokazuju da je 81% od 99.6% ukupne varijanse dugoročnih promena koncentracije ozona, povezano sa intenzitetom saobraćaja. Sa druge strane, Fontan (2000) je proučavao promenu koncentracije ozona tokom radnih dana i vikenda u pet francuskih gradova i otkrio da smanjenje intenziteta saobraćaja čak i za 40% neće imati veliki uticaj na koncentracije ozona.

Imajući u vidu dokazano štetno dejstvo prizemnog ozona i posledice koje povećane koncentracije donose, veliki broj istraživanja posvećen je upravo ovom problemu. Ozon je veoma jak oksidans i reaguje sa različitim ćelijama i biološkima materijalima. Najveće posledice ozon ima po respiratorne organe i kao rezultat toga primećen je porast mortaliteta u oblastima sa povećanim koncentracijama ozona (Bates, 2005; Filleul et al., 2006; Zanobetti and Shwartz, 2008). Kolike će posledice tačno biti zavisi od koncentracije ozona, vremena i stepena izloženosti. Ranija istraživanja su dokazala vezu između kratkotrajnih promena u koncentraciji ozona i pojave različitih zdravstvenih problema, pre svega plućnih bolesti, pa i smrtnosti kao krajnjeg ishoda (Anderson et al., 1997; Bell et al., 2004; Gryparis et al., 2004). Epidemiološka istraživanja sprovedena u urbanim sredinama, takođe, ukazuju da prisustvo ozona u većim količinama povećava rizik od dobijanja astme i prerane smrti (Levy et al., 2005).

2.6 HIPOTEZE I OČEKIVANI NAUČNI DOPRINOS

Na osnovu navedenog programa i ciljeva istraživanja problematike modelovanja procesa stvaranja i distribucije prizemnog ozona u urbanim sredinama, mogu se definisati sledeće hipoteze, koje predstavljaju osnovni okvir za istraživanje u ovom radu.

H₀ – Statistički skup merenih koncentracija primarnih polutanata, ozona i meteoroloških parametara u realnom vremenu je statistički pouzdan da bi se sa dobijenih rezultatima moglo vršiti statističko modelovanje.

Merenjem koncentracija primarnih polutanata, ozona i meteoroloških parametara u realnom vremenu po standardizovanim metodama po ISO standardima, dobijeni statistički skup sa zadovoljavajućom statističkom pouzdanošću omogućuje definisanje zavisnosti osetljivosti procesa stvaranja prizemnog ozona od koncentracije ostalih polutanata čijom fotohemijskom reakcijom u ambijentalnom vazduhu i nastaje. Ove činjenice stvaraju mogućnosti da se definiše sledeća hipoteza:

H₁ – Metodama MLRA mogu se definisati zavisnosti stvorene koncentracije prizemnog ozona od koncentracije osnovnih grupa polutanata NO_x; VOCs; CO i SO₂ i odrediti rang osetljivosti pojedinih grupa primarnih polutanata na proces stvaranja prizemnog ozona.

Brzina fotohemijske reakcije stvaranja ozona reakcijama primarnih polutanata u ambijentalnom vazduhu zavisi između ostalog od intenziteta UV zračenja, ambijentalne temperature i vlažnosti vazduha. Utvrđeni katalitički uticaj navedenih prediktora omogućuje definisanje sledeće hipoteze:

H₂ - Definisanje zavisnosti koncentracije prizemnog ozona od nivoa UV zračenja i ambijentalne temperature može se odrediti rang uticaja ovih prediktora na brzinu stvaranja ozona u ambijentalnom vazduhu

Metodama višekriterijumske linearne regresione analize (MLRA) kao i nelinearnim metodama kao što su veštačke neuronske mreže (ANNs) moguće je definisati zavisnost koncentracije prizemnog ozona od koncentracije sadržanih polutanata u ambijentalnom vazduhu i na taj način odrediti nivo značajnosti pojedinih polutanata na koncentraciju prizemnog ozona, što može inicirati potencijalne izvore odgovorne za stvaranje prizemnog ozona. Ove činjenice dozvoljavaju da se definiše sledeća hipoteza:

H₃ – Metodama MLRA i ANNs mogu se definisati zavisnosti koncentracije prizemnog ozona od koncentracije ostalih primarnih polutanata u ambijentalnom vazduhu i odrediti nivo značajnosti pojedinih polutanata na njegovo stvaranje.

Meteorološki parametri kao što su brzina vetra, smer vetra, temperatura i vlažnost ambijentalnog vazduha utiču na koncentracije polutanata u ambijentalnom vazduhu i njihovu distribuciju u urbanoj sredini, što pojedine delove urbane sredine čini boljim ili lošijim za život ljudi. Prethodna saznanja kao i navedene činjenice omogućuju definisanje sledeće hipoteze:

H₄ – Metodama MLRA i ANNs mogu se definisati prognozirane koncentracije pojedinih polutanata i prizemnog ozona, a na osnovu stepena njihovog uticaja na zdravlje ljudi rangirati lokacije u urbanoj sredini po nivou kumulativnog uticaja sadržanih polutanata na zdravlje ljudi sa definisanim nivoom značajnosti uticaja sadržaja prizemnog ozona.

Stvaranje sekundarnog polutanta – prizemnog ozona posledica je emisije primarnih polutanata i veličine UV zračenja i temperature ambijentalnog vazduha kao najznačajnijih regulatora brzine procesa njegovog stvaranja. Vrlo često, dnevni efekti i vikend efekti rada industrijskih postrojenja uslovljavaju povećane koncentracije primarnih polutanata, pa na isti način treba očekivati i koncentracije sekundarnog polutanta – prizemnog ozona što može biti dobra informacija za identifikaciju osnovnih uzročnika stvaranja prizemnog ozona i predikciju visokih koncentracija za upravljanje rizikom njihovih pojava. Ove činjenice omogućuju da se izvede sledeća hipoteza:

H₅- Praćenjem koncentracije primarnih polutanata i koncentracije prizemnog ozona zajedno sa osnovnim klimatskim parametrima može se očekivati zakonita promena tokom dana, a posebno tokom vikenda što daje mogućnost identifikacije glavnih emisija primarnih polutanata i bolje upravljanje rizikom pojave ultravisokih koncentracija prizemnog ozona.

Na osnovu prethodno definisanih hipoteza i u okviru navedenih istraživanja, očekuje se sledeći naučni i praktični doprinos:

❖ Definisane adekvatnog matematičkog modela procesa stvaranja prizemnog ozona, na osnovu izmerenih vrednosti koncentracije primarnih polutanata i meteoroloških parametara (sunčevo zračenje, vlažnost vazduha, brzina i smer vetra, ambijentalna temperatura, barometarski pritisak) i ozona u realnom vremenu i realnim uslovima u ambijentalnom vazduhu, čime se daju novi doprinosi mehanizmu stvaranja prizemnog ozona.

❖ Modelovanjem zavisnosti koncentracije prizemnog ozona od koncentracije primarnih polutanata i meteoroloških parametara učiniće se pokušaj pouzdane predikcije njegove koncentracije u urbanim sredinama, sa ciljem da se smanji rizik po zdravlje ljudi koji u tim sredinama žive. Predikcija perioda ultravisokih koncentracija ima poseban teorijski i praktični značaj zbog stvaranja mogućnosti upravljanja rizikom u ovakvim situacijama.

❖ Određivanjem ranga senzitivnosti stvaranja ozona u odnosu na koncentracije primarnih polutanata u pojedinim urbanim sredinama, otvaraju se mogućnosti identifikovanja potencijalnih emitera primarnih polutanata koji iniciraju stvaranje ozona.

❖ Takođe, višekriterijumskim rangiranjem pojedinih urbanih zona na osnovu imisije merenih polutanata, definišće se udeo ozona u ukupnom zagađenju vazduha u zavisnosti od godišnjih doba i perioda dana, čemu se u savremenoj literaturi pridaje veliki značaj.

❖ I na kraju, najveći praktični doprinosi desertacije biće ukazivanje nadležnim organima na alarmantnost situacije i sve veće zagađenje vazduha u urbanim sredinama i potrebu za smanjenjem i regulisanjem emisije štetnih gasova, u cilju dobijanja što kvalitetnijeg vazduha.

3 TREĆE POGLAVLJE

3.1 ANALIZA UTICAJA METEOROLOŠKIH PARAMETARA NA PROCES STVARANJA I DISTRIBUCIJE PRIZEMNOG OZONA

Trenutne usvojene direktive Evropske Unije imaju za cilj da smanje koncentracije prizemnog ozona kroz redukciju emisije azotnih oksida i isparljivih organskih jedinjenja. Implementacija takvih propisa, kroz nacionalne programe, će najveći uticaj imati na zagađivače, kako u operativnom, tako i u finansijskom smislu, zato je vrlo bitno kvantifikovati efekte tih direktiva. Sa druge strane, vrlo bitnu ulogu u kretanju koncentracije ozona, osim polutanata, imaju i meteorološki faktori. Suštinske promene u meteorološkim uslovima (na svim nivoima) mogu imati tako veliki uticaj na koncentracije ozona da mogu potpuno poremetiti praćenje dugoročnih trendova kretanja ozona, koji bi inače lako mogli biti praćeni na osnovu promena koncentracije prediktora (kao što su VOC i NO_x).

Meteorologija igra bitnu ulogu u formiranju, širenju, transportu, pa čak i uništavanju prizemnog ozona. Tako da varijacije meteoroloških parametara, kao što su temperatura vazduha, smer i brzina vetra, vlažnost vazduha, barometarski pritisak, na lokalnom nivou, mogu uticati na varijacije u koncentracijama prizemnog ozona i njegovih prediktora, tokom vremena (Duenas et al., 2002; Elminir, 2005; Satsangi et al., 2004). Analiza uticaja meteoroloških parametara na koncentraciju ozona i njegovih izazivača na određenoj lokaciji, može doprineti boljem razumevanju problema zagađenosti vazduha ozonom, na lokalnom i regionalnom nivou.

Promene u koncentraciji prizemnog ozona su čvrsto povezane sa meteorološkim uslovima. Povoljni meteorološki uslovi, kao što su visoke temperature, vedro nebo i slab vetar, pogoduju procesu stvaranja ozona (Vecchi and Valli, 1999). U Evropi najviše koncentracije ozona beleže se upravo tokom leta, za vreme stabilnih uslova. Tokom tih epizoda, koncentracije ozona idu i preko dozvoljenih vrednosti (EPA, 2009), kreću se od 200-300 µg/m³ i znaju da traju i do nekoliko dana. S obzirom na evidentan uticaj meteoroloških faktora na kretanje koncentracije prizemnog ozona, veliki broj istraživača izučavao je koliki je tačno stepen uticaja.

Istraživanje vezano za uticaj meteoroloških parametara na kretanje koncentracije prizemnog ozona sprovedeno je u Banatskoj regiji. Banat je, inače, regija u Jugoistočnoj Evropi, čiju teritoriju dele tri zemlje: istočni deo pripada Rumuniji, zapadni deo Srbiji (veći deo pripada AP Vojvodina, dok vrlo mali deo pripada Centralnoj Srbiji) i manji severni deo pripada Mađarskoj. Takođe je deo Panonske nizije, ograničen Dunavom na jugu, Tisom na zapadu, reka Moriš na severu i Južnim Karpatima na istoku, slika 5. Srpski deo Banata pokriva površinu od 8,997 km² i nalazi se u severoistočnom delu zemlje. Zrenjanin je centar ove regije, sa površinom od 1,326 km² i 80,000 stanovnika. Od cele površine koju spada u nadležnost grada, 82.5% pokriveno je poljoprivrednim zemljištem. Ovaj deo karakteriše vlažna kontinentalna klima: sa prosečnom godišnjom temperaturom od 11.2 °C i godišnjim padavinama od 622 mm po kvadratnom metru. Vetar pretežno duva iz pravca istoka, jugoistoka i severoistoka. Prosečan broj sunčanih sati godišnje, u ovoj oblasti, je 2,000 do 2,200. Banat je jedna od najplodnijih regija u Evropi. Glavni poljoprivredni proizvodi ove regije su sve vrste pšenice i kukuruza. Takođe, ova regija je vrlo pogodna za uzgajanje šećerne repe i duvana, a u južnom delu regije uzgaja se vinova loza. Sve ove poljoprivredne kulture su jako osetljive na povišene koncentracije ozona, a imajući u vidu da uz to 80,000 ljudi živi u ovom kraju, to predstavlja dovoljan razlog i motiv za ispitivanje stepena zagađenja vazduha ozonom u ovoj oblasti.



Slika 5. Lokacija posmatranog područja (regija Banata)

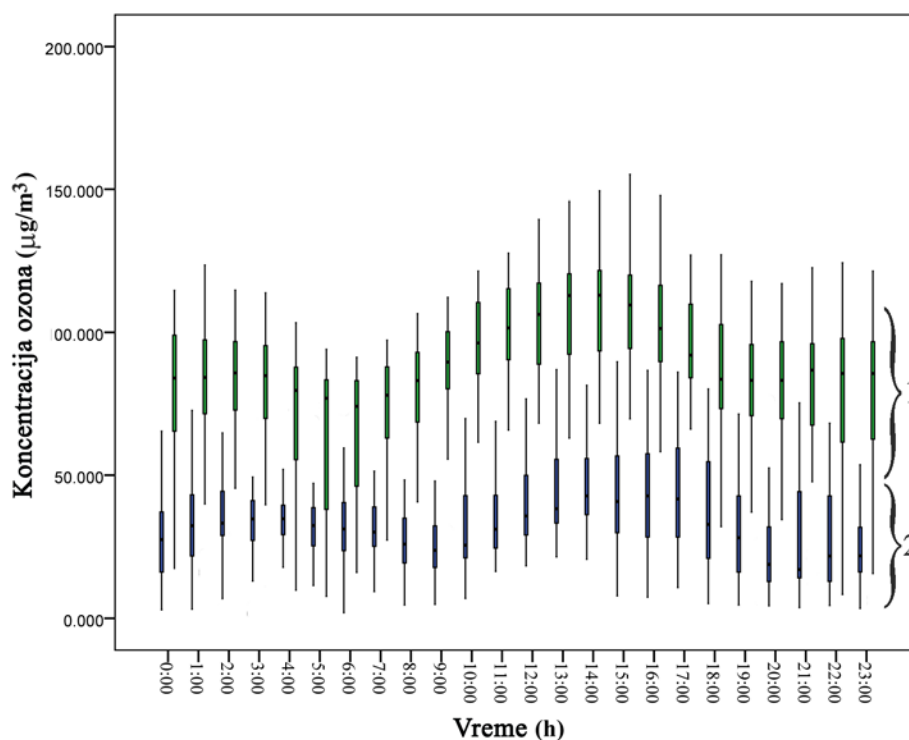
3.1 SEZONSKE I DNEVNE VARIJACIJE PRIZEMNOG OZONA

Izučavanjem dnevnih varijacija u koncentraciji ozona, može se steći uvid o svim fizičkim i hemijskim procesima koji se odigravaju u atmosferi tokom dana. Tokom dana se beleže veće koncentracije prizemnog ozona, koje su povezane sa sunčevom svetlošću i zračenjem. U ovim dnevnim ciklusima, povećane koncentracije ozona tokom dnevnog svetla mogu se pripisati kombinovanom efektu procesa fotohemijske proizvodnje ozona u međusloju i transportu ozona iz viših slojeva atmosfere (EPA, 1999), pogotovo u podne zbog aktivnosti pražnjenja u prizemnim slojevima. Oba ova mehanizma se aktiviraju zbog sunčeve radijacije. Niže koncentracije ozona tokom noćnih sati prepisuju se uništavanju ozona preko poznate reakcije između O_3 i NO_2 (Duenas et al., 2002).

Za analizu uticaja meteoroloških parametara na koncentraciju ozona, korišćeni su podaci prikupljeni sa automatske merne stanice u Zrenjaninu. Podaci su prikupljeni tokom 2009.godine, u vremenskim periodima kada su svi polutanti i meteorološki parametri

mereni simultano. Tokom tog perioda, merenja su se obavljala od 0.00 do 24.00 sata, sa proračunom srednjih jednočasovnih vrednosti. Na taj način, formirana je reprezentativna baza podataka za statističku analizu.

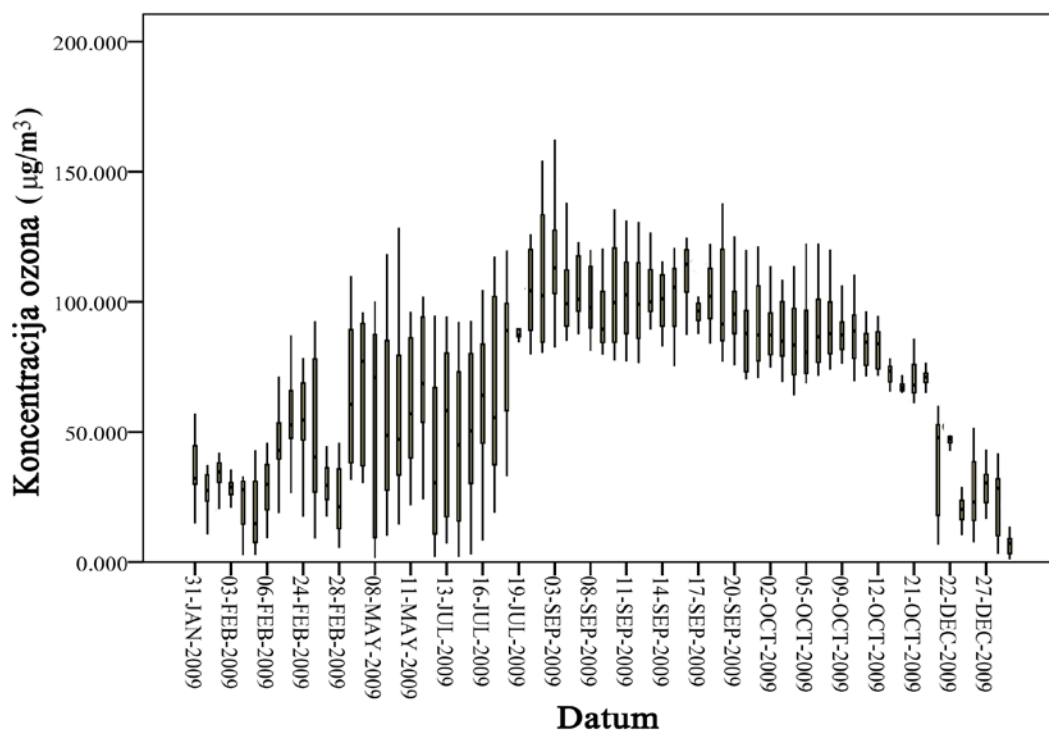
Prosečna temperatura tokom izučavanog perioda kretala se od 12.5°C do 35.1°C. Brzina vetra kretala se od veoma mirnog, od svega 0.18 m/s, do maksimalne vrednosti od 13 m/s, srednja vrednost za dati period iznosila je 1.68 m/s. Atmosferski pritisak kretao se od 270 hPa do 1020 hPa, sa prosečnom vrednošću od 993 hPa. Jačina sunčevog zračenja varirala je tokom godine, krećući se od 4 W/m² do 848 W/m². Relativna vlažnost vazduha kretala se od 17% do 92%, a prosečna vrednost bila je 65%. Promene varijansi bile su u zadovoljavajućim granicama sa ceo statistički set podataka, kao i vrednosti standardne devijacije. To pokazuje da su sve varijable ponašale prema normalnoj (Gausovoj) raspodeli.



Slika 6. Dnevne varijacije ozona tokom letnjeg (1) i zimskog (2) dela godine

Dnevne varijacije ozona u posmatranoj oblasti pokazuju ponašanje karakteristično za zagađene urbane oblasti, a karakterišu ih visoke koncentracije ozona tokom dana i niske

koncentracije tokom noći i ranog jutra. Najniže koncentracije se javljaju tokom ranih jutarnjih časova (5:00-7:00). Dnevne varijacije ozona se odvijaju prema sledećem obrascu: od 7:00 časova ujutru koncentracija ozona kreće da raste i svoj maksimum dostiže od 12:00 do 16:00 časova, zatim do 20:00 kreće da opada, da bi potom imao konstantnu vrednost sve do sledećeg jutra. Slične dnevne varijacije ozona zabeležene su i u drugim urbanim delovima sveta (Danalatos and Glavas, 1996; Zhang and Oanh, 2002; Mazzeo et al., 2005; Tu et al., 2007). Ovaj trend je isti tokom cele godine, što se može videti na slici 6. Međutim, amplitude varijacija su malo drugačije. Veća je amplituda između dnevnih i noćnih koncentracija u letnjem periodu godine, u odnosu na zimski. Na slici 6 su predstavljeni rezultati za dve grupe podataka: letnji period (od maja do septembra) i zimski period (od oktobra do marta).



Slika 7. Sezonska varijacija ozona u posmatranoj oblasti

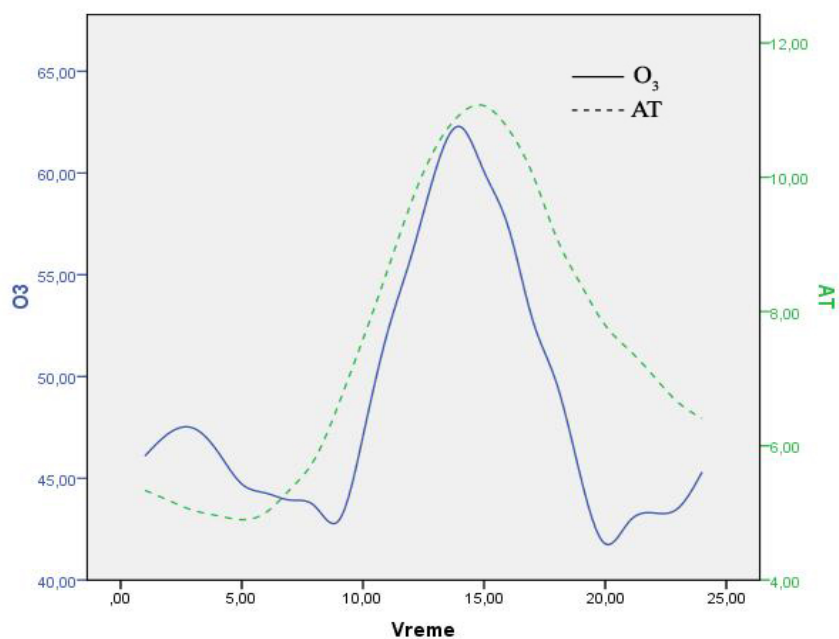
I sezonska varijacija ozona u posmatranoj oblasti pokazuje karakteristično ponašanje (Duenas et al., 2002). Beleže se niže koncentracije tokom zimskog perioda i više tokom

jula, pa sve do oktobra, što se dovodi u vezu sa povećanim temperaturama i sunčevim začenjem u tom periodu (slika 7). Sredinom jula koncentracija ozona kreće da raste, da bi u septembru dostigla svoju najvišu vrednost (iznad $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Tokom jula se beleže koncentracije iznad $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$, a tokom februara i decembra najniže (ispod $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

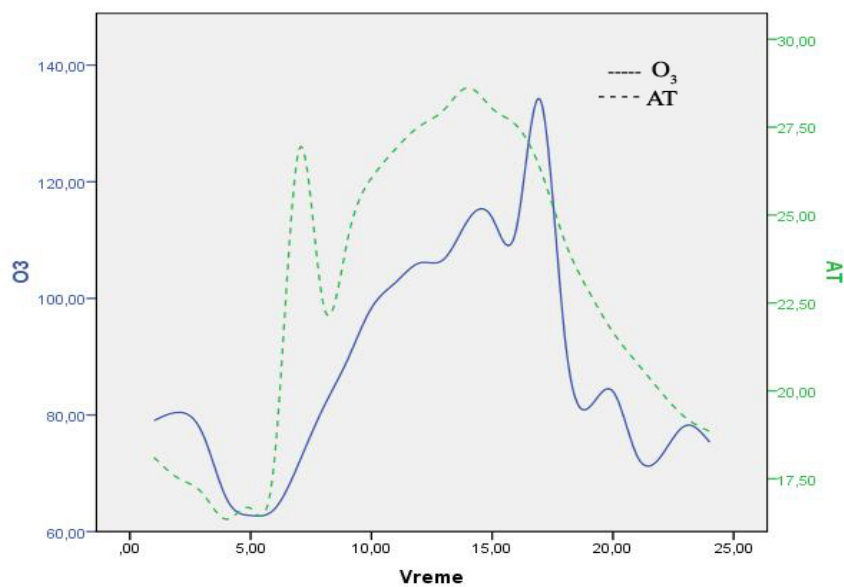
3.2 UTICAJ ATMOSFERSKE TEMPERATURE I UV ZRAČENJA NA PROMENU KONCENTRACIJE PRIZEMNOG OZONA

Više autora je izučavalo vezu između temperature i ozona (Serrano et al., 1985; Bloomfield et al., 1996). Objašnjenje za ovu vezu se može potražiti u teorijskim osnovama. Temperatura podržava nastajanje i širenje radikala u njihovom lancu, a ima suprotnu ulogu u uništavanju ovog lanca (Ruiz-Suarez et al., 1995).

Veza između ozona i temperature ispitana je na podacim prikupljenim na automatskoj mernoj stanici Zrenjanin. Podaci su prikupljeni tokom 2009.godine, u vremenskim periodima kada su koncentracija ozona i atmosferska temperatura mereni simultano. Tokom tog perioda, merenja su se obavljala od 0.00 do 24.00 sata, sa proračunom srednjih jednočasovnih vrednosti. Na taj način, formirana je reprezentativna baza podataka. Nad datim setom podataka izvršena je statistička analiza da bi se ispitalo da li postoji razlika u povezanosti ozona i temperature u odnosu na zimski (decembar-mart) i letnji (maj-septembar) period godine. Slika 8 pokazuje da postoji bliža veza između ozona i temperature u toku zimskog perioda, nego u toku letnjeg (Slika 9). Najviše prosečne koncentracije ozona sa vrednošću od $135 \mu\text{g}/\text{m}^3$ javljaju se pri temperaturama nižim od 30°S (Slika 9).

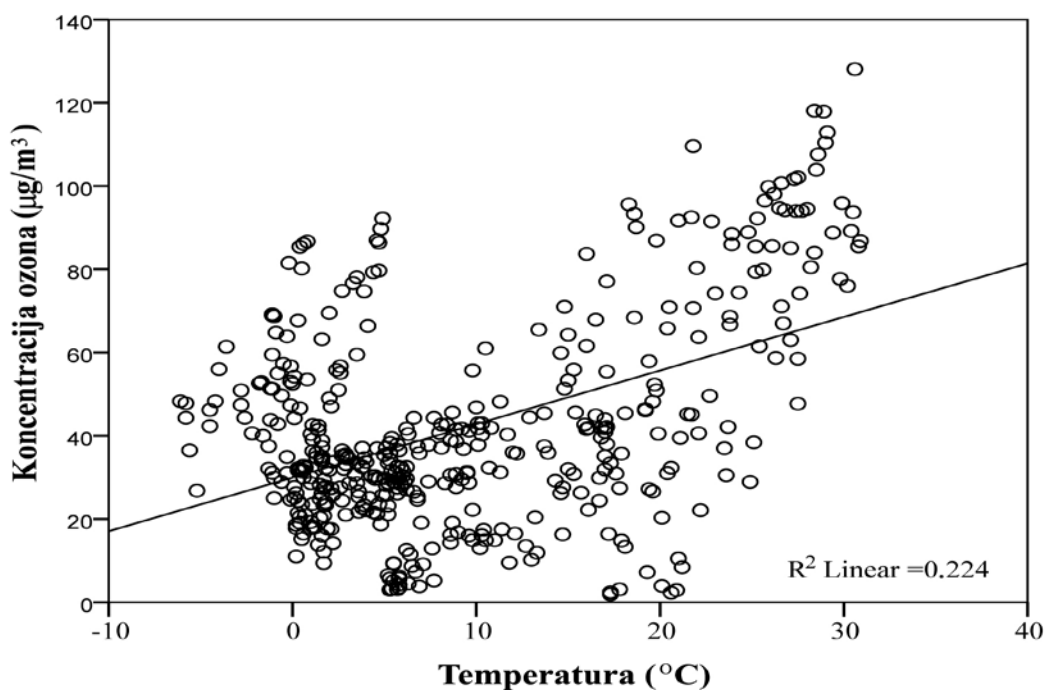


Slika 8. Prosečne jednočasovne vrednosti koncentracije ozona i temperature tokom zimskog dela godine (oktobar-mart)

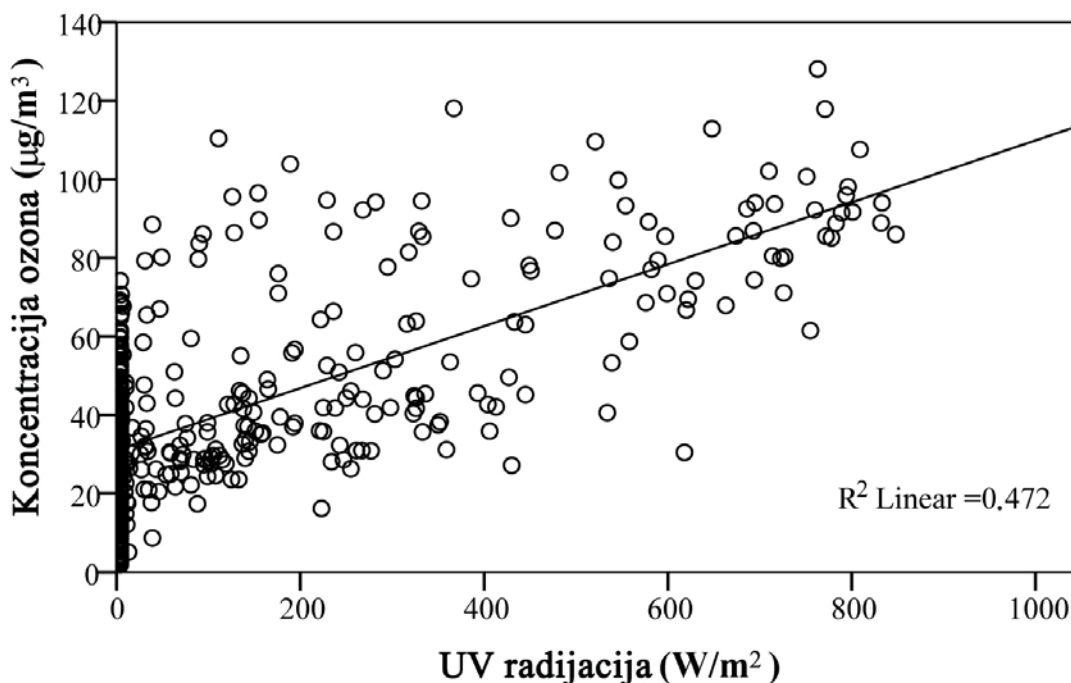


Slika 9. Prosečne jednočasovne vrednosti koncentracije ozona i temperature tokom letnjeg dela godine (maj-septembar)

Statistička analiza potvrdila je da postoji jaka pozitivna veza između koncentracije ozona i sunčevog zračenja ($r = 0.687$; $p < 0.01$), kao i između koncentracije ozona i temperature ($r = 0.473$; $p < 0.01$). Na slici 10 i 11 prikazana je zavisnost koncentracije ozona od temperature i radijacije, koji su jedni od najznačajnijih faktora promene koncentracije ozona u vazduhu. Dobijene vrednosti koeficijenta determinacije (R^2) zavisnosti ozona od temperature i sunčevog zračenja 0.224 i 0.472, respektivno, ukazuju na veliki katalitički uticaj ovih faktora na brzinu reakcije stvaranja prizemnog ozona. Dobijeni rezultati su na istom nivou korelacije, kao oni dobijeni od strane Gonzales et al. (2010) i Martin et al. (2009).



Slika 10. Zavisnost koncentracije ozona od temperature

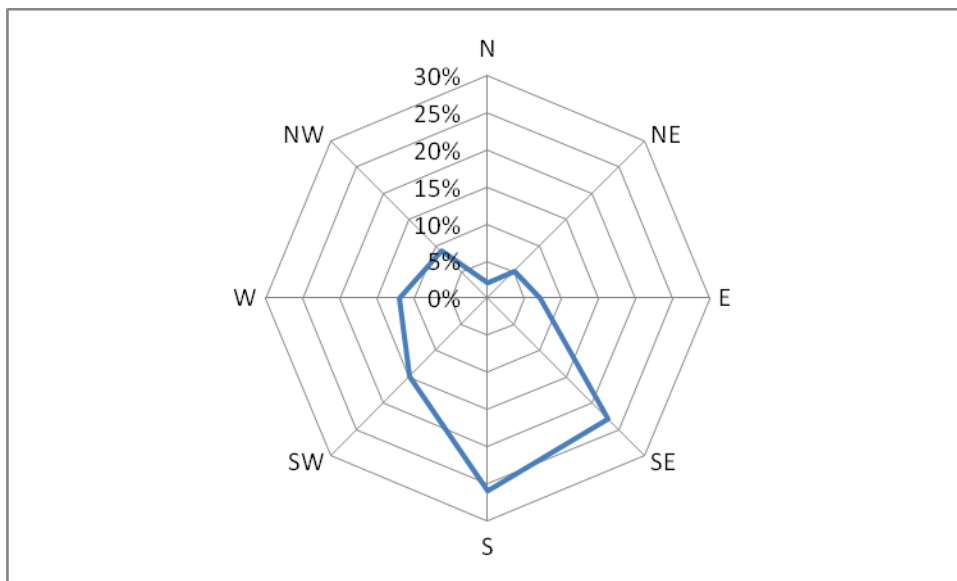


Slika 11. Zavisnost koncentracije ozona od UV zračenja

3.3 UTICAJ SMERA I BRZINE VETRA NA PROMENU KONCENTRACIJE PRIZEMNOG OZONA

Poznato je da postoji jasna veza između kvaliteta vazduha i brzine i smera vetra (Duenas et al., 2002). Oni predstavljaju važne faktore prilikom disperzije i transporta ozona. Analiza uticaja brzine i smera vetra na ozon biće izvršena na osnovu podataka preuzetih da automatske merne stanice Zrenjanin, za 2009.godinu. Da bi ispitali uticaj vetra na ozon u konkretnom području, pre same analize, potrebno je najpre izneti glavne karakteristike vetrova koji duvaju u posmatranoj oblasti. Najizrazitiji vetar u posmatranoj oblasti je košava. Brzina košave je veoma promenljiva. Duva brzinom od 5-11 m/s, ali ponekad njeni naleti dostižu brzinu i od čak 28 m/s. Košava duva iz jugoistočnog i istočnog pravca i donosi relativno tople vazdušne mase. Drugi značajan vetar ovog područja je blagotvoreni vetar iz severozapadnog pravca. On donosi kišu i sneg i snabdeva celu Vojvodinu dovoljnim količinama vode. Treći značajan vetar je severac, to je prilično jak i hladan vetar.

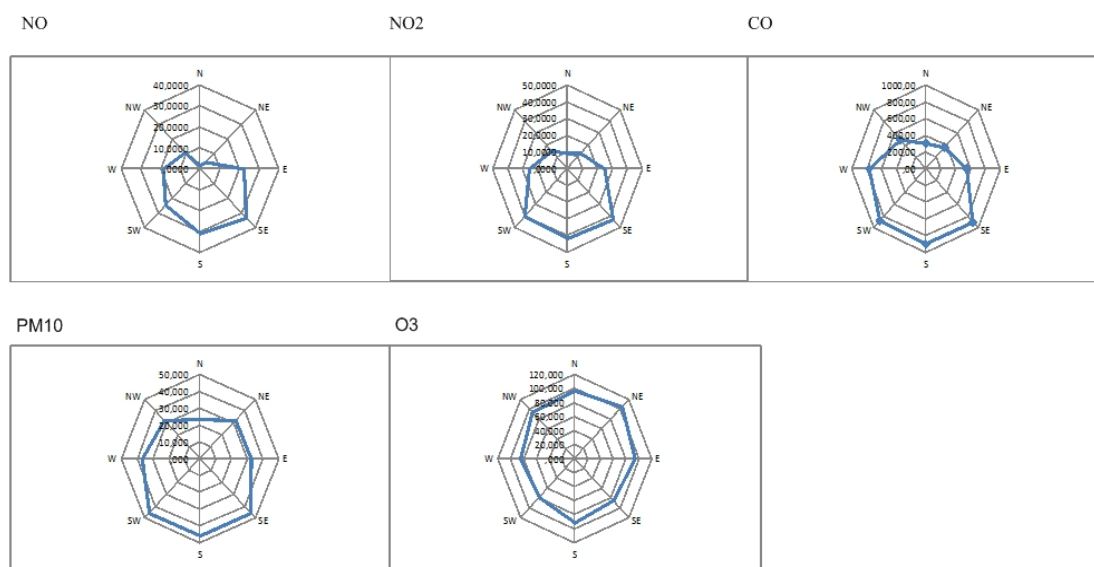
Na osnovu raspoloživog seta podataka na slici 12 su prikazane frekvencije smerova vetra za 2009.godinu. Podaci su preuzeti sa automatske merne stanice Zrenjanin, u periodu kada su koncentracija ozona, brzina i smer vetra mereni simultano. Set podataka podeljen je na 8 glavnih pravaca vetra.



Slika 12. Frekvencije smerova vetra

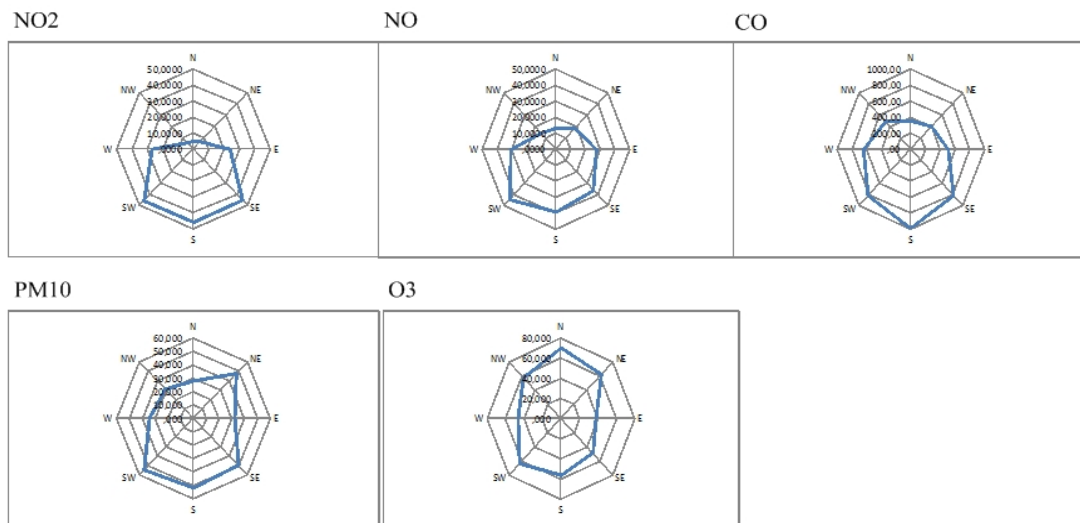
Sa slike 12 se može videti da je u datom periodu najizrazitiji bio južni (26%) i jugoistočni vetar (23%), zatim jugozapadni (15%) i zapadni (12%).

Dalje je ispitano sa kojim pravcem vetra su povezane najviše koncentracije ozona i ostalih polutanata. Najpre je ukupni set podataka podeljen na dve grupe: letnji (maj-oktobar) i zimski (decembar-mart) period. Analiza je izvršena za svaku grupu posebno, sa ciljem da se utvrdi da li postoji razlika u odnosu na period godine.



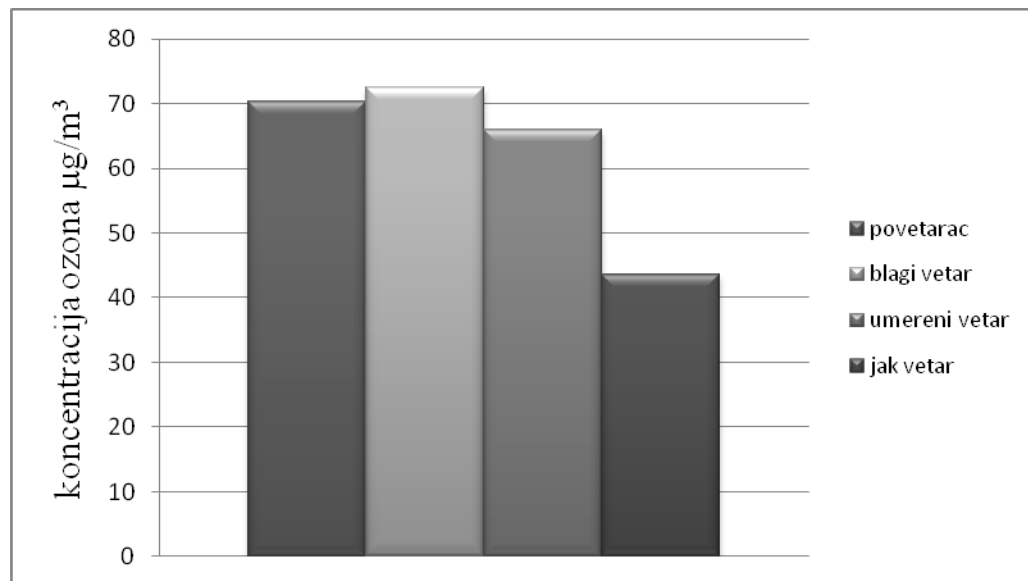
Slika 13. Prosečne koncentracije O₃, NO, NO₂, CO i PM₁₀ tokom preovlađujućeg smera vetra (letnji period)

Sa slike 13 se može zaključiti da maksimalne koncentracije ozona tokom letnjeg perioda godine odgovaraju severoistočnom, istočnom, severnom i severozapadnom vetru. Najmanje koncentracije su u vezi sa jugozapadnim vetrom. Sa druge strane, tokom hladnijeg dela godine, maksimalne koncentracije ozona povezane su sa severnim vetrom, a minimalne sa istočnim i zapadnim (slika 14). Takođe, može se videti da ne postoji značajna razlika koncentracijama NO, NO₂, CO i PM₁₀ u odnosu na letnji i zimski period i da su mahom njihove maksimalne koncentracije povezane za južnim vetrom, što i ne čudi, s obzirom da je južni vetar bio dominantan u posmatranom periodu (duvao je čak 26% godine).



Slika 14. Prosečne koncentracije O₃, NO, NO₂, CO i PM₁₀ tokom preovlađujućeg smera vetra (zimski period)

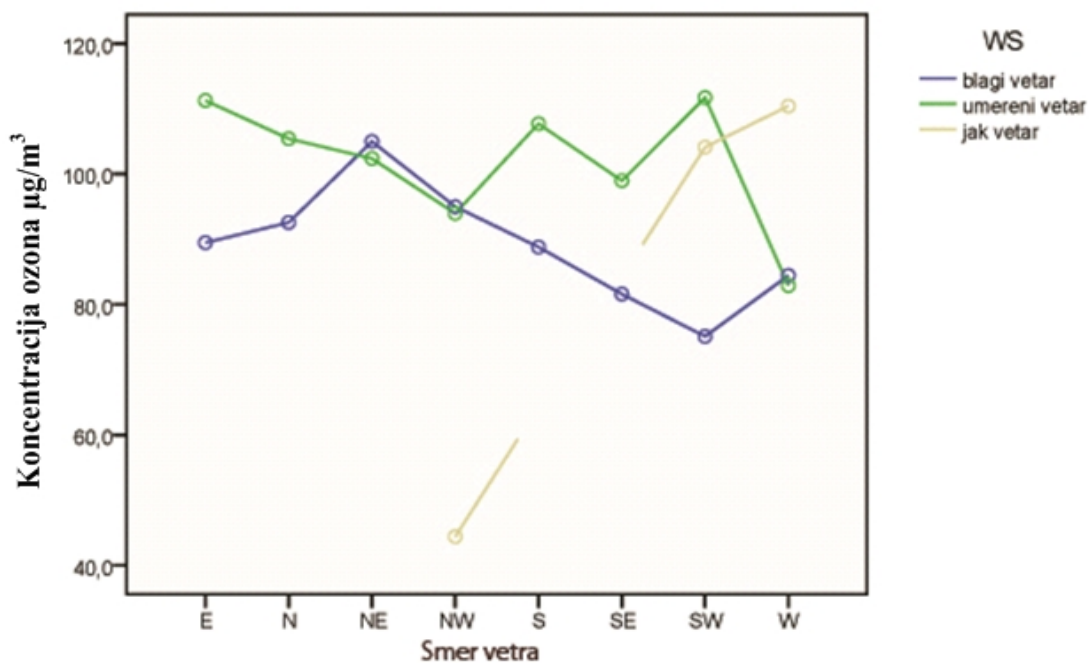
Kada se radi o primarnim polutantima, povećanje brzine vetra dovešće do većeg pomeranja vazdušnih masa i do širenja zagađenja, dok je u slučaju sekundarnih polutanata ovaj proces malo kompleksniji. U slučaju ozona, veća brzina vetra smanjuje stabilnost prizemnog vazdušnog sloja, ubrzava ulazak koncentracije ozona iz viših u niže slojeve atmosfere i na taj način se uvećava koncentracija ozona. Ipak, ako je brzina vetra previše visoka velika disperzija ozona može da poništi ulazak iz gornjih slojeva. Da bi pokazali vezu između brzine vetra i ozona, najpre je izvršena kategorizacija vetrova, prema njihovoj jačini: povetarac (manje od 0.2 m/s), blagi vetar (od 0.2 do 2 m/s), umereni vetar (od 2 do 4 m/s) i jak vetar (brzina veća od 4 m/s).



Slika 15. Veza između brzine vetra i ozona u posmatranom području

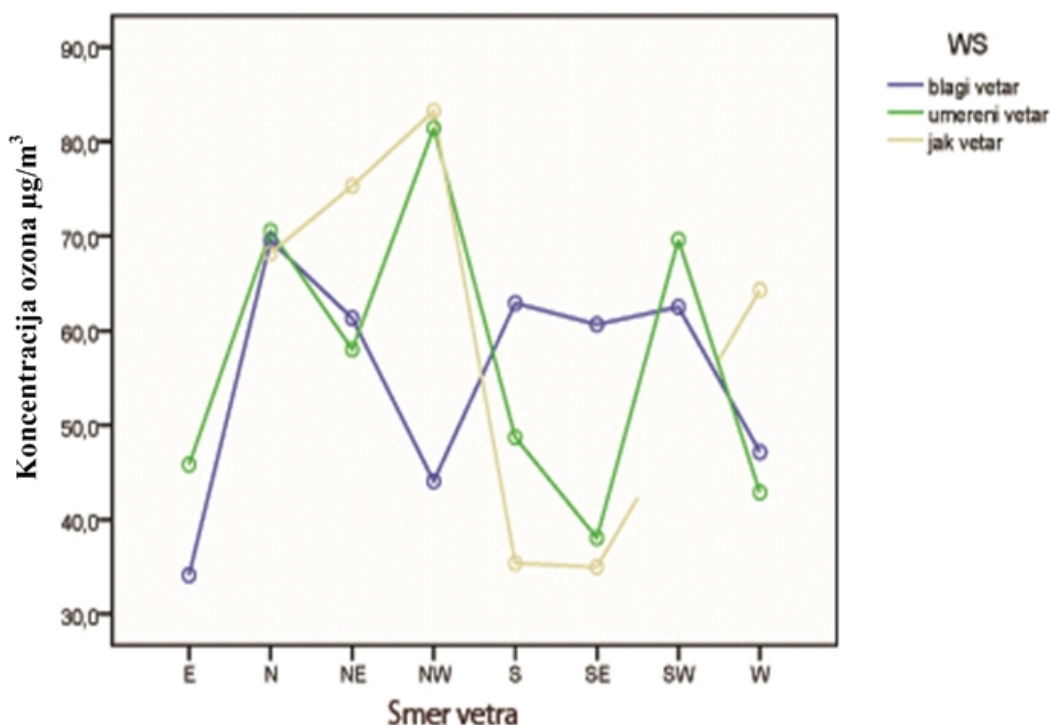
Slika 15 pokazuje da je u slučaju blagog i umerenog vetra prosečna koncentracija ozona najviša (prosečna koncentracija $65-70 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Isti je slučaj sa povetarcem, ali s obzirom da je u razmatranom periodu zabeležen samo jedan slučaj kada je brzina vetra manja od 0.2 m/s (0.18 m/s), smatra se da ovaj podatak nije reprezentativan za celu grupu.

U prethodnim slučajevima ispitana je veza između smera vetra i ozona i sa druge strane, brzine vetra i ozona. Da bi se stekla šira slika o međusobnom uticaju ova dva faktora na ozon, korišćena je GLM procedura u okviru softverskog paketa SPSS 18.0. Podaci su ponovo podeljeni na zimski i letnji period i nad njima je izvršena analiza (slika 16 i 17).



Slika 16. Veza koncentracije ozona sa brzinom i smerom vetra tokom letnjeg perioda godine

Slika 16 pokazuje da su maksimalne koncentracije ozona, iznad $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$, tokom letnjeg perioda, povezane sa umerenim vetrom iz pravca E, N, NE, S i SW, i sa blagim vetrom iz pravca NE, dok je jak vetar u tom periodu duvao samo iz pravca zapada, jugozapada i severozapada, pri čemu za prva dva pravca zabeležene koncentracije više od $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$.



Slika 17. Veza koncentracije ozona sa brzinom i smerom vetra tokom zimskog perioda godine

Tokom zimskog perioda, maksimalne koncentracije ozona bile su povezane sa jakim i umerenim vetrom iz pravca severozapad, ali se koncentracije ozona nisu kretale iznad $85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Slika 17). Može se sa slike primetiti da zavisno od jačine vetra, iz svih pravaca su beležene približno iste koncentracije ozona.

Interesantna je činjenica da tokom proučavanog perioda nijednom nije zabeležen jak vetar (brzina veća od 4 m/s) iz pravca istoka, iako je za ovo područje karakteristična košava, čija prosečna brzina, kao što je već napomenuto, iznosi od 5-11 m/s, ali ponekad njeni naleti dostižu brzinu i do čak 28 m/s, tako da prema navedenoj kategorizaciji ona spada u jače vetrove.

4 ČETVRTO POGLAVLJE

4.1 ANALIZA UTICAJA PRIMARNIH POLUTANATA NA PROMENU KONCENTRACIJE PRIZEMNOG OZONA

Mehanizam nastajanja prizemnog ozona još uvek nije u potpunosti istražen. Mišljenje je da su koncentracija ozona i odnos NO_2/NO povezani. Tako da, ako postoji pozitivna korelacija, smatra se da je proces nastajanja ozona "NO_x senzitivn". U tom slučaju, VOCs/NO_x odnos je veliki, dovodeći do zaključka da NO_x dovodi do stvaranja ozona (Shao et al., 2009). Suprotno, ako je VOCs/NO_x odnos mali, onda NO_x sprečava stvaranje ozona (Duan, et al., 2008). U takvim slučajevima, celokupna proizvodnja ozona zavisi od sadržaja VOCs u vazduhu i tada se proces stvaranja ozona smatra "VOCs senzitivn" (Lengyel et al., 2004; Shao et al., 2009). U nekim istraživanjima se pominje uticaj SO₂ i PM_{2.5} na stvaranje ozona (Odman Talat et al., 2009).

4.2 OSETLJIVOST KONCENTRACIJE PRIZEMNOG OZONA NA PROMENU KONCENTRACIJE NO_x, VOCS, CO, SO₂, PM₁₀ I OCENA RANGA SENZITIVNOSTI

Za analizu koncentracije ozona u vazduhu, korišćeni su podaci sa automatske merne stanice Zrenjanin. Podaci su prikupljeni tokom 2009., u vremenskim periodima kada su svi polutanti i meteorološki parametri mereni simultano. To su sledeći vremenski periodi:

Zima: 1-8. i 23 – 28. februar; 21 – 31. decembar

Proleće: 5 – 15. maj

Leto: 13 – 18. jul i 1 – 20. septembar

Jesen: 1 – 22. oktobar

Tokom ovih 83 dana, merenja su vršena u periodu od 0.00 do 24.00 časova, sa proračunom srednjih jednočasovnih vrednosti. Na taj način formirana je reprezentativna baza podataka za statističku obradu podataka. Mann-Whitney U neparametarski test je iskorišćen da bi se uporedili odnos između NO₂/NO koeficijenata tokom perioda visokih koncentracija ozona i onih kada su koncentracije ozona bile u normali. Faktorska analiza (PCA) je takođe odrađena, kao i matrica koeficijenata korelacije polutanata, sa ciljem da se

utvrdi potencijalni faktori koji utiču na koncentracije tih polutanata. Statistička analiza izvršena je korišćenjem statističkog paketa SPSS 18.0 (SPSS Inc, Chicago, USA).

Tabela 3 pokazuje sledeće, koncentracije NO, NO₂ i NO_x su u negativnoj korelaciji sa koncentracijom ozona ($r = -0.380$ ai $p < 0.01$; $r = -0.179$ i $p < 0.01$; $r = -0.340$ i $p < 0.01$, respektivno). Dobijeni rezultati se poklapaju sa rezultatima Lengyel et al., (2004). Koncentracije polutanata iz VOCs grupe prediktora su u negativnoj korelaciji sa koncentracijom ozona. Izračunate vrednosti za benzen, toluen, m,p - Xylene, o-Xylene i etil-benzen su $r = -0.393$ i $p < 0.01$; $r = -0.327$ i $p < 0.01$; $r = -0.285$ i $p < 0.01$; $r = -0.270$ i $p < 0.01$; $r = 0.267$ i $p < 0.01$, respektivno. Koncentracija CO je u negativnoj korelaciji sa ozonom ($r = -0.184$ i $p < 0.01$). Sa druge strane, njegova korelacija sa NO, NO₂ i NO_x je vrlo pozitivna (0.748 i $p < 0.01$; $r = 0.844$ i $p < 0.01$; 0.844 i $p < 0.01$, respektivno) pokazujući na taj način da svi oni potiču iz istog izvora. Grupa prediktora koja sadrži sumpor (SO₂ i H₂S) je u pozitivnoj međusobnoj korelaciji ($r = 0.552$ i $p < 0.01$). Ovo takođe nagoveštava njihov isti izvor nastajanja. Njihova korelacija sa ozonom je pozitivna ($r = 0.145$; $p < 0.01$ za SO₂ i $r = 0.207$; $p < 0.01$ za H₂S). Niže vrednosti koeficijenta korelacije dobijene su između koncentracija ozona i PM₁₀ ($r = -0.132$ and $p < 0.01$). Iz VOCs grupe polutanata, benzen ima najveći negativni koeficijent korelacije sa ozonom ($r = -0.393$ and $p < 0.01$).

Tabela 3. Koeficijenti korelacije između polutanata i meteoroloških parametara

	X1-Ozon	X2-SO ₂	X3-NO	X4-NO ₂	X5-NOx	X6-CO	X7-H ₂ S	X8-PM ₁₀	X9-Benzene	X10-Toluene	X11-mp- o-Xyleno	X12-Ethyl- benzene	X13-Smer vetra	X14-Brzina vetra	X15-Temp.	X16-Pritisak Rad.	X17-RH	X18-	X19-	
X1	1																			
X2	,145**	1																		
X3	-,380**	,237**	1																	
X4	-,179**	,208**	,689**	1																
X5	-,340**	,250**	,957**	,868**	1															
X6	-,189**	,126**	,748**	,844**	,844**	1														
X7	,207**	,552**	0,064	0,033	0,059	,123*	1													
X8	-,132**	,265**	,500**	,591**	,580**	,442**	-,087*	1												
X9	-,393**	,092	,645**	,731**	,735**	,729**	-,110*	,686**	1											
X10	-,327**	,07	,722**	,790**	,807**	,856**	-,003	,457**	,830**	1										
X11	-,285**	,084	,738**	,808**	,824**	,855**	0,018	,449**	,794**	,985**	1									
X12	-,270**	,033	,632**	,720**	,718**	,724**	0	,445**	,753**	,859**	,869**	1								
X13	-,267**	,09	,727**	,829**	,825**	,849**	0,023	,480**	,806**	,969**	,983**	,875**	1							
X14	,127**	-,256**	-,153**	-,133**	-,161**	-,081	0,065	-,180**	-,160**	-,134**	-,119**	-,034*	-,104*	1						
X15	,074	,176**	-,120*	-,379**	-,233**	-,315**	-,006	-,231**	-,322**	-,259**	-,248**	-,279**	-,295**	-,079	1					
X16	,473**	-,016	0,009	,184**	0,069	,305**	,352**	-,277**	-,180**	,224**	,279**	,226**	,258**	,167**	-,067	1				
X17	-,126**	0,068	0,067	-,164**	-,018	-,143**	0,042	,104*	-,006	-,180**	-,200**	-,164**	-,204**	0,003	,117*	-,310**	1			
X18	,687**	-,003	-,112*	-,069	-,115*	0,024	0,032	-,152**	-,252**	-,083	-,033	-,037	-,037	,220**	0,087	,595**	-,129**	1		
X19	-,624**	-,109*	-,078	-,267**	-,150**	-,328**	-,294**	,113*	0,083	-,243**	-,300**	-,283**	-,135**	-,135**	0,056	-,815**	,254**	-,636**	1	

** Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

* Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

Koeficijenti korelacije između benzena i drugih VOCs prediktora (Toluene, m.p-Xylen, o-Xylen i Ethylbenzene) su veoma visoki ($r = 0.830$ i $p < 0.01$; $r = 0.794$ i $p < 0.01$; $r = 0.753$ i $p < 0.01$; $r = 0.806$ i $p < 0.01$, respektivno). Ovi statistički pokazatelji otkrivaju da postoji jedan izvor emisije za sve VOC polutante. Visoke vrednosti koeficijenata korelacije između NOx i VOCs grupe ($r = 0.7 \div 0.8$), takođe pokazuju da svi oni potiču iz istog izvora zagađenja.

Iz Tabele 4, faktori ekstrakovani faktorskom analizom objašnjavaju 80.87% ukupne varijanse svih podataka

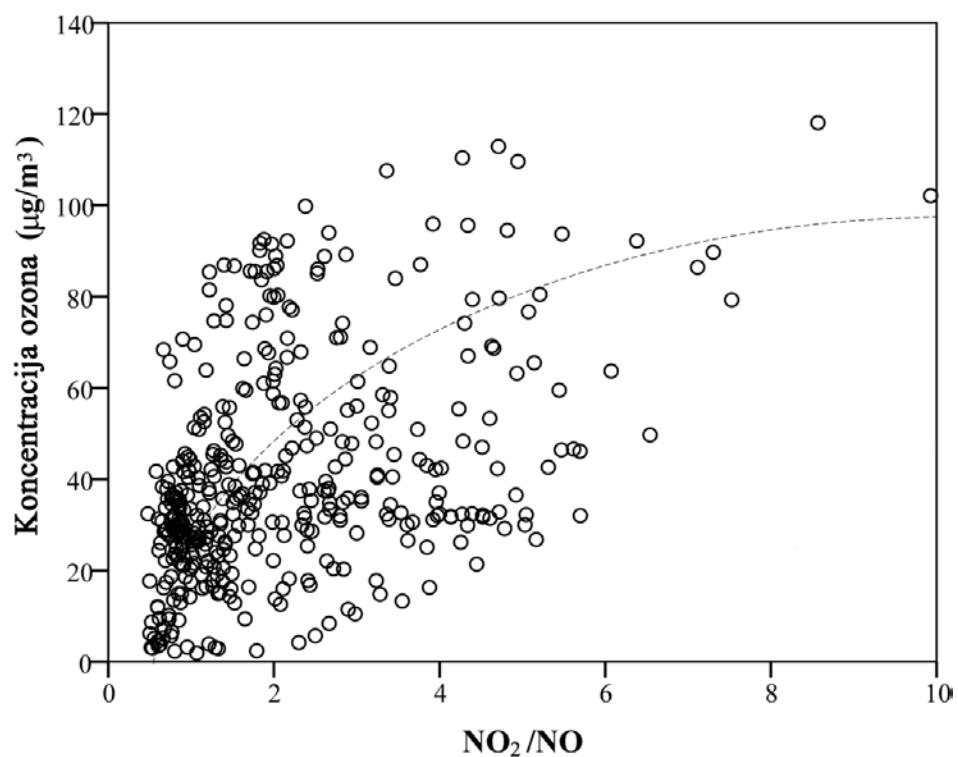
Tabela 4. Rezultati PCA analize

Ukupna objašnjena varijansa	Faktor 1 (42.851%)	Faktor 2 (17.687%)	Faktor 3 (9.246%)	Faktor 4 (5.549%)	Faktor 5 (5.538%)
Ethylbenzen	.961				
m.p-Xylene	.959				
Toluene	.954				
NOx	.918				
CO	.906				
NO ₂	.901				
o-Xylene	.871				
Benzen	.862				
NO	.820				
UV radijacija		.886			
O ₃		.873			
Vlažnost vazduha		-.828			
Temperatura		.695			
H ₂ S			.928		
SO ₂			.695		
PM ₁₀				.647	
Pritisak				.635	
Smer vetra					.795
Brzina vetra					-.568

Korišćenje faktorske analize (Principal Component Analysis -PCA) sa Varimax rotacijom i Kaiser kriterijumom izdvojilo je pet glavnih faktora, koji objašnjavaju 80.87% ukupne varijanse (tabela 4). Faktor 1 objašnjava 42.85% varijanse i sadrži u sebi VOCs, CO i NO_x, sa pozitivnom međukorelacijom. Faktor 2 (17.68% varijanse) grupiše meteorološke parametre: sunčevu radijaciju, temperaturu i relativnu vlažnost vazduha, koji imaju najveću vrednost koeficijenta korelacije sa ozonom. Faktor 3 (9.35% ukupno objašnjene varijanse) pokazuje da polutanti koji sadrže sumpor se ne emituju iz istog izvora kao VOCs i NO_x. Faktor 4 grupiše atmosferski pritisak i PM₁₀ (sa 5.55% objašnjene varijanse). Konačno, faktor 5 grupiše brzinu vetra i smer vetra sa 5.54% objašnjene varijanse.

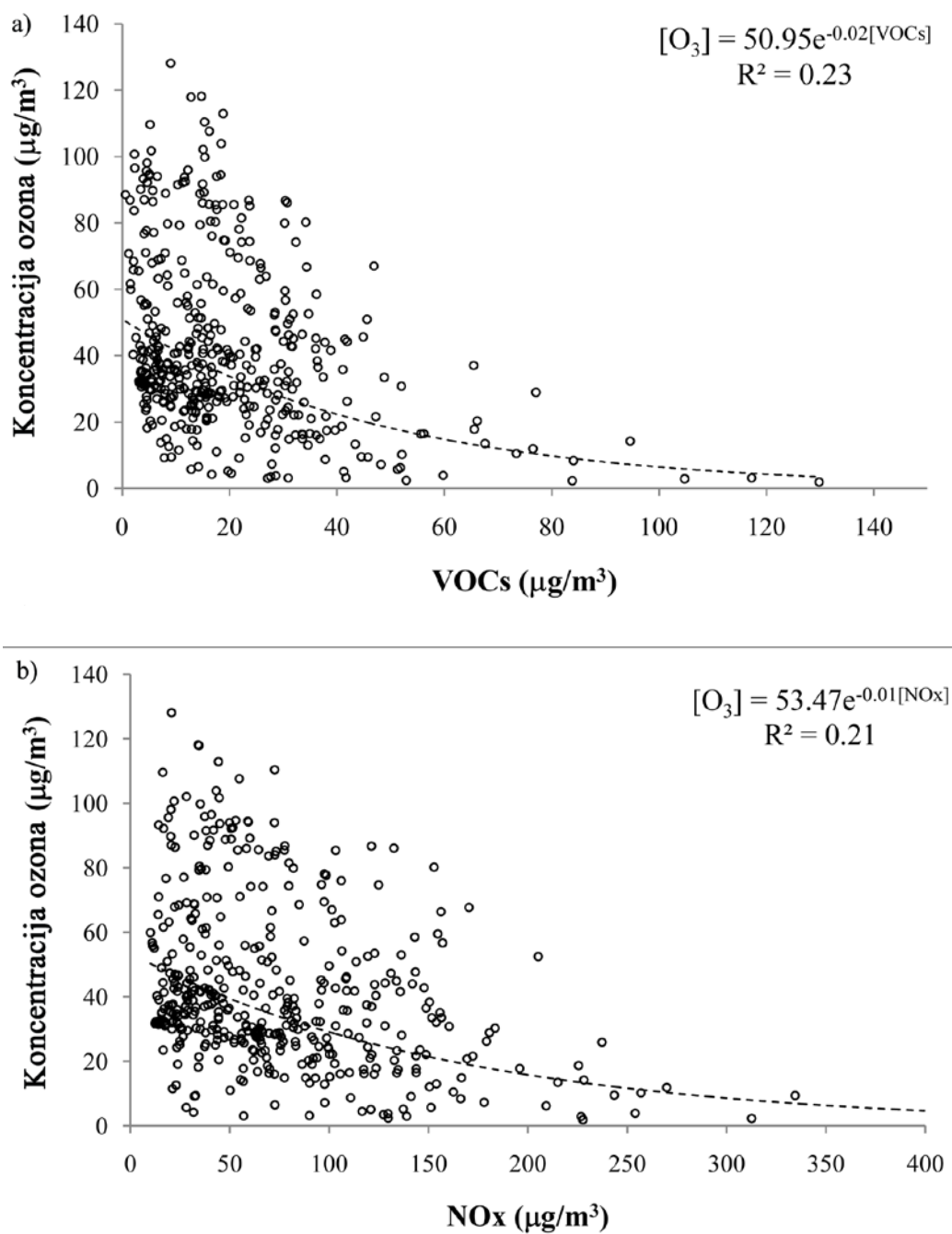
Mehanizam fotohemijske proizvodnje ozona, efikasnost procesa proizvodnje ozona u odnosu na koncentraciju NO_x i važnost NO_x u odnosu na VOCs i CO u nivou koncentracije izmerenog ozona, istraživan je od strane Trainer, et al., 2000. Uslovi pod kojima se formira ozon u ambijentalnom vazduhu određuje odnos VOCs/NO_x, na taj način odnos VOCs/NO_x može biti iskorišćen da bi se procenilo da li je proces nastajanja prizemnog ozona VOC-senzitivan ili NO_x-senzitivian (Duan et al., 2008). Vrednosti VOCs/NO_x i VOCs/CO indeksa, dobijeni u ovom istraživanju, su 0.26 ± 0.22 i 0.029 ± 0.02 ; respektivno. S obzirom na veoma niske vrednosti ovih indeksa, proces proizvodnje ozona u posmatranom području može se posmatrati kao VOCs senzitivian. U isto vreme, CO je smešten u Faktor 1 zajedno sa VOCs i NO_x, kao što je prikazano u Tabeli 4.

Da bi potvrdili dosadašnje rezultate, formiran je grafik na kome je predstavljen ozon u odnosu na indeks NO₂/NO (pogledati sliku 18). Kao što je prikazano na slici, koncentracija ozona i indeks NO₂/NO simultano rastu, nagoveštavajući stvaranje ozona u procesu fotolize NO₂. Rezultati predstavljeni na slici 18 pokazuju da su koncentracije 50 - 100 µg/m³ dostignute kada je NO₂/NO indeks u rangu između 3 i 6. Ovo pokazuje mali uticaj koncentracija NO_x u fotohemijskoj reakciji nastajanja ozona. U slučaju dominantnog uticaja NO_x na proizvodnju ozona, ovaj indeks bi trebalo da ima vrednost između 5 i 15 (Shao et al., 2009).



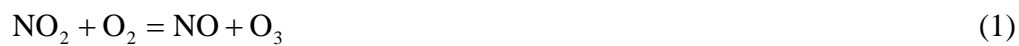
Slika 18. Veza između indeksa NO₂/NO i ozona na mernoj stanici u Zrenjaninu, za period 2009.

Rezultati dobijeni u ovom istraživanju takođe pokazuju da uvećanje koncentracija VOCs i NO_x dovodi do smanjenja koncentracije ozona (slika 19). Ovo pokazuje kompleksnost hemijskih reakcija koje se odigravaju u ambijentalnom vazduhu u regionu Banata.



Slika 19. Zavisnost koncentracije ozona od VOCs (a) and NOx (b) koncentracija

Glavna reakcija proizvodnje fotohemijskog ozona se može prikazati na sledeći način:



Na taj način, koncentracija ozona u troposferi može biti izračunata na sledeći način:

$$[\text{O}_3] = K \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{O}_2] / [\text{NO}] \quad (2)$$

gde je K – konstanta u reakciji

Uvećanje indeksa NO₂/NO (slika 18) ukazuje na mogućnost nastajanja ozona prema reakciji (1). Ipak, kada NO₂/NO indeks dostigne vrednost između 3 i 6, koncentracija ozona asimptotski teži ka vrednosti od 100 µg/m³. Posledično, ozon proizveden prema mehanizmu definisanom jednačinom (1) je ograničen tom vrednošću. Slika 19, pokazuje da koncentracija nastalog ozona opada uz povećanje koncentracija NO_x i VOCs, ukazujući na kompleksnost reakcija kojima nastaje ozon u posmatranom području. Slike 17 i 18 pokazuju nelinearnu zavisnost koncentracije ozona od koncentracija NO_x i VOCs.

Proizvodnja ozona je nesumnjivo povećana uvećanim koncentracijama NO_x sve do tačke dok je OH + NO₂ + M reakcija jača od reakcije između OH i koncentracije hidrougljenika. Smanjenje koncentracije NO_x može da stimuliše proizvodnju ozona (AEAT/ENV/R/1029 Issue 2, 2002). Takav je i slučaj sa rezultatima dobijenim u ovom istraživanju, kada se koncentracija ozona uvećava uz istovremeno smanjenje koncentracije NO_x, pokazujući na taj način da je proces nastajanja ozona u ovom području VOC senzitivn. Ovaj zaključak je zasnovan na činjenici da su VOCs uključeni u fotohemijisku reakciju i na vezu sa NO_x koji potiču iz antropogenih izvora (Jacob, 2000; Trainer et al., 2000; Atkinson, 2000). VOCs polutanti osim iz antropogenih izvora: saobraćaj, industrija (Habashi, 2009) i poljoprivredne mašine, može poticati i od vegetacije. Uzimajući u obzir da je PCA analiza grupisala VOCs, NO_x i CO u isti faktor (Faktor 1), sa 42.85% objašnjene varijanse, nije moguće jasno razgraničiti osetljivost procesa nastajanja ozona na VOCs ili NO_x senzitivn. Bilo bi mnogo podesnije uzeti u obzir njihov zajednički uticaj, sa vrlo malom tendencijom prema VOCs senzitivnosti.

Epizode visokih koncentracija ozona koje su zabeležene u ovom istraživanju, su obično praćene povišenim temperaturama i značajno većom vrednošću NO₂/NO indeksa, što pokazuje da povećanje koncentracije NO₂ ne potiče iz saobraćajnog zagađenja u posmatranoj oblasti; ovo može biti povezano sa uvećanom fotohemijском proizvodnjom ozona, temperatura je u ovom slučaju zamena za ostale meteorološke parametre koji uslovljavaju nastajanje ozona (Gonzales et al., 2010).

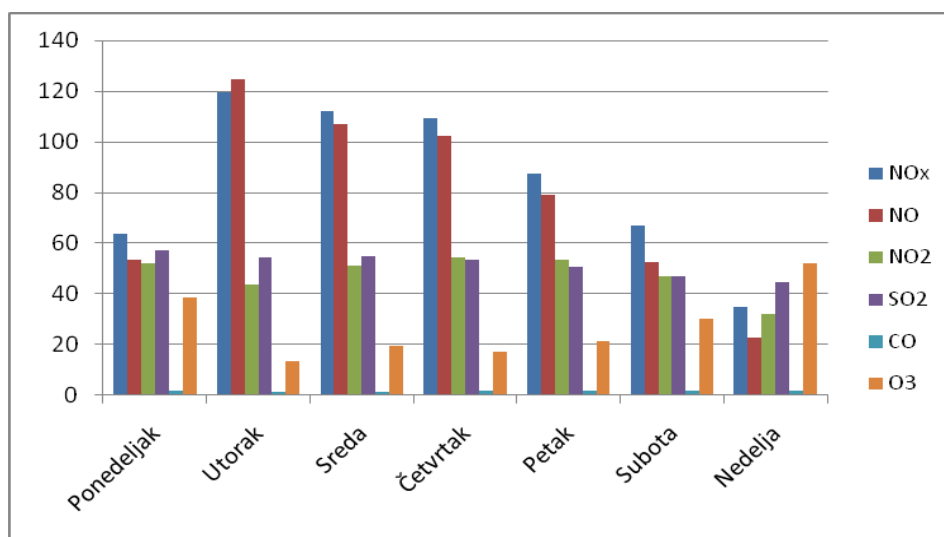
Glavni izvori VOCs i NO_x emisije, u proučavanom području Banata, su mahom antropogenog porekla. To su gasovi emitovani iz saobraćaja, što se najviše može povezati sa starijim modelima motora koji se koriste. Broj automobila koji koriste Euro 4 motore je i dalje veoma mali u ovom delu Evrope. Sa druge strane, frekvencija saobraćaja je svake godine sve veća. Takođe, značajan izvor zagađenja su poljoprivredni kompleksi kao i rafinerija nafte u Pančevu, koja je nekih 100 kilometara udaljena od Zrenjanina. Nalazišta nafte i prirodnog gasa su takođe locirane u ovom delu. Centralni podzemni rezervoar za čuvanje prirodnog gasa je smešten u ovom području. Sve ovo može značajno da utiče na uvećanje koncentracije ozona u ovoj regiji. Emisija prirodnog VOCs i BTEX potiče od vegetacije, koja je prisutna u Banatu, imajući u vidu njihovu tradiciju po pitanju poljoprivrede. Nivo VOCs, NO_x i prizemnog ozona predstavljaju veliki rizik za ljudsko zdravlje i vegetaciju u datom području. Uzimajući u obzir da je to pretežno ravničarski kraj, ova opasnost vrlo lako može biti transportovana i u druge regije.

4.3 ANALIZA VIKEND EFEKTA

Primećeno je da se emisije NO_x, CO i VOCs razlikuju tokom radnih dana (ponedeljak-petak) i tokom vikenda (subota i nedelja), s obzirom na različite industrijske aktivnosti i promene u intenzitetu saobraćaja (Cleveland et al., 1974; Lebron, 1975; Qin et al., 2004; Geng et al., 2008, Marković et al., 2008). Kao rezultat toga, javljaju se i promene u koncentraciji prizemnog ozona, zbog varijacije emisije njegovih izazivača. Ovaj fenomen poznat je pod nazivom „vikend efekat“ i izaziva veliko interesovanje s obzirom da vikend efekat predstavlja rezultat takozvanog „prirodnog atmosferskog eksperimenta“ u studijama o ozonu (Geng et al., 2008). Vikend efekat se različito manifestuje zavisno od lokacije i drugih faktora. Uticaj ovog fenomena na stvaranje ozona još uvek nije u potpunosti istražen. Nekoliko hipoteza je predloženo od strane California Air Resources Board (2001) da bi se objasnio vikend efekat: (1) VOCs senzitivan proces stvaranja ozona u kombinaciji za smanjenom emisijom NO_x tokom vikenda, (2) razlika u vremenu emisija NO_x između dana u nedelji, (3) transport ozona tokom noći petak i subota i (4) uvećana emisija prekursora tokom vikenda. Sa druge strane, Marr and Harley(2002a, b) utvrdili su sledeće,

da niska absorpcija sunčeve svetlosti usled niske koncentracije sitnih čestica tokom vikenda rezultira u povećanju koncentracije ozona, a da to može biti posledica vikend efekta. Vukovich and Mayland (1997), podržavaju treću hipotezu kao moguće objašnjenje vikend efekta u severnom delu Amerike Ranija istraživanja sprovedena u Kaliforniji, sa druge strane, podržavaju prvu hipotezu kao najverovatniji razlog pojave vikend efekta (Altshuler et al., 1995; Blanchard and Fairley, 2001; Marr and Harley, 2002a, b; Qin et al., 2004). Ako je proces formiranja ozona NO_x senzitivn, ona će smanjenje koncentracije NO_x u vazduhu dovesti do smanjenja O_3 . Sa druge strane, ako je proces formiranja ozona VOC senzitivn, tada će smanjenje koncentracije NO_x u vazduhu dovesti do povećanja koncentracija O_3 (Geng et al., 2008)..

U ovom delu disertacije biće testirana prva hipoteza. Izvršiće se analiza vikend efekta i provera da li je proces formiranja ozona u Beogradu, VOC ili NO_x senzitivn. Podaci su prikupljeni tokom oktobra 2010, sa automatske merne stanice Pančevački most u Beogradu. Korišćene su srednje jednočasovne vrednosti za sledeće polutante: SO_2 , NO_2 , NO , NO_x , CO i O_3 . Nažalost, u datom periodu koncentracije VOCs nisu merene. Najpre su izračunate prosečne vrednosti polutanata za svaki od dana u nedelji i dobijeni rezultati su prikazani na grafiku (Slika 20)



Slika 20. Prosečne vrednosti polutanata tokom radnih dana i vikenda

Dobijeni rezultati bez sumnje pokazuju da dnevne srednje vrednosti koncentracija NO, NO₂ i NO_x opadaju tokom vikenda za 82%, 25% i 71%, respektivno. Na osnovu ove činjenice, prema Geng et al. (2008), možemo zaključiti da je postavljena hipoteza potvrđena i da je proces formiranja ozona u urbanom delu Beograda VOC senzitivan. Nažalost, koncentracije VOCs nisu merene i u tom periodu.

4.3 VIŠEKRITERIJUMSKA ANALIZA RANGIRANJA URBANIH LOKACIJA NA OSNOVU KONCENTRACIJE MERENIH POLUTANATA I DEFINISANJE NIVOA ZNAČAJNOSTI UTICAJA PRIZEMNOG OZONA

Za rangiranje lokacija prema stepenu zagađenosti vazduha koncentracijama O₃, SO₂, NO₂, NO, NO_x i CO, korišćena je metoda višekriterijumskog odlučivanja - PROMETHEE. Jedan od razloga široke primene PROMETHEE/GAIA metode leži u određenim prednostima, koje ova metoda ima u odnosu na ostale metode višekriterijumskog odlučivanja, koje se ogledaju u načinu struktuiranja problema, količini podataka koje je moguće obraditi i dobroj softverskoj podršci (Macharis et al., 2004; Nikolić et al., 2010).

Za potrebe ovog istraživanja podaci su prikupljeni sa pet automatskih mernih stanica u Beogradu. Beograd je glavni grad Republike Srbije (44 ° 27 44N, 20 27 44E), nalazi se na nadmorskoj visini od 116.75 m iznad površine mora, na ušću Save u Dunav i u njemu živi oko 2 miliona stanovnika (Slika 21). Klima koja karakteriše ovo područje je umereno kontinentalna sa sva četiri izražena godišnja doba, dok je prosečna godišnja temperatura 11.7 °C.

Merenje koncentracije prizemnog ozona u Beogradu obavlja se na šest automatskih mernih stanica. Njihovu kontrolu i kalibraciju vrši Agencija za zaštitu životne sredine. Podaci o kvalitetu vazduha dostupni su na sajtu Agencije (www.sepa.gov.rs) u realnom vremenu.



Slika 21. Lokacije automatskih mernih stanica u Beogradu (1-Novu Beograd, 2-Mostar, 3-Vračar, 4-Pančevački most, 5-Stari grad)

Srednji godišnji sadržaji O_3 , SO_2 , NO_2 , NO , NO_x i CO gasa u vazduhu u urbanoj sredini Beograda, za pet lokacija (Mostar, Pančevački most, Novi Beograd, Stari grad, Vračar) prikazani su u Tabeli 5.

Tabela 5. Srednje mesečne vrednosti koncentracije polutanata (O₃, SO₂, NO₂, NO, NO_x i CO) u vazduhu u urbanom delu grada Beograda za period oktobar 2010.godine

Lokacija		SO ₂	NO _x	NO	NO ₂	CO	O ₃
Lokacija 1 (Novi Beograd)	Sred.vredr	15.7	51	24.84	34.97	0.59	31.59
	Stand.dev.	17.35	63.51	49.85	27.06	0.45	21.34
	Min	0.3	4	0.2	5.5	0.1	1.5
	Median	10.35	33.7	8.55	28.9	0.5	30.2
	Max	154	428	339	120	3.3	90
Lokacija 2 (Mostar)	Sred.vredr	25.52	131.95	87.26	58.51	1.16	14.85
	Stand.dev.	21.28	121.36	104.42	25.54	0.96	15.76
	Min	0.5	12	2.5	128	0.2	1.5
	Median	20.2	91	47.5	55.1	0.9	9.3
	Max	126	688	595	152	5.5	176
Lokacija 3 (Vračar)	Sred.vredr	20.98	48.05	32.26	32.64	0.74	31.6
	Stand.dev.	15.36	53.59	61.09	17.3	0.63	18.84
	Min	1.8	5.6	1	6.7	0.3	2
	Median	17.5	32.5	11.55	29	0.6	30.35
	Max	92	429	460	118	4.5	86.1
Lokacija 4 (Pančevački mc)	Sred.vredr	52.51	94	87.45	48.35	1.68	25.05
	Stand.dev.	6.73	66.09	72.81	20.31	0.49	17.19
	Min	40.5	5.7	1.5	8.7	0.7	5
	Median	53	78	70	47.5	1.7	21.55
	Max	66.6	305	325	121	2.9	77.2
Lokacija 5 (Stari grad)	Sred.vredr	13.34	38.43	15.85	33	0.58	34.92
	Stand.dev.	6.14	36.23	25.87	19.27	0.33	17.7
	Min	0.6	3.5	0.3	4.7	0.2	3.3
	Median	13.6	31.2	9.45	31.35	0.5	34.4
	Max	46.8	304	217	112	2.8	84.2

Na osnovu raspoloživih podataka, izvršena je višekriterijumsko rangiranje lokacija, na osnovu sadržaja O₃, SO₂, NO₂, NO, NO_x i CO u vazduhu.

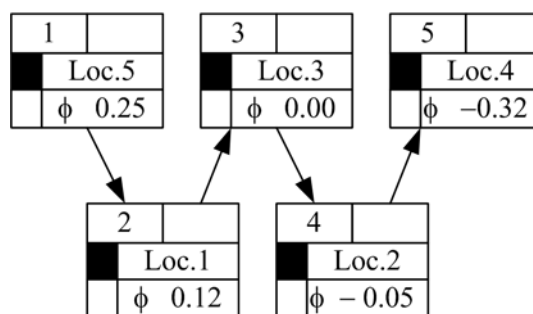
Za potrebe formiranja modela, dodeljeni su potrebni parametri za svaki od kriterijuma. Ove vrednosti uključuju uticaj kriterijuma, tj. učešće polutanata na određenim lokacijama, sa tendencijom njihovog minimiziranja. Dakle, model podrazumeva rangiranje najboljih alternativa-lokacija sa najmanjim prisustvom štetnih gasova u vazduhu u skladu sa dodeljenim setom funkcija preferencije i težinama kriterijuma (Tabela 6). Linearna funkcija preferencije je odabrana kao funkcija preferencije za kriterijume koji definišu

sadržaj štetnih gasova u vazduhu, u usvojenim pragovima indiferencije i preferencije (Q i P), u zonama od 5% i 30%, respektivno.

Tabela 6. Težinski koeficijenti za date kriterijume

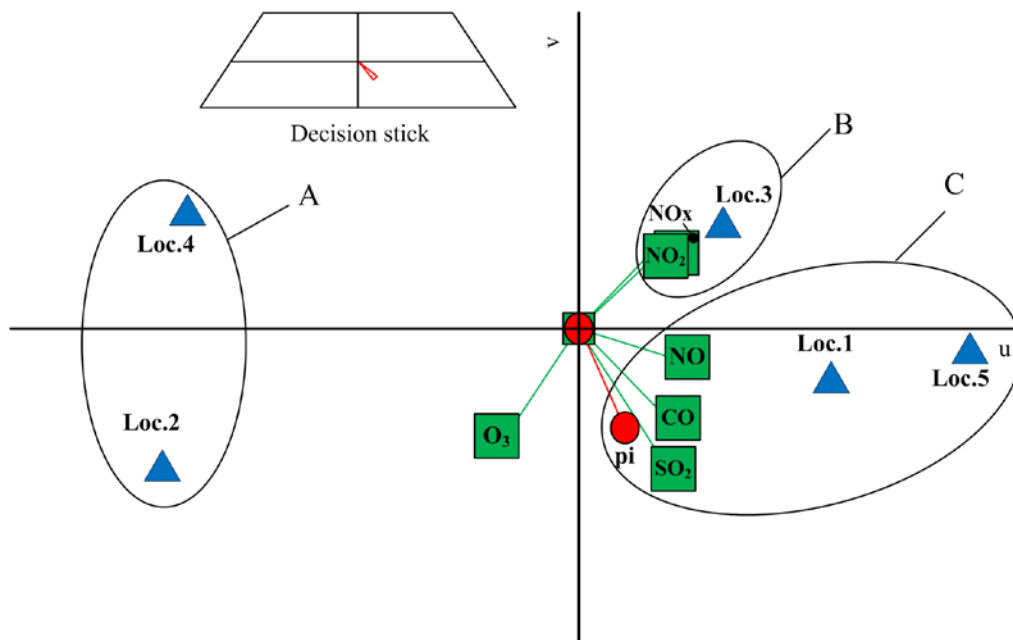
Kriterijum	Težinski koeficijent
O ₃	0.4
NO _x	0.2
NO	0.1
NO ₂	0.1
CO	0.1
SO ₂	0.1

PROMETHEE vrši kompletno rangiranje od najbolje do najgore lokacije, u odnosu na prisutnost polutanata u vazduhu na tim lokacijama. Korišćenjem softverskog paketa Decision Lab 2000, na osnovu podataka iz Tabela 5 i 6, dobijene su vrednosti pozitivnog (Φ^+) i negativnog toka (Φ^-), a samim tim i neto toka (Φ), slika 22.



Slika 22. Rangiranje lokacija prema sadržaju polutanata u vazduhu

Rezultati rangiranja ukazuju da je najbolje rangirana lokacija, merna stanica Stari grad, a da su najlošije rangirane, u odnosu na postavljene kriterijume, merne stanice Mostar i Pančevački most.



Slika 23. GAIA ravan

Sa ciljem da se dobije jasnija slika PROMETHEE II rangiranja, kreirana je GAIA ravan (slika 23). GAIA ravan obezbeđuje jasnije viđenje najbolje rangiranih mernih stanica, u odnosu na prisustvo određenih polutanata. Posebno bi trebalo naglasiti udaljenost lokacija od koordinatnog početka, takođe kada je štap odluke dugačak najbolje rangirana lokacija je postavljena u njegovom smeru. Polutanti ili kriterijumi u GAIA ravni prikazani su u obliku zelenih kvadrata, dok plavi trouglovi reprezentuju rangirane lokacije. S obzirom da je u ovom primeru korišćena minimizirana funkcija preferencije, polutanti koji su povezani sa određenom lokacijom postavljeni su suprotno od te kolacije. Na taj način, GAIA ravan u ovom primeru pokazuje da su merne stanice Mostar i Pančevački most, lokacije sa najvišim prisutnim koncentracijama polutanata u vazduhu. Evidentno je da lokacija Pančevački most nije dobra ni prema jednom kriterijumu, ali i da su obe lokacije (Mostar i Pančevački most) smeštene suprotno od štapa odluke, koji predstavlja kompromisno rešenje u odnosu na date kriterijume i njihove težinske koeficijente. Za razliku od njih, merna stanica Vračar ima najniže koncentracije NO_x i NO₂ u vazduhu, merna stanica Novi Beograd ima najniže koncentracije NO, CO i SO₂ i, konačno, najbolje rangirana lokacija je Stari grad, s obzirom da je najbliža štapu odluke i svi kriterijumi su okrenuti ka njoj.

5 PETO POGLAVLJE

5.1 MODELOVANJE PROCESA STVARANJA PRIZEMNOG OZONA

Hemijski proces formiranja i uništavanja ozona u prizemnim slojevima i troposferi je vrlo nelinearan. Stoga su potrebni numerički modeli zbog razumevanja samog procesa nastajanja ozona, ali i zbog predviđanja kretanja budućih koncentracija u svetlu trenutnih, predloženih i mogućih kontrola emisija zagađivača. Nijedan predloženi model ne pokriva proces stvaranja ozona na svim nivoima (od lokalnog do globalnog), tako da je potrebno razviti više različitih, ali povezanih modela. Da bi se predvidele buduće koncentracije ozona potrebno je razviti model koji opisuje i objašnjava kompleksnu vezu koja postoji između prizemnog ozona i velikog broja varijabli koje doprinose njegovom stvaranju ili uništavanju.

Naučna literatura obiluje pristupima i modelima za predviđanje koncentracija ozona. Ta predviđanja su bazirana na razvijanju dva različita modela: a). deterministički modeli zasnovani na zakonima fizike i b). statistički modeli. Atmosferski disperzioni modeli koji simuliraju fizičke i hemijske procese u atmosferi, korišćeni su ranije za predikciju ozona (Moussiopoulos et al., 1995). Međutim takvi modeli nisu odgovarajući, s obzirom da zahtevaju poznavanje posebnih aspekata odigravanja reakcija, složena izračunavanja i veliki broj ulaznih parametara (Chaloulakou et al., 2003). Imajući ove nedostatke u vidu, statistički modeli su počeli da se upotrebljavaju kao alternativa determinističkim modelima, prilikom predviđanja ozona. Njihova jednostavnost predstavlja njihovu prednost u odnosu na determinističke modele, međutim ozbiljan nedostatak je što se odnose samo na specifičnu oblast, s obzirom da su bazirani na lokalnim podacima (Sousa et al., 2006). Predloženo je mnogo linearnih (Robeson and Steyn, 1990) i nelinearnih modela. Iako su linearni modeli lakši za korišćenje i smatraju se prihvatljivim, oni ne uzimaju u obzir nelinearnosti koje postoje u vezi ozona. Ti nedostaci, sa druge strane, mogu biti nadoknađeni korišćenjem neuronskih mreža. Istraživači su se bavili poređem linearnih i nelinearnih metoda (Chaloulakou et al., 2003) i kao rezultat dobili bolje performanse neuronskih mreža u odnosu na linearnu regresiju. Schlink je sa saradnicima (2003) izvršio komparaciju među petnaest različitih statističkih metoda za predikciju ozona, uključujući i

linearne i nelinearne metode, i pokazao na taj način da bi neuronske mreže trebalo koristiti u većini slučajeva, s obzirom da one podržavaju i nelinearne veze među varijablama.

Prateći trendove u literaturi, ovaj deo disertacije proverava da li je metoda Veštačkih neuronskih mreža pouzdanija od modela linearne regresije prilikom predviđanja budućih koncentracija ozona u urbanim delovima. Istraživanje je sprovedeno u urbanom delu Zrenjanina, 2009.godine. Korišćeni podaci prikupljeni su na automatskoj mernoj stanici koja se nalazi u samom centru grada. Oba modela su razvijena korišćenjem istog seta ulaznih podataka, koji obuhvataju koncentracije polutanata i meteorološke podatke.

5.1 VIŠESTRUKA LINEARNA REGRESIONA ANALIZA PROCESA STVARANJA PRIZEMNOG OZONA

Višestruka linearna regresija je statistička metoda koji pomaže razumevanju veze između zavisne varijable i seta nezavisnih ulaznih varijabli. Kao statistički alat, višestruka regresija se često koristi radi postizanja sledećih ciljeva: Da bi se pronašla najbolja jednačina predikcije za set varijabli, da bi se utvrdila strukturna veza i dalo objašnjenje za veoma složene multivarijantne veze, kao što je slučaj sa analizom puta (path analysis) i slično (Ho, 2006)

Za modelovanje koncentracije prizemnog ozona u vazduhu u urbanom području grada Zrenjanina, korišćeni su podaci merne stanice u tom gradu. Podaci su prikupljeni tokom 2009.godine, u periodu januar-decembar. Merenje ulaznih ($X_{11} - X_{36}$) i izlaznog (Y) parametra izvršeno je pomoću automatske merne stanice u Zrenjaninu, pri čemu su dobijene srednje jednočasovne vrednosti polutanata i meteoroloških parametara. Svih 1,562 seta podataka prikupljenih na ovaj način obezbeđuju sledeće:

▪ Ulazni parametri modela: koncentracija SO_2 u vazduhu ($\mu g/m^3$) = X_{11} , koncentracija CO u vazduhu ($\mu g/m^3$) = X_{12} , koncentracija H_2S u vazduhu ($\mu g/m^3$) = X_{13} , koncentracija NO u vazduhu ($\mu g/m^3$) = X_{14} , koncentracija NO_2 u vazduhu ($\mu g/m^3$) = X_{15} , koncentracija NO_x u vazduhu ($\mu g/m^3$) = X_{16} , koncentracija PM_{10} u vazduhu ($\mu g/m^3$) = X_{17} , koncentracija benzena (B) u vazduhu ($\mu g/m^3$) = X_{21} ,

koncentracija toluena (T) u vazduhu ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) = X_{22} , koncentracija m,p-Xylene u vazduhu ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) = X_{23} , koncentracija o-Xylene u vazduhu ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) = X_{24} , koncentracija Ethylbenzene u vazduhu ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) = X_{25} , pravac vetra = X_{31} , brzina vetra (m/s) = X_{32} , vazdušni pritisak (mb) = X_{33} , temperatura vazduha ($^{\circ}\text{C}$) = X_{34} , sunčevo zračenje (W/m^2) = X_{35} , RHx (%) = X_{36} .

▪ Izlazni parametar modela: koncentracija prizemnog ozona u vazduhu ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) = Y.

Pre faze izgradnje modela ispitane su sve ekstremne tačke zbog mogućih odstupanja. Nakon toga, ostalo je 1,477 setova podataka za dalju analizu. Vrednosti izmerenih ulaznih podataka ($X_{11} - X_{36}$) i indikatora kvaliteta vazduha ispitivanih u ovom istraživanju, kao i rezultat procesa Y u formi deskriptivnih statističkih podataka, prikazani su u Tabeli 7. Tabela 7. Vrednosti ulaznih (X_i) i izlaznih (Y) varijabli u modelu – deskriptivna statistika

Br.	Mereni parametri	Jedinica	Simbol u modelu	Opseg	Min	Maks	Std. devijacija			
							Statis.	Std. greška	Varijansa	
1.	SO ₂	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	X _{1.1}	220.4	.0	220.4	17651	.5962	229147	525082
2.	CO	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	X _{1.2}	3937	0	3937	738.89	12928	496835	246845423
3.	H ₂ S	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	X _{1.3}	73.91	.00	73.91	19636	.16270	625268	39096
4.	NO	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	X _{1.4}	232.4	.7	233.1	28495	.7208	277018	767388
5.	NO ₂	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	X _{1.5}	125.8	4.0	129.8	32967	.5473	210322	442354
6.	NOx	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	X _{1.6}	446.3	41034	451.8	76516	15230	585321	3426008
7.	PM ₁₀	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	X _{1.7}	378.9	.0	378.9	42078	.9161	352083	1239627
8.	B	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	X _{2.1}	14.40	.00	14.40	16015	.05703	219180	4804
9.	T	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	X _{2.2}	29.33	.00	29.33	24257	.07458	286618	8215
10.	p-Xylene	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	X _{2.3}	20	0	20	17168	.058	2233	4987
11.	o-Xylene	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	X _{2.4}	20333	.00	20333	.4682	.03126	120120	1443
12.	Ethylbenzene	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	X _{2.5}	10	0	10	.42	.030	1143	1306
13.	Smer vetra	$^{\circ}$	X _{3.1}	344	10	354	188.11	1837	70605	4985082
14.	Brzina vetra	m/s	X _{3.2}	14366	.18	20941	16843	.02270	.87241	.761
15.	Temperatura vazduha	$^{\circ}\text{C}$	X _{3.3}	47.6	-12.5	35.1	15136	.2498	95989	92140
16.	Vazdušni pritisak	hPa	X _{3.4}	38	982	1020	1006.65	0.14	29707	33816
17.	Sunčevo zračenje	W/m^2	X _{3.5}	844	4	848	136.36	5452	209518	43897918
18.	Relativna vlažnost	%	X _{3.6}	75	17	92	64.96	.434	16688	278491
19.	Ozon	mg/m^3	Y	160.7	40969	162.0	70111	.8850	340110	1156750

Za definisanje korelacione zavisnosti u obliku: output modela (Y) = f inputa modela ($X_{11} - X_{36}$), izvedena je bivariaciona korelaciona analiza. Kao rezultat ove analize izračunati su Pearson-ovi koeficijenti korelacije (PC), sa odgovarajućom statističkom značajnošću (Tabela 8).

Tabela 8. Matrica korelacije za ulazne (X1.1 – X3.6) i izlazne (Y) varijable u posmatranom slučaju

Y	X _{1,1}	X _{1,2}	X _{1,3}	X _{1,4}	X _{1,5}	X _{1,6}	X _{1,7}	X _{2,1}	X _{2,2}	X _{2,3}	X _{2,4}	X _{3,1}	X _{3,2}	X _{3,3}	X _{3,4}	X _{3,5}	X _{3,6}			
	Ozon	SO ₂	CO	H ₂ S	NO	NO ₂	NOx	PM ₁₀	Benzene	Toluene	mpXylene	oXylene	benzene	Smer	Brzina	Temp.	Pritisak	Rad.	Vlaz.vaz	duha
Y	1																			
X _{1,1}	-0.42	1																		
X _{1,2}	-0.159**	0.109**	1																	
X _{1,3}	-0.006	0.635**	-0.045	1																
X _{1,4}	-0.197**	0.264**	0.764**	0.173**	1															
X _{1,5}	-0.066*	0.231**	0.746**	0.041	0.655**	1														
X _{1,6}	-0.166**	0.276**	0.823**	0.140**	0.963**	0.835**	1													
X _{1,7}	0.059*	0.120**	0.273**	-0.035	0.266**	0.410**	0.341**	1												
X _{2,1}	-0.362**	0.006	0.018	-0.112**	-0.001	0.225**	0.072**	0.299**	1											
X _{2,2}	-0.211**	-0.014	0.082**	-0.109**	0.026	0.303**	0.126**	0.258**	0.884**	1										
X _{2,3}	-0.227**	0.009	0.133**	-0.074**	0.080**	0.333**	0.176**	0.244**	0.824**	0.977**	1									
X _{2,4}	-0.355**	0.033	0.144**	-0.029	0.097**	0.307**	0.178**	0.224**	0.829**	0.927**	0.956**	1								
X _{2,5}	-0.339**	0.044	0.160**	-0.026	0.111**	0.328**	0.197**	0.231**	0.821**	0.929**	0.966**	0.968**	1							
X _{3,1}	-0.033	-0.150**	-0.052*	-0.018	-0.093**	-0.088**	-0.100**	-0.050	-0.038	-0.050	-0.040	-0.001	-0.014	1						
X _{3,2}	-0.124**	0.257**	-0.237**	0.012	-0.137**	-0.293**	-0.205**	-0.172**	0.073**	0.030	0.017	0.027	0.011	-0.071**	1					
X _{3,3}	0.647**	0.030	0.073**	0.221**	0.181**	0.075**	0.076**	-0.302**	-0.057*	-0.024	-0.108**	-0.101**	-0.023	-0.227**	-0.227**	1				
X _{3,4}	0.050	0.025	-0.036	0.026	-0.078**	0.008	0.028	-0.194**	-0.279**	-0.305**	-0.306**	-0.312**	-0.008	0.032	0.032	-0.076**	1			
X _{3,5}	0.359**	0.128**	0.006	0.154**	-0.009	0.004	-0.007	-0.041	-0.042	0.031	0.052*	0.040	-0.001	0.183**	0.183**	0.512**	-0.083**	1		
X _{3,6}	-0.496**	-0.209**	-0.070**	-0.180**	-0.005	-0.287**	-0.105**	-0.034	0.023	-0.143**	-0.165**	-0.111**	-0.114**	0.142**	-0.042	-0.692**	0.124**	-0.613**	1	

** Nivo značajnosti p<0.01 (2-tailed).

* Nivo značajnosti p<0.05 (2-tailed).

Ako se posmatraju rezultati deskriptivne statistike (Tabela 7) može se primetiti da neke od ulaznih varijabli (X_{24} , X_{25} i X_{32}) imaju malu varijansu. Ovaj slučaj je analiziran tokom faze modelovanja u istraživanju.

Da bismo definisali zavisnost izlaznog parametra, kao funkcije ulaznih parametara, korišćenjem višestruke linearne regresije sa prihvatljivim nivoom pouzdanosti (jaka korelacija), neophodno je da vrednost Pearson-ovog koeficijenta korelacije (PC) bude blizu 0.5 sa statističkom značajnošću ($p \leq 0.05$). Korelacija sa verovatnoćom (p) iznad 0.05 nije statistički značajna.

Analiza podataka predstavljena u Tabeli 8 ukazuje na to da u narednim slučajevima nema statističke značajnosti za korelaciju između zavisne varijable Y i prediktora (X_{ij}): $Y - X_{11}$, $Y - X_{16}$, $Y - X_{31}$, $Y - X_{34}$. Pozitivna vrednost PC ukazuje na to da sa povećanjem vrednosti prediktora dolazi do povećanja vrednosti Y , dok negativna vrednost PC ukazuje na inverznu zavisnost između X_{ij} i Y .

Uzimajući u obzir da mnoge varijable imaju prihvatljiv nivo statističke značajnosti ($p \leq 0.05$), donet je zaključak da bi višestruka linearna regresiona analiza trebalo da bude adekvatan alat za modelovanje ispitivanog događaja.

Za potrebe regresione analize, skup od 1,477 setova podataka podeljen je u dve grupe. Prvu grupu čini 1,031 (70%) nasumično izabranih setova podataka i ona je korišćena za treniranje modela, dok drugu grupu čini 446 (30%) preostalih setova podataka iz početne baze podataka i ona je korišćena za testiranje modela.

Linearna zavisnost koncentracije ozona u vazduhu (Y) od uticajnih parametara ($X_{11} - X_{36}$) postignuta je korišćenjem SPSS softverske aplikacije – verzija 18.0 (SPSS Inc., Chicago, IL). Kompletni linearni model, razvijen tokom treniranja modela, prikazan je u nastavku (1).

$$Y = 80.362 + 0.091 \cdot X_{1,1} - 3.210 \cdot X_{1,2} - 2.225 \cdot X_{1,3} + 2.023 \cdot X_{1,4} - 0.003 \cdot X_{1,5} - 0.782 \cdot X_{1,6} + 0.164 \cdot X_{1,7} - 3.311 \cdot X_{2,1} + 3.466 \cdot X_{2,2} + 11.299 \cdot X_{2,3} - 23.383 \cdot X_{2,4} - 9.7 \cdot X_{2,5} + 0.013 \cdot X_{3,1} - 4.279 \cdot X_{3,2} + 1.162 \cdot X_{3,3} + 0.004 \cdot X_{3,4} + 0.013 \cdot X_{3,5} - 0.435 \cdot X_{3,6} \quad (R^2 = 0.663) \quad (1)$$

Rezultati ANOVA testa razvijenog modela prikazani su u Tabeli 9.

Tabela 9. Rezultati ANOVA^{a,b} testa dobijeni tokom faze treniranja modela

	Zbir kvadrata	df	Srednja vrednost kvadrata	F	Nivo značajnosti
Regresija	790.968.763	18	43.942.709	114.606	0.000
Residual	401.830.218	1012	383.426		
Ukupno	1.192.798.981	1030			

a. Prediktori: (Constant), $X_{3,6}$, $X_{3,2}$, $X_{2,1}$, $X_{3,1}$, $X_{1,2}$, $X_{3,4}$, $X_{1,6}$, $X_{1,7}$, $X_{3,5}$, $X_{1,1}$, $X_{3,3}$, $X_{1,5}$, $X_{2,5}$, $X_{1,3}$, $X_{2,2}$, $X_{2,4}$, $X_{2,3}$, $X_{1,4}$

b. Zavisna varijabla: Y

Značajna F statistika (Tabela 9) ukazuje da je korišćenje modela bolje nego pretpostavljanje/nagađanje srednje vrednosti. Takođe, značajnost F statistike je manja od 0.05, što znači da varijacije objašnjene modelom nisu izazvane slučajno.

“Regresija” prikazuje informacije o varijansi izračunatoj za model, a “Residual” prikazuje informacije o varijaciji koja nije izračunata za model. Odnos od 66% : 34% objašnjava da je 66% vrednosti zavisne varijable (Y) objašnjeno modelom.

Rezultati koji opisuju suštinu modela višestruke linearne regresije za fazu treniranja prikazani su u Tabeli 10.

Tabela 10. MLRA modela dobijena tokom faze treniranja

Model	R	R ²	Prilagođeni R ²	Std. greška procene
1	0.814 ^a	0.663	0.657	195.813

a Prediktori: (Constant), $X_{3,6}$, $X_{3,2}$, $X_{2,1}$, $X_{3,1}$, $X_{1,2}$, $X_{3,4}$, $X_{1,6}$, $X_{1,7}$, $X_{3,5}$, $X_{1,1}$, $X_{3,3}$, $X_{1,5}$, $X_{2,5}$, $X_{1,3}$, $X_{2,2}$, $X_{2,4}$, $X_{2,3}$, $X_{1,4}$

b Zavisna varijabla: Y

Višestruki koeficijent korelacije (R) pokazuje linearnu korelaciju između zapaženih i modelom predviđenih vrednosti zavisne varijable. Njegova visoka vrednost (0.814) ukazuje

na jaku vezu. R^2 (koeficijent determinacije) je kvadratna vrednost višestrukog koeficijenta korelacije i uzima vrednost od nula do jedan. On pokazuje da je približno 66% varijacije u Y objašnjeno modelom, kao što je već i pokazao odnos “regression-residual”.

Kako je dalja mera jačine i snage modela odgovarajuća, izvršeno je poređenje standardne greške procene u modelu (Tabela 10) sa standardnom greškom devijacije od Y prikazanoj u tabeli deskriptivne statistike (Tabela 7). Bez prethodnog znanja o vrednostima $X_{11} - X_{36}$, najbolja pretpostavka za Y bila bi oko 70.11% sa standardnom devijacijom od 34.01. Sa druge strane, kroz model višestruke linearne regresione analize, greška procene je znatno niža, oko 19.58%.

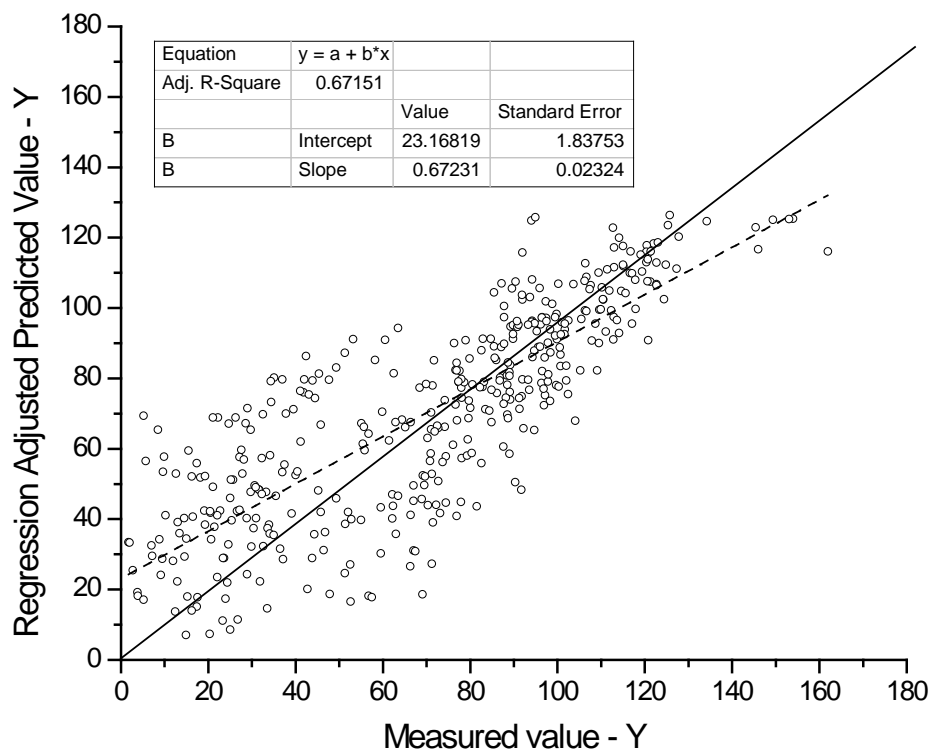
Pored toga, nakon postizanja kolinearne analize koeficijenata u modelu, dobijeni rezultati pokazuju da bi mogao da postoji problem sa multikolinearnošću modela. Za neke prediktore, vrednosti “partial” i “part” korelacije izvode se grubo od “zero-order” korelacije (Tabela 11). Ovo znači, na primer, da mnoge varijanse u Y koja je objašnjena sa X_{33} je takođe objašnjeno i drugim varijablama. “Tolerance” je procenat varijanse datog prediktora koji ne može biti objašnjen drugim prediktorima. Stoga, ekstremno male tolerancije u slučaju prediktora X_{12} , X_{13} , X_{14} , X_{22} , X_{23} , X_{24} i X_{25} pokazuju da skoro sve varijanse datih prediktora mogu biti objašnjene drugim prediktorima.

VIF (Variance inflation factor) manji od 2 se obično smatra problematičnim, što je u ovom modelu slučaj kod gotovo svih prediktora. Izuzetak su prediktori X_{17} , X_{31} , X_{32} i X_{34} . Takođe, važan faktor kolinearne analize je uslovni indeks (condition index). Njegove vrednosti koje su veće od 15 ukazuju na mogući problem, a vrednosti veće od 30 ukazuju na ozbiljan problem. Četiri u ovom primeru su veći od 30, koji ukazuju na ozbiljan problem. Izvršen je pokušaj da se ovaj problem reši kroz postupak regresije, koristeći postupni metod selekcije modela, uz nadu da će većina prediktora ostati u finalnom modelu. Nažalost, nije dokazana kolinearna situacija.

Tabela 11. Rezultati analize kolinearnosti MLRA modela

Varijabla	Correlations			Collinearity Statistics	
	Zero-order	Partial	Part	Tolerance	VIF
X _{1,1}	-.063	.070	.041	.444	2.254
X _{1,2}	-.124	-.039	-.022	.246	4.064
X _{1,3}	-.046	-.155	-.091	.469	2.132
X _{1,4}	-.184	-.091	-.053	.000	2,636.932
X _{1,5}	-.042	-.097	-.057	.002	627.968
X _{1,6}	-.148	.088	.052	.000	4,999.786
X _{1,7}	.108	.225	.134	.653	1.532
X _{2,1}	-.354	-.113	-.066	.102	9.840
X _{2,2}	-.197	.070	.041	.021	48.772
X _{2,3}	-.214	.148	.087	.015	68.855
X _{2,4}	-.349	-.274	-.165	.043	23.311
X _{2,5}	-.330	-.103	-.060	.036	27.842
X _{3,1}	-.024	.046	.026	.912	1.097
X _{3,2}	-.162	-.149	-.087	.612	1.634
X _{3,3}	.654	.277	.168	.258	3.883
X _{3,4}	.044	.020	.011	.890	1.123
X _{3,5}	.357	.098	.057	.483	2.072
X _{3,6}	-.476	-.202	-.120	.313	3.195

Međutim, nakon razvijanja modela u fazi treniranja, valjanost modela je ostvarena u fazi testiranja, koristeći drugi deo baze podataka (ukupno 446 vektora). Proračunati koeficijent determinacije slabije raste u poređenju sa fazom treniranja i sada iznosi 0.672. Slika 24 prikazuje uporedni prikaz proračunatih i izmerenih vrednosti koristeći pristup višestruke linearne regresije za posmatrani događaj.



Slika 24. Zavisnost između izračunatih i izmerenih koncentracija ozona u vazduhu (- idealna pozicija; --- regresiona linija; o vrednosti izračunate korišćenjem MLRA modela u fazi testiranja)

Selekcija varijabli za faze treniranja i testiranja izvršena je koristeći nasumični generator brojeva i nije bilo subjektivnog uticaja. Takođe, svi setovi podataka su ispitivani pre višestruke linearne regresije. Ekstremno visoke varijable su izbrisane iz početne baze podataka. Na ovaj način dobijeni su rezultati koji na realan način reprezentuju proces istraživanja.

5.2 NELINEARNA REGRESIONA ANALIZA PA POSEBNIM OSVRTOM NA VEŠTAČKE NEURONSKE MREŽE (ANNS – ARTIFICIAL NEURAL NETWORKS)

Veštačke neuronske mreže predstavljaju vrstu alata koja olakšava istraživanje velikih sistema na način na koji do sad nije bilo moguće. Primena ove metode je u poslednjoj dekadi doživela eksplozivni rast, ali se njene mogućnosti još uvek istražuju. Na više načina, neuronske mreže se mogu posmatrati kao nelinearni pristup multivarijantnim statističkim metodama, koje nije ograničen pretpostavkama normalnosti i linearnosti. Iako neuronske mreže svoje korene imaju van granica statistike i donekle se posmatraju kao alternativa statističkim metodama, neki istraživači smatraju da ovakav način posmatranja ustvari predstavlja krčenje puta za viđenje neuronskih mreža kao metodu komplementarnu statističkim metodama (Demuth and Beale, 2002).

Generalno posmatrano, neuronska mreža najčešće sadrži jedan ulazni sloj, jedan ili više skrivenih slojeva i jedan izlazni sloj. Svaki sloj sadrži jedan ili više neurona. Neuroni su međusobno povezani težinskim koeficijentima. Neuron u posmatranom sloju prima informacija od svih neurona iz prethodnog sloja.

Neuronska mreža korišćena za razvoj modela u ovom istraživanju prikazana je na slici 25. Kao što se može videti, ova mreža se sastoji od tri sloja. Slojevi, koji su opisani kao ulazni, skriveni i izlazni sloj, mogu sadržati i , j i k broj čvorova, respektivno. Svaki čvor ulaznog (skrivenog) sloja je povezan sa čvorom u skrivenom (izlaznom) sloju pomoću težinskih veza. Broj čvorova i u ulaznom sloju mreže jednak je inputima procesa, a takođe broj čvorova k u izlaznom sloju jednak je broju autputa procesa. Međutim, broj skrivenih čvorova j je podesiva parametarska veličina, određena pitanjima kao što su željena približnost i generalizacija sposobnosti mrežnog modela.

Takozvani „back propagation“ algoritam modifikuje mrežu tako što minimizira standardnu grešku između zahtevanih i stvarnih rezultata mreže. „Back propagation“ algoritam koristi kontrolno učenje u kojem je input, isto kao i željeni output, kontrolisan i selektovan (Eberhart and Dobbins, 2002).

Upotreba Veštačkih neuronskih mreža obično podrazumeva tri faze. Prva faza je faza treniranja, koja se vrši na 70-80% nasumično selektovanih podataka iz početne baze podataka. Tokom nje dostignuta je i korekcija težinskih parametara kroz neophodan broj iteracija, sve dok je srednja kvadratna greška između proračunatih i izmerenih output mreže minimalna. Druga faza je testiranje, tokom koje je preostalih 20-30% podataka korišćeno za testiranje mreže. U ovoj fazi, mreža koristi težinske parameter određene u prethodnoj fazi. Ovih 20-30% podataka je sada inkorporirano u mrežu kao nove ulazne vrednosti X_i koje se zatim transformišu u nove outpute Y_i . Treća faza je faza validacije mreže na kompletno novi set podataka. Obično se ovaj set podataka sastoji od podataka iz novih eksperimentalnih merila istog procesa. Faza validacije predstavlja finalni nivo uspešnog ili neuspešnog predviđanja uz pomoć mreže razvijene na prethodna dva nivoa, na buduću bazu podataka (Živković et al., 2009b; Liu et al., 2009).

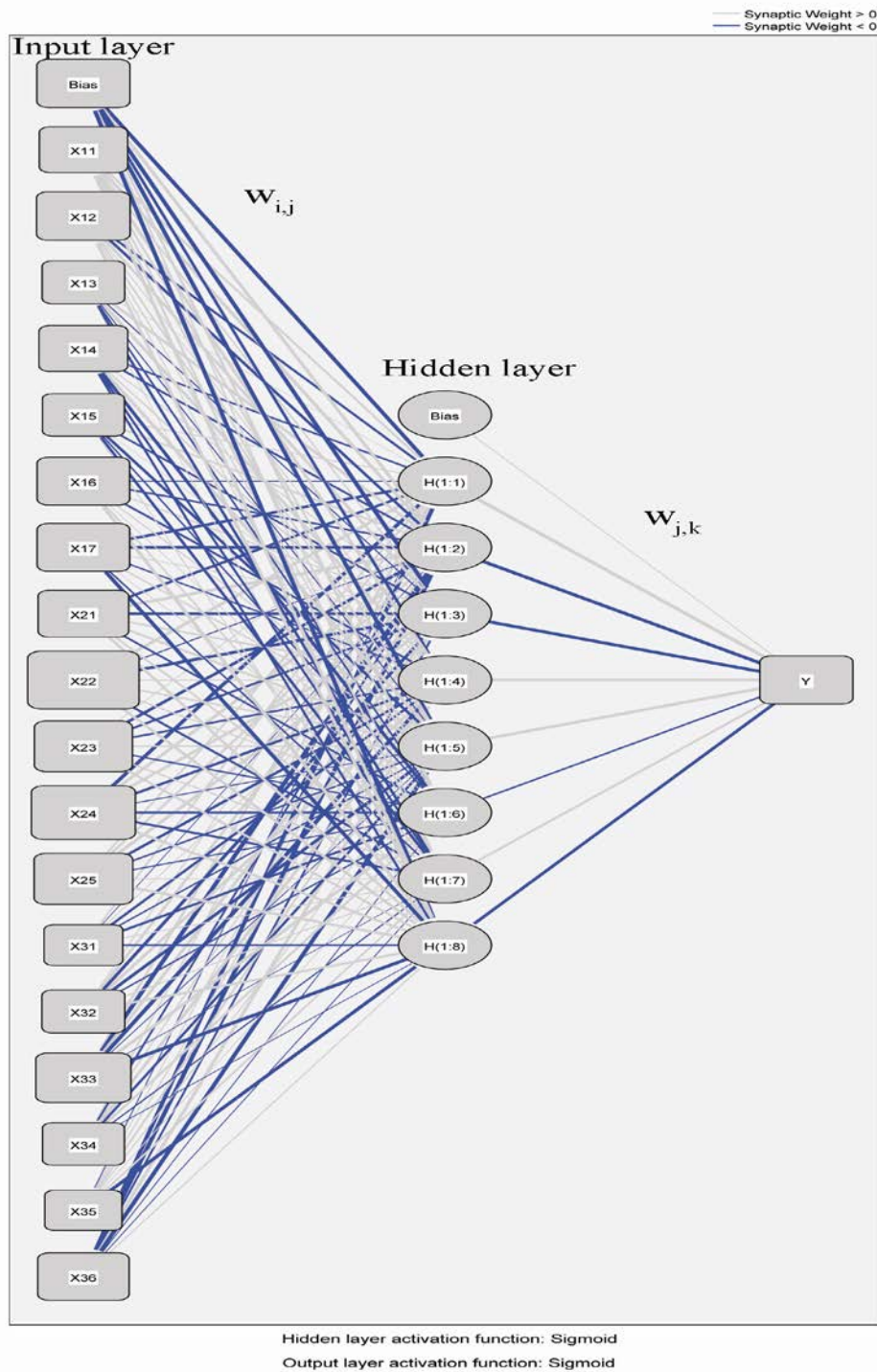
Rezultati dobijeni korišćenjem ANN metodologije

Metodologija neuronskih mreža primenjena je u cilju modelovanja koncentracije ozona u ambijentalnom vazduhu u urbanoj sredini grada Zrenjanina, korišćenjem podataka čija je deskriptivna statistika prikazana u Tabeli 7. Slično kao kod Višestruke linearne regresije (MLRA) set od 1477 ulaznih i izlaznih podataka je podeljen u dve grupe. Prva grupa sadrži 1,030 (70%) nasumično odabranih podataka, koji su korišćeni za treniranje mreže, a druga grupa sadrži ostatak od 467 (30%) podataka i oni su korišćeni za testiranje mreže.

Za formiranje ANN konfiguracije, korišćeni su prethodno definisani ulazni parametri X_{11} – X_{36} i izlazni parametar Y (koncentracija ozona u vazduhu), kao elementi mrežne arhitekture.

Neuronska mreža prikazana na slici 25 sastavljena je od tri sloja: ulazni, skriveni i izlazni sloj. Neuroni koji čine ulazni sloj sadrže informacije o ulaznim parametrima procesa X_i (nezavisne varijable), dok jedini neuron u izlaznom sloju koji generiše izlazne informacije je indikator kvaliteta procesa Y (zavisna varijabla). Prikladan broj neurona u skrivenom sloju određen je nakon treniranja i testiranja nekoliko mreža. Ovaj proces je

neophodan s obzirom da premali broj neurona u skrivenom sloju mogu izazvati velike greške prilikom treniranja i testiranja, kao rezultat nefitovanja i statističke greške. Sa druge strane, previše neurona u skrivenom sloju mogu prouzrokovati malu grešku prilikom treniranja, ali veliku prilikom testiranja kao rezultat prefitovanja i visoke varijanse. U ovom istraživanju korišćena je iterativni pristup da bi se odredio optimalni broj neurona u skrivenom sloju, na taj način isprobano je 13 mreža, u opsegu sa od 2 do 14 neurona u skrivenom sloju. Najbolji rezultat je dobijen sa mrežnom arhitekturom prikazanom na slici 25.

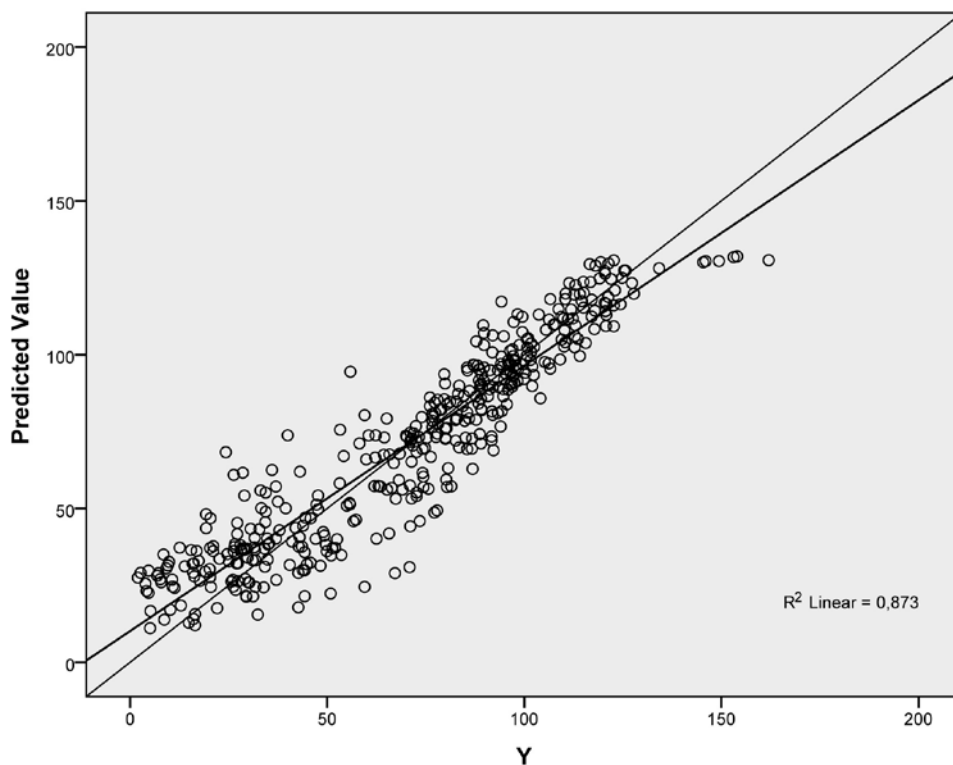


Slika. 25. Arhitektura neuronske mreže za predikciju koncentracije ozona u funkciji ulaznih parametara

U fazi treniranja mreže, za svaku od mrežnih arhitektura, određeni broj iteracija je izveden sve dok greška između izmerenih koncentracija ozona u vazduhu Y i izračunatih vrednosti nije minimalizovana i ostala konstantna.

Nakon razvijanja ovakve „trenirane“ mreže, faza testiranja je odrađena korišćenjem prostalih podataka (466 vektora). U ovoj fazi, svih 13 struktura skrivenih slojeva su uključeni, sve dok nije dobijena minimalna greška predikcije u modelu. Neuronska mrežna struktura prikazana na slici 25, sa 8 neurona u skrivenom sloju, predstavlja model sa najmanjom greškom u predikciji.

Za tako konstruisanu neuronsku mrežu koeficijent determinacije iznosi $R^2 = 0.919$ za fazu treniranja. Tokom faze testiranja, dobijen je koeficijent determinacije malo niži u odnosu na fazu treniranja i iznosi 0.873, kao što je prikazano na slici 26.



Slika. 26. Poređenje izračunatih i izmerenih vrednosti korišćenjem neuronskih mreža za predikciju koncentracije ozona (Y) u vazduhu

Poređenjem sa MLRA modelom možemo zaključiti da je zabeležena potpuno drugačija situacija, što znači da je mnogo bolje fitovanje dobijeno sa podacima korišćenim tokom faze treniranja, nego tokom faze testiranja. Objašnjenje za to može biti činjenica da je MLRA model osetljiv na raspored ekstremnih tačaka i u setu podataka korišćenim za testiranje, kao i za treniranje modela. Sa druge strane na ANNs, kao nelinearni pristup modelovanju, ne utiče ova pojava. Dobijeni rezultati pokazuju da podaci korišćeni u ovom istraživanju mogu biti korišćeni za predikciju kretanja koncentracije ozona u prizemnom sloju vazduha.

6 ŠESTO POGLAVLJE

6.1 EPIZODE ULTRAVISOKIH KONCENTRACIJA PRIZEMNOG OZONA U URBANOJ SREDINI

Epizode prizemnog ozona se definišu kao vremenski periodi tokom kojih koncentracije ozona prelaze propisane granične vrednosti koje su predložene pravilima i standardima. Visoke koncentracije ozona su čvrsto povezane sa meteorološkim uslovima i najčešće se javljaju tokom sunčanih dana, kada primarni polutanti (pre svega NO_x i VOCs) stupaju u reakcije, pod uticajem sunčevog zračenja i visokih temperatura (Atkinson, 2000, Jacob, 2000, Geng, et al, 2008, Shao, et al, 2009). Proces stvaranje ozona se odvija u različitim vremenskim i prostornim zonama: pojačana emisija visoko reaktivnih polutanata u urbanim sredinama, može dovesti do povećane koncentracije ozona u samom gradu i njegovoj okolini. Međutim, primarni polutanti mogu takođe biti transportovani i na stotine i hiljade kilometara daleko, uzrokujući stvaranje ozona daleko od samog izvora zagađenja (Fiala et al., 2003).

Svetska zdravstvena organizacija (WHO, 2008) naglašava rizik koji povišene koncentracije ozona imaju na zdravlje ljudi i vegetaciju. Ozon štetno utiče na respiratorne organe i kao rezultat toga beleži se porast mortaliteta u oblastima sa povećanim koncentracijama ozona (Bates, 2005; Filleul, 2006; Zanobetti and Schwartz, 2008). Kao primer, tokom Avgusta 2003, kada su u zapadnim zemljama zabeležene 15-dnevne visoke temperature i neobično visoke koncentracije ozona, oko 15,000 više osoba je umrlo u tom periodu u Francuskoj (Vautard et al., 2005). Istraživanja koja su sprovedena u 23 evropska grada pokazala su da kad se koncentracija ozona uveća za 50 - 60 µg/m³ (prosečna vrednost za 1 h), dnevna stopa mortaliteta raste linearno (Gryparis, 2006). Slične studije sprovedene su i u SAD u 98 gradova i pokazale su da koncentracije do 40 µg/m³ nemaju značajan efekat na mortalitet, a da se sa koncentracijama od 70-80 µg/m³ pa naviše smrtnost se povećava linearno (Bell, et al, 2006). Uprkos dokazanoj činjenici o štetnosti koje povećane koncentracije ozona imaju na sav živi svet, beleži se trend njegovog uvećanja u EU, SAD i drugim delovima sveta (Jaffa, 2003; Derwent, 2007; Geng, et al, 2008). Sa druge strane, podaci za zemlje u tranziciji su veoma ograničeni. S obzirom da Srbija spada u tu grupu zemalja, situacija vezana za monitoring vazduha je veoma kompleksna. Pre tranzicije,

velike proizvodne firme su imale svoje fabrike u Srbiji. Ipak, ekološki monitoring nije uspostavljen na sistemskom nivou za bilo koju od tih fabrika. S obzirom da su tom periodu bili angažovani značajni proizvodni kapaciteti, vrlo je sigurno da su emisije polutanata koji utiču na stvaranje ozona bile znatno više nego danas. Na primer, u periodu pre 1990. godine proizvodnja bakra u topionici bakra u Boru bila je tri puta veća. Stoga se može zaključiti da je kvalitet vazduha bio znatno gori u tom periodu. U periodu od 1990-2000. godine, zbog ekonomskih sankcija koje su uvedene Srbiji od strane Ujedinjenih Nacija, proizvodni kapaciteti su opali, a i ekologija je bila veoma zapostavljena. Briga o ekologiji u Srbiji je počela tek tokom procesa tranzicije. Nakon 2000. godine, srpska vlada odlučila je da prilagodi nacionalne propise vezane za ekologiju sa regulativom EU i Svetske zdravstvene organizacije. Sa druge strane, privatizacija fabrika je počela u isto vreme. Stara tehnologija je zamenjena novom, koju su doneli strani investitori. Ipak, proizvodni kapaciteti su i dalje ispod onog nivoa na kojem su bili pre 1990. godine. Tako se može zaključiti da je kvalitet vazduha bolji nego što je bio pre tranzicije. Ipak najvažnije je naglasiti da je ekološka svest u Srbiji uvećana nakon tranzicije.

Svetska zdravstvena organizacija i EU, preko dugoročnih ciljeva do 2020. godine, želi da smanji dalje uvećanje koncentracije ozona, pre svega preko redukcije emisije primarnih polutanata koji utiču na njegovo stvaranje (NO_x i VOCs). EU je uspostavio sistem za monitoring koncentracije ozona i drugih polutanata u vazduhu. U Srbiji, koja teži da postane član Evropske Unije, ozon se meri na 16 lokacija, još od 2009. godine, ali povratna reakcija još uvek nije zabeležena.

Motiv za ovo istraživanje bile su zabeležene epizode ultravisokih koncentracija ozona tokom novembra 2010.godine, u opsegu od 120 do 3000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, koje su registrovane na mernoj stanici, u urbanom delu Bora, gde živi oko 5,000 ljudi. Takođe, u blizini merne stanice nalazi se Institut za rudarstvo i metalurgiju, u kome je zapošljeno oko 200 radnika, čije je zdravlje ozbiljno ugroženo, kao i vegetacija u okolnim parkovima. Uvećane koncentracije ozona u blizini merne stanice Institut uzrokovane su povećanim koncentracijama NO_x (VOCs nisu mereni u tom periodu) koji se emituje iz obližnjih fabrika, koje se bave periodičnom proizvodnjom sekundarnih sirovinama, kao što su: pokidane bakarne žice, elektronski otpad i ostalo. Epizode u kojima se vrši prerada ovog materijala dovele su do

epizoda uvećanih koncentracija NO_x , koji je u direktnoj vezi sa uvećanim koncentracijama ozona. Takođe, još neki mogući izvori stvaranja ozona obrađeni su u ovom delu. Epizode visokih koncentracija ozona zabeležene su nekoliko puta u toku godine, što predstavlja rizik za ljudsko zdravlje, pre svega za zdravlje zaposlenih u Institutu, a zatim i za svo ostalo stanovništvo u gradu. Sa istom emisijom polutanata, tokom letnjeg perioda, uz više temperature i veće sunčevo zračenje, opravdano se mogu očekivati nove epizode čak i viših koncentracija ozona, koje mogu izazvati ozbiljne posledice.

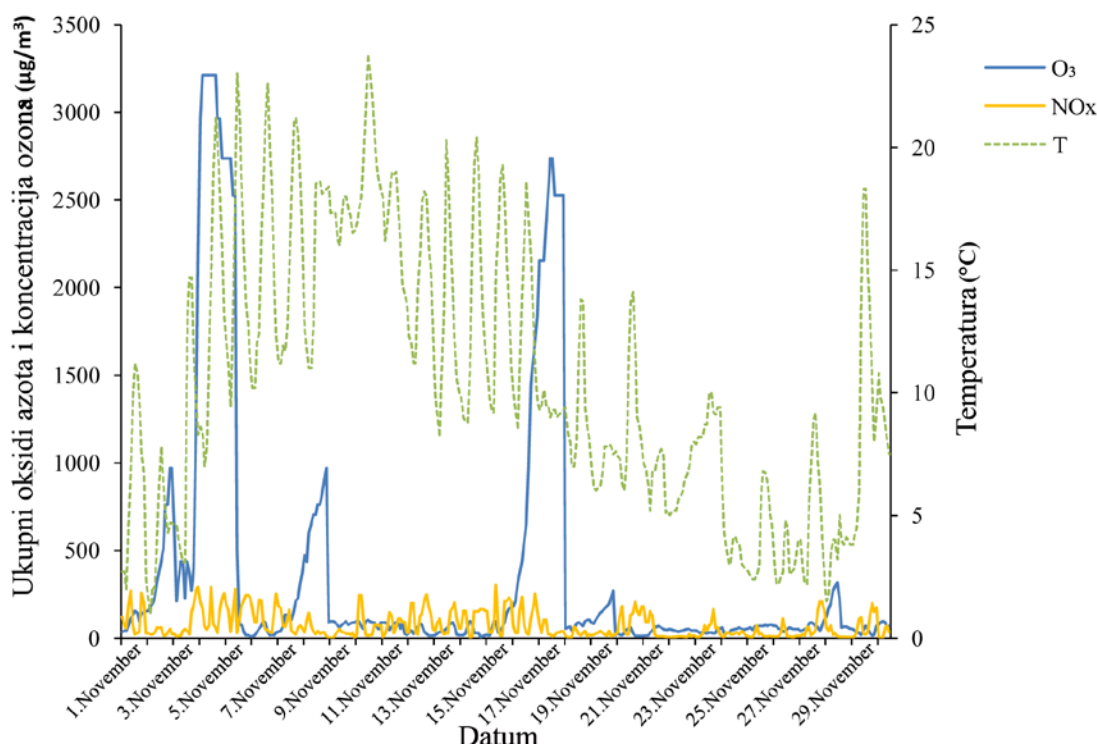
Merna stanica, na kojoj su registrovane visoke koncentracije ozona, nalazi se u Boru, gde živi skoro 40,000 stanovnika (slika 27). Na ovoj mernoj stanici mereni su sledeći polutanti: O_3 , CO , PM_{10} , NO , NO_x , NO_2 , TRS i SO_2 . Merenja su ponovljena na svakih 2 minuta i izračunate su prosečne dvočasovne vrednosti za interval od 0-24 h. Osim sadržaja polutanata u vazduhu, simultano su mereni i meteorološki parametri: brzina vetra (WS), smer vetra (WD), atmosferska temperatura (AT) atmosferski pritisak (BPR) i relativna vlažnost vazduha (RH_x).



Slika 27. Lokacija automatske merne stanice (1-merna stanica, 2-industrijska zona, 3-urbana sredina)

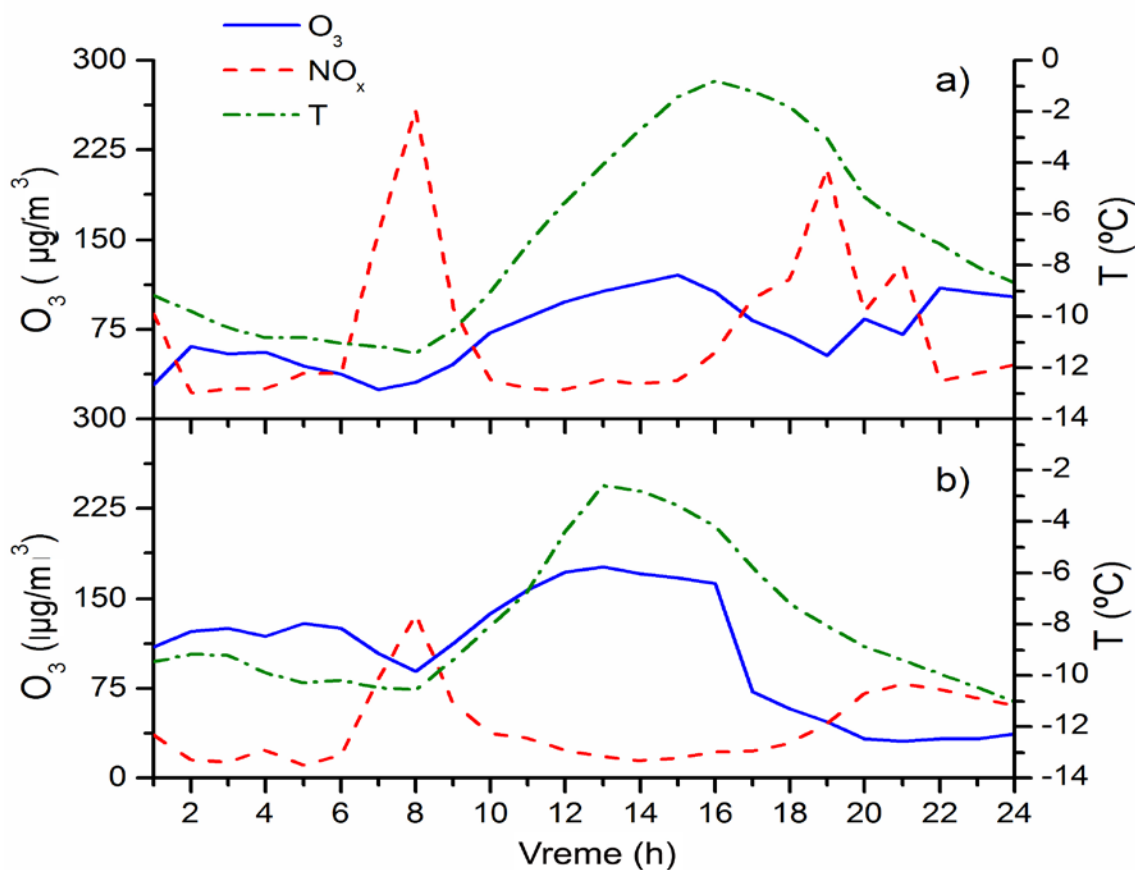
6.2 REZULTATI

Izmerene srednje jednočasovne vrednosti varirale su u velikom intervalu od 7.38 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ do 3213 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Epizode visokih koncentracija, preko 1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, privlače posebnu pažnju, s obzirom da su tolike koncentracije zabežene samo u Madridu, 29. aprila 2000., u veoma kratkom vremenskom intervalu od 1 h. U kineskim metropolama, u Pekingu i Šangaju, registrovane su koncentracije od 424 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 2005. godine (Peking) i 251 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 2004. godine (Šangaj) u veoma kratkim vremenskim intervalima (Chan and Yao, 2008; Duan et al., 2008). U naučnim radovima epizode visokih koncentracija ozona u opsegu od 100-200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ objašnjene su u poslednjih nekoliko godina (Lengyel et al., 2004; Jose et al., 2005; Derwent et al., 2007; Geng et al., 2008; Gonzales et al., 2010; Martin et al., 2010), sa posebnim osvrtom na njihovo štetno dejstvo na ljudsko zdravlje i vegetaciju (Gryparis et al., 2004; Bates, 2005; Bell et al., 2006; WHO, 2008).



Slika 28. Povezanost između epizoda ozona, azotnih oksida i temperature u Boru, novembar 2010.godine

Varijacije koncentracije ozona, ukupnih azotnih oksida i temperature, prikazani su na slici 28. Dobijeni rezultati merenja pokazuju da su epizode visokih koncentracija ozona trajale nekoliko dana: 120-3000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ tri dana, zatim 120-2500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ četiri dana i dve epizode koncentracija do 1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, svaka po tri dana. Odnosno, epizode visokih koncentracija ozona trajale su 12 dana ili čak 40% analiziranog perioda. Promene u zabeleženim epizodama ozona odvijale su se na 3-5 h u zavisnosti od epizoda visokih koncentracija NO_x , potvrđuju osetljivost procesa stvaranja ozona od NO_x , kao i da mehanizam nastajanja i distribucije ozona zavisi od meteoroloških uslova. Kontrolni test ovog fenomena izvršen je za epizode uvećane koncentracije ozona iznad 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, koje su zabeležene 1. i 2. februara 2011., iako je temperatura vazduha bila niska od -2 do -12 °C (slika 29).



Slika 29. Povezanost između epizoda ozona, azotnih oksida i temperature u Boru tokom (a) 01.02.2011. i (b) 02.02.2011.

Ipak, bilo bi previše pretenciozno tvrditi da sva količina detektovanog ozona potiče samo od oksidacije NO_x . Međutim, da bi se dobile koncentracije ozona više od $3000 \mu\text{g}/\text{m}^3$, koncentracija NO_2 mora biti u rangu $2870 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Kleinman, 2000). Na taj način dolazi se do zaključka da postoje i drugi izvori nastajanja ozona koje bi trebalo detektovati. Nažalost, drugi izvori ozona (VOCs) se još uvek ne mere na ovoj mernoj stanici. Tako da se može pretpostaviti da su i oni mogući izvor visokih koncentracija ozona, a deo se može pripisati i vazдушnim strujama koje nose zagađivače daleko od samog izvora nastajanja.

Uvećane koncentracije ozona tokom dana ostaju iste i tokom noći, kada su UV zračenje i temperature znatno niže u odnosu na dnevne vrednosti i traju po nekoliko dana. Očigledno je da su epizode visokih koncentracija NO_x konstantne i da traju po nekoliko dane, koliko traju i periodi prerade otpadnog materijala u lokalnim fabrikama. Emisija NO_x i VOC iz lokalnih manjih fabrika, koje se nalaze u blizini merne stanice, je glavni uzročnik visokih koncentracija ozona (Slika 26).

Izmerene vrednosti koncentracija polutanata i meteoroloških parametara tokom novembra 2010. godine, sa izračunatim prosečnim vrednostima za svaka 2 sata, omogućilo je formiranje baze podataka, koji sadrži 360 setova podataka. Statistička pouzdanost podataka zasnovana na varijansi podataka može se smatrati prihvatljivom, osim za koncentracije ugljen monoksida (CO) i ukupnog redukovano sumpora (TRS). Da bi se bolje razumele i lakše objasnile epizode visokih koncentracija ozona ukupan set podataka je podeljen u dve grupe: prva grupa podataka odnosi se na koncentracije ozona do $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (gornja granica određena direktivom EU) i pokriva 69% podataka. Druga grupa podataka obuhvata koncentracije iznad granične vrednosti od $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i pokriva 31% podataka, kada je rizik po ljudsko zdravlje i vegetaciju evidentan. U jednom delu analiziranog perioda, od 01.11. do 21.11.2010. rad topionice bakra u Boru je bio obustavljen, tako je uticaj ovog najvećeg zagađivača vazduha u Boru, isključen.

Za obradu podataka korišćene su različite statističke metode. Izvršen je pokušaj modelovanja zavisnosti koncentracije ozona od drugih polutanata i meteoroloških parametara. Usled nedostatka podataka za VOCs, kao i zbog ograničenog seta podataka modelovanje pomoću NRA (nelinearna regresiona analiza) i ANN (veštačke neuronske mreže) ne daje korisne rezultate. Ipak, uvećane koncentracije ozona tokom čak 10 dana u

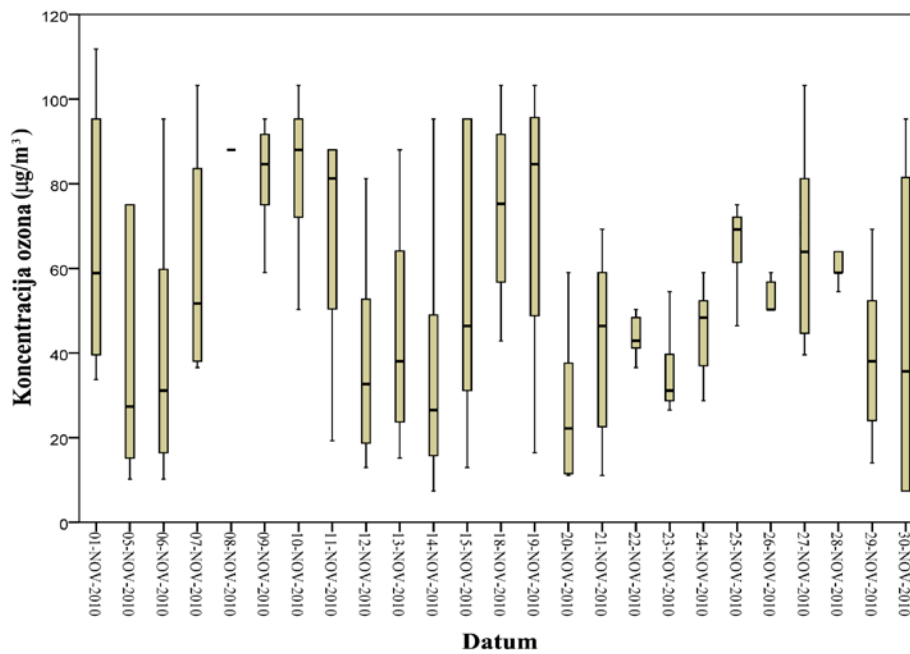
mesecu, zaslužuju veliku pažnju. Stoga, u cilju što kvalitetnije analize i pravilnog iskorišćenja dostupnog seta podataka, biće primenjene adekvatne tehnike i alati. Kao najadekvatniji alat za komparativnu prezentaciju više od jedne varijable, korišćen je boxplot grafik. Za izračunavanje korelacije između izmerenih varijabli, korišćena je Pirsonova bivarijantna procedura (Pearson's bivariate correlation procedure). Ova procedura izračunava Pirsonov koeficijent korelacije, Spearman's rho i Kendall's tau-b, sa nivoima značajnosti (Landau and Everitt, 2004). Koeficijenti korelacije mere kako su varijable povezane. Pre izračunavanja koeficijenata korelacije, podaci su filtrirani zbog mogućih odstupanja, što je odrađeno korišćenjem boxplot grafik.

6.1.1 Rezultati analize za koncentracije ozona do 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

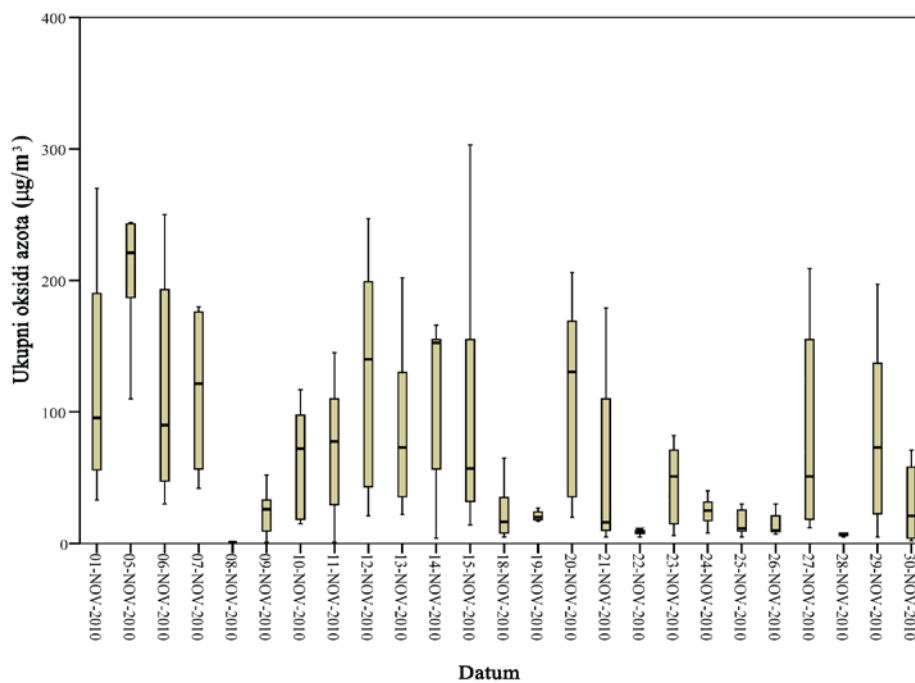
S obzirom da su pored koncentracije ozona dostupni i podaci drugih polutanata, kao što su SO_2 , CO, NO, NO_x , NO_2 i TRS, kao i meteorološki parametri: relativna vlažnost vazduha - RHx; atmosferska temperatura - AT, atmosferski pritisak- BPR, brzina vetra - WS, smer vetra - WD, proces nastajanja ozona je povezan sa koncentracijom NO_x . Koncentracije VOCs nisu merene, tako da osetljivost ozona u odnosu na njihovu varijaciju nije moguće oceniti. Stoga izmerene vrednosti ozona prikazane su zajedno sa NO_x (Slika 30).

Dobijeni rezultati pokazuju najnižu ($7.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$) i najvišu ($112 \mu\text{g}/\text{m}^3$) vrednost koncentracije ozona, sa uobičajenom varijacijom koncentracije između 40 i $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$. U istom periodu, najniža zabeležena koncentracija NO_x iznosila je $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, a najviša $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$, sa najvećom varijacijom između 50 i $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Vrednosti varijanse u datom podskupu pokazuju da su izmerene vrednosti statistički značajne, osim za izmerene vrednosti CO i TRS.

a



b



Slika 30. Promene u koncentraciji ozona i NO_x kada su koncentracije ozona ispod $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (a-koncentracija ozona, b-koncentracija NO_x)

Tabela 12. Matrica Pirsonovih koeficijenata za koncentracije ozona do 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

	O3	SO2	RHx	NO	AT	CO	NO2	NOx	BPR	WS	WD	TRS
O3	1											
SO2	-.118	1										
RHx	-.222**	.119	1									
NO	-.244**	.081	.039	1								
AT	.215**	-.196**	.032	.135*	1							
CO	-.283**	.071	.084	.535**	.244**	1						
NO2	-.309**	.123	.002	.611**	.327**	.639**	1					
NOx	-.269**	.128*	.033	.457**	.248**	.528**	.641**	1				
BPR	.049	.030	-.041	.197*	-.196*	.286**	.224**	.156*	1			
WS	.376**	-.131	-.124	-.136	.507**	-.206**	-.117	-.088	-.464**	1		
WD	.029	-.029	-.263**	-.011	.158*	-.081	.004	.024	-.265**	.225**	1	
TRS	-.317**	.127*	.154*	.556**	.232**	.726**	.602**	.542**	.150	-.196*	.025	1

** Nivo značajnosti $p < 0.01$ (2-tailed).

* Nivo značajnosti $p < 0.05$ (2-tailed).

Tabela 12 pokazuje matricu Pirsonovih koeficijenata korelacije između polutanata i meteoroloških parametara, koji su izmereni novembra 2010., na automatskoj mernoj stanici u Boru. Statistička analiza je izvršena samo nad podacima kada su koncentracije ozona bile do 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

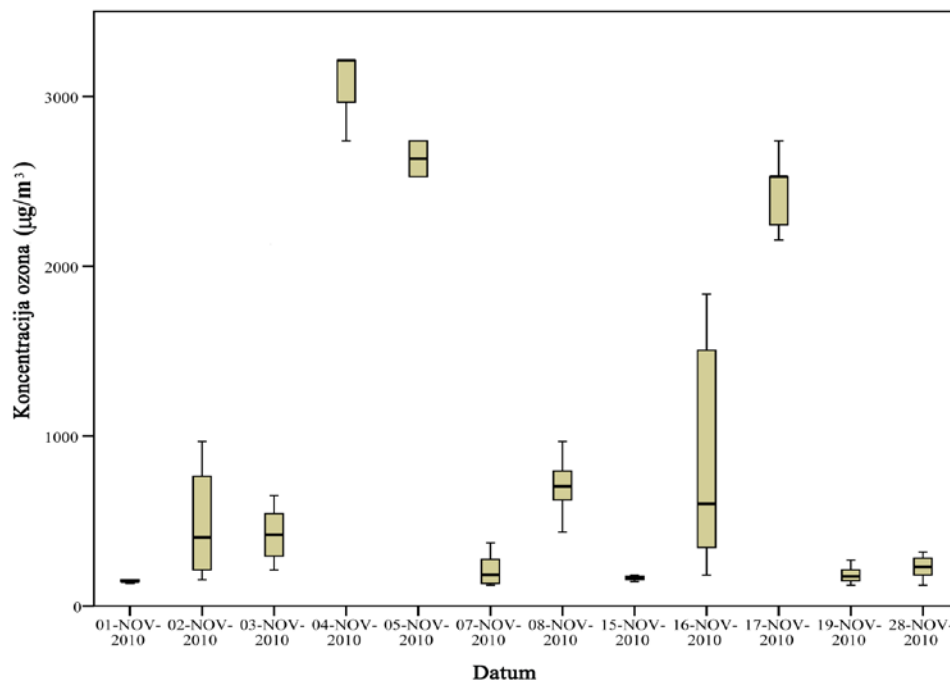
Korelacija sa nivoom značajnosti $p \leq 0.01$ postoji između O_3 i RHx, NO, AT, CO, NO_2 , NO_x , WS i TRS. U isto vreme korelacija između ozona i SO_2 , BPR i WD nije statistički značajna. Vrednost koeficijenta korelacije između ozona i NO_x je 0.269 sa statističkom značajnošću $p < 0.01$.

6.1.2 Rezultati analize za koncentracije iznad 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

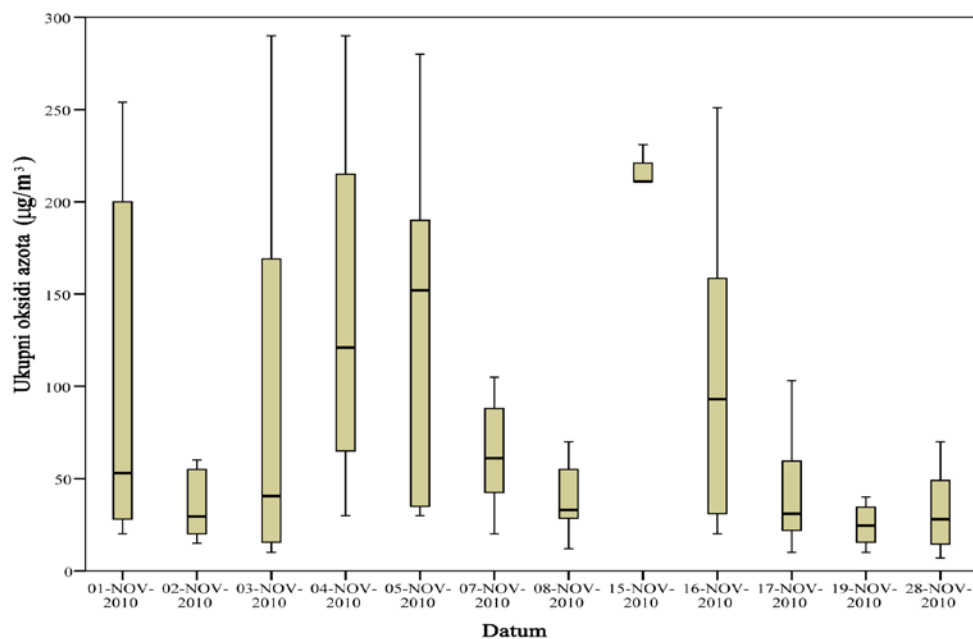
Za podskup podataka gde su koncentracije ozona iznad 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, izmerene koncentracije ozona variraju između 121 i 3121 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Varijacije u periodu 02.11-06.11. iznose od 300-3100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, a u periodu 15.11-18.11.2010 iznose od 200-2500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Takođe, tokom perioda 01-03.11. i 07-09.11.2010, koncentracije ozona su se kretale između 200-1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Koncentracija NO_x u istom periodu iznosila je od 7-290 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Tokom epizoda visokih koncentracija ozona, koncentracija NO_x u periodu 02-06.11.2010

iznosila je 50-290 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, a u periodu 15-18.11.2010 varirala je u opsegu 50-200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. U periodima 01-03.11. i 07-09.11. koncentracija NO_x kretala se u opsegu 30-200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Vrednosti varijanse u datom podskupu pokazuju da su izmerene vrednosti statistički značajne, osim za CO i TRS, kao što je bio slučaj i kod prethodnog podskupa, a isti je slučaj i za ceo skup. Na slici 31 prikazane su epizode ozona i NO_x , za uslove kad su koncentracije ozona iznad 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

a).



b).



Slika 31. Promene u koncentraciji ozona i NO_x kada su koncentracije ozona iznad 120 µg/m³ (a-koncentracija ozona, b-koncentracija NO_x)

Tabela 13. Matrica Pirsonovih koeficijenata za koncentracije ozona iznad 120 µg/m³

	O ₃	SO ₂	RHx	NO	AT	CO	NO ₂	NOx	BPR	WS	WD	TRS
O ₃	1											
SO ₂	-.195 ^a	1										
RHx	.242	-.053	1									
NO	.090	-.068	.224	1								
AT	.225 ^a	-.304 ^b	-.450 ^b	-.012	1							
CO	.186	-.129	-.043	.449 ^b	.310 ^b	1						
NO ₂	.138	-.123	-.092	.472 ^b	.447 ^b	.598 ^b	1					
NOx	.280 ^b	-.082	-.119	.378 ^b	.213 ^a	.775 ^b	.532 ^b	1				
BPR	.078	-.084	-.548 ^b	.393 ^b	.014	.419 ^b	.401 ^b	.400 ^b	1			
WS	-.015	.207	-.250	-.302 ^a	-.209	-.487 ^b	-.516 ^b	-.381 ^b	-.087	1		
WD	.232	-.461 ^b	.033	.140	.324 ^a	.142	-.005	.138	.234	-.009	1	
TRS	.118	-.094	.075	.473 ^b	.222 ^a	.603 ^b	.590 ^b	.600 ^b	.156	-.490 ^b	.106	1

a. Nivo značajnosti p < 0.05 (2-tailed).

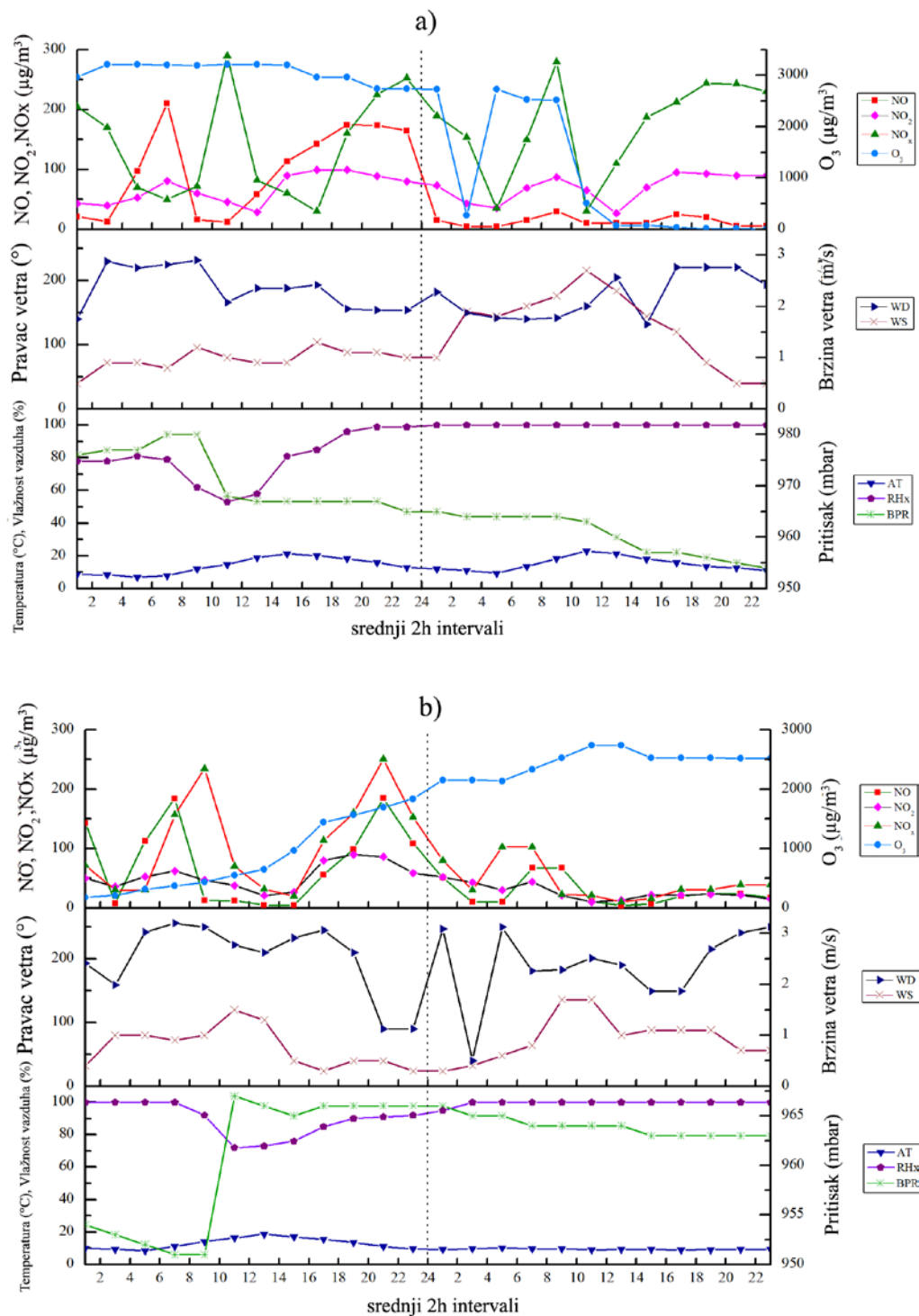
b. Nivo značajnosti p < 0.01 (2-tailed).

Tabela 13 prikazuje matricu Pirsonovih koeficijenata korelacije između polutanata i meteoroloških parametara, koji su izmereni novembra 2010. godine, na automatskoj mernoj stanici u Boru. Statistička analiza je izvršena samo nad podacima kada su koncentracije ozona bile iznad $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Korelacija sa nivoom značajnosti $p \leq 0.01$ postoji između O_3 i NO_x sa pozitivnim koeficijentom korelacije. Ova činjenica pokazuje da su visoke koncentracije ozona u posmatranom periodu NO_x senzitivne i da su u direktnoj pozitivnoj vezi sa NO_x u troposferi. Takođe, ozon je u pozitivnoj korelaciji sa atmosferskom temperaturom ($p < 0.05$). Koncentracija ozona je u negativnoj korelaciji sa SO_2 , sa nivoom značajnosti $p < 0.05$. Korelacija veoma visokih koncentracija ozona sa drugim polutantima i meteorološkim parametrima nema nikakvu statističku značajnost.

Još jedna interesantna činjenica vezana za ovo istraživanje je to da su se epizode visokih koncentracija ozona (preko $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$) javile tokom kasne jeseni, odnosno u novembru 2010. godine. Ovo se može povezati sa činjenicom da je i tokom 2009. i 2010. godine, u novembru bilo dosta sunčanih dana i sa maksimalnim temperaturama od čak 20°C , izmerenih u jugoistočnom delu Evrope. Maksimalne temperature, izmerene u Boru tokom novembra 2010. su bile čak i više, iznosile su 24°C (pogledati sliku 28). Tako visoke temperature u ovom delu godine, praćene relativno mirnom sinoptičkom situacijom, dovele su do zaključka da osim toga što su visoke koncentracije ozona rezultat fotohemijskih reakcija, podržanih uvećanom emisijom NO_x i VOCs, treba uzeti u razmatranje i transport polutanata.

Za raspoloživi set podataka koji je korišćen u ovom istraživanju, odlučeno je da se izvrši analiza meteoroloških uslova tokom izučavanog perioda i da se povežu polutanti sa sinoptičkom situacijom. Stoga su dnevni ciklusi temperature, brzine vetra, atmosferskog pritiska i vlažnosti vazduha povezani sa najvišim vrednostima koncentracija NO_x i O_3 (slika 32).



Slika 32. Dnevne varijacije temperature, brzine vetra, atmosferskog pritiska i vlažnost vazduha za zabeležene visoke vrednosti O₃, NO₂, NO, NO_x (a- od 4-5.novembra 2010., b- od 16-17. novembra 2010. godine)

Prema rezultatima koji su predstavljeni na slici 32, može se videti da su tokom obe epizode veoma visokih koncentracija NO_x i O₃, vrednosti temperature znatno više u odnosu na prosečne vrednosti za to doba godine, brzina vetra je ispod 2 m/s, a atmosferski pritisak se kretao u opsegu između 950 i 975 mbar. Takvi sinoptički uslovi su veoma pogodni za akumuliranje koncentracije polutanata u vazduhu. Prema Fiala (Fiala et al., 2003), epizode visokih koncentracija ozona se najčešće javljaju tokom stagnirajućih sinoptičkih uslova. Pod tim uslovima, vrši se slaba disperzija polutanata a hemijske reakcije koje dovode do stvaranja ozona su veoma spore (Fiala et al., 2003). Na osnovu rezultata koji su prikazani na slici 32, ovo se takođe može odnositi i na slučaj zabeleženih visokih koncentracija ozona u Boru.

7 DISKUSIJA REZULTATA

U poslednjih pola veka, veći deo svetskog stanovništva preselio se u gradove u potrazi za boljim životom. Ipak, povećana urbanizacija je sa sobom donela i mnogo problema, uključujući i zagađenje vazduha, čiji efekti i posledice tek poslednjih deceniju i po bivaju prepoznati. Više od 75% stanovništva u razvijenim zemljama živi u gradovima, dok se zemlje u razvoju urbanizuju čak i većom brzinom, gde čak duplo više ljudi živi u gradovima, nego pre 50 godina (Baldasano, 2003).

Stoga, razvijene zemlje ulažu velike napore za poboljšanje kvaliteta vazduha usvajanjem direktiva i standarda o kontroli emisije polutanata. Sa druge strane, kao posledica povećane urbanizacije u zemljama u razvoju, javlja se uvećana frekvencija saobraćaja, što dalje doprinosi pogoršanju kvaliteta vazduha u gradskim sredinama (Scholorling, 2000).

U cilju ocene kvaliteta vazduha u urbanim sredinama, u Srbiji, koja spada u grupu zemalja u razvoju, sproveden je niz istraživanja. Merenjem i prikupljanjem podataka o koncentracijama primarnih polutanata, ozona i ostalih meteoroloških parametara u urbanim sredinama, u realnom vremenu po standardizovanim metodama, dobijen je skup sa zadovoljavajućom statističkom pouzdanošću, čime su se stekli uslovi za dalju statističku analizu i obradu podataka. Time se potvrđuje nulta hipoteza, koja predstavlja uslov za dalje ispitivanje ostalih hipoteza. U slučaju da je **Hipoteza H_0** bila odbačena, dalja razmatranja bi bila suvišna.

Mehanizam nastajanja prizemnog ozona još uvek nije u potpunosti istražen. Utvrđivanjem glavnih faktora koji doprinose procesu stvaranja ozona, utvrđuju se i načini za smanjenje njegove koncentracije. Mišljenje je da su koncentracija ozona i odnos NO_2/NO povezani. Tako da, ako postoji pozitivna korelacija, smatra se da je proces nastajanja ozona "NO_x senzitivn". U tom slučaju, VOCs/NO_x odnos je veliki, dovodeći do zaključka da NO_x dovodi do stvaranja ozona (Shao et al., 2009). Suprotno, ako je VOCs/NO_x odnos mali, onda NO_x sprečava stvaranje ozona (Duan, et al., 2008). U takvim slučajevima, celokupna proizvodnja ozona zavisi od sadržaja VOCs u vazduhu i tada se proces stvaranja ozona smatra "VOCs senzitivn" (Lengyel et al., 2004; Shao et al., 2009). U nekim istraživanjima se pominje uticaj SO₂ i PM_{2.5} na stvaranje ozona (Odman Talat et

al., 2009). U cilju ispitivanja **Hipoteze 1**, nad podacima prikupljenim u urbanom delu Zrenjanina iskorišćen je Mann-Whitney U neparametarski test da bi se uporedili odnos između NO_2/NO koeficijenta tokom perioda visokih koncentracija ozona i onih kada su koncentracije ozona bile u normali. Faktorska analiza (PCA) je takođe odrađena, kao i matrica koeficijenta korelacije polutanata, sa ciljem da se utvrdi potencijalni faktori koji utiču na koncentracije tih polutanata. Vrednosti VOCs/NO_x i VOCs/CO indeksa, dobijeni u ovom istraživanju, su 0.26 ± 0.22 i 0.029 ± 0.02 ; respektivno. S obzirom na veoma niske vrednosti ovih indeksa, proces proizvodnje ozona u posmatranom području može se posmatrati kao VOCs senzitivn. Rezultati dobijeni u ovom istraživanju takođe pokazuju da uvećanje koncentracija VOCs i NO_x dovodi do smanjenja koncentracije ozona (slika 19). Ovo pokazuje kompleksnost hemijskih reakcija koje se odigravaju u ambijentalnom vazduhu u regionu Banata. Uzimajući u obzir da je PCA analiza grupisala VOCs, NO_x i CO u isti faktor (Faktor 1), sa 42.85% objašnjene varijanse, nije moguće jasno razgraničiti osetljivost procesa nastajanja ozona na VOCs ili NO_x senzitivn. Bilo bi mnogo podesnije uzeti u obzir njihov zajednički uticaj, sa vrlo malom tendencijom prema VOCs senzitivnosti.

Promene u koncentraciji prizemnog ozona su čvrsto povezane sa meteorološkim uslovima. Povoljni meteorološki uslovi, kao što su visoke temperature, vedro nebo i slab vetar, pogoduju procesu stvaranja ozona (Vecchi and Valli, 1999). U Evropi najviše koncentracije ozona beleže se upravo tokom leta, za vreme stabilnih uslova. Temperatura i sunčeva radijacija podržavaju nastajanje i širenje radikala u njihovom lancu, a imaju suprotnu ulogu u uništavanju ovog lanca (Ruiz Suarez et al., 1995). Ispitan je uticaj temperature i sunčevog zračenja na promenu koncentracije ozona i statistička analiza je potvrdila da postoji jaka i pozitivna veza između temperature i ozona ($r = 0.473$, $p < 0.01$) i radijacije i ozona ($r = 0.687$, $p < 0.01$). Određivanjem zavisnosti koncentracije ozona od temperature i radijacije, dobijeni su koeficijenti determinacije (R^2) 0.224 i 0.472, respektivno, koji nedvosmisleno pokazuju katalitički uticaj na brzinu reakcije nastajanja prizemnog ozona (slika 10 i 11). Time se potvrđuje postavljena **Hipoteza 2**.

U svrhu razvoja modela za upravljanje procesom nastajanja prizemnog ozona u urbanoj sredini, u Petom poglavlju, predstavljen je MLRA i model veštačkih neuronskih mreža. Oba ova modela imaju široku primenu u predikciji koncentracija zagađujućih materija, a posebno ozona. U ovom slučaju, oba modela kao ulazne varijable koriste koncentracije primarnih polutanata i meteorološke parametre, prikupljene na mernom mestu Centar-Zrenjanin.

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da model neuronskih mreža može uspešnije predvideti koncentracije ozona u vazduhu, u zavisnosti od koncentracija primarnih polutanata i meteoroloških faktora, u odnosu na MLRA model. Dokaz za to je i visok stepen koeficijenta determinacije i tokom faza treniranja i testiranja, u odnosu na MLRA model.

Kada se uporedi sa MLRA modelom potpuno drugačija situacija je zabeležena, što znači da su kod ANN modela bolji rezultati dobijeni u fazi treniranja ($R^2=0.919$), nego u fazi testiranja ($R^2=0.873$). Objašnjenje za to leži u činjenici da je MLRA modelovanje osetljivo na raspored ekstremnih tačaka u oba skupa podataka. Sa druge strane, na veštačke neuronske mreže kao nelinearni pristup ne utiču ova pojava. Dobijeni rezultati pokazuju da podaci prikupljeni u ovom istraživanju mogu biti iskorišćeni za predviđanje budućih koncentracija ozona. Na taj način dokazana je **Hipoteza 3**. Uporednim prikazom linearnog i nelinearnog modela predikcije ozona u ovom slučaju još jednom je dokazana prednost korišćenja neuronskih mreža u odnosu na multiregresionu analizu, jer na mnogo podesniji način tretira sve nelinearne veze među varijablama u modelu. S obzirom da je proces nastajanja ozona sam po sebi nelinearan, u tom slučaju korišćenje neuronskih mreža daje bolje rezultate.

U cilju formiranja modela za višekriterijumsku analizu prisustva zagađujućih materija u vazduhu, urbanoj sredini, najpre se krenulo sa određivanja njihovog sadržaja. U skladu sa raspoloživim podacima sa automatskih mernih stanica, izvršeno je rangiranje pet lokacija u Beogradu, u zavisnosti od prisustva zagađujućih materija u vazduhu, kao kriterijuma u modelu. Rangiranjem mernih lokacija u modelu došlo se do najkritičnijih zona u istraživanom području. Utvrđeno je da su najkritičnije lokacije zapravo one koje se nalaze u najprometnijim i najfrekventnijim delovima grada (Mostar i Pančevački most, slika 23).

Razvijeni višekriterijumski model uz primenu PROMETHEE/GAIA metode, pokazao se kao dobar način za utvrđivanje najzagađenijih zona u gradu, sa stanovišta uticaja zagađenja na zdravlje ljudi, čime se potvrđuje *Hipoteza 4*. Iako u posmatranom periodu nije bilo prekoračenja graničnih vrednosti koncentracija svih polutanata, nesmanjena emisija u budućnosti može ugroziti više od 2 miliona stanovnika.

Izučavanjem dnevnih varijacija u koncentraciji ozona može se steći uvid o svim fizičkim i hemijskim procesima koji se odigravaju u atmosferi tokom dana. Ispitane su dnevne varijacije ozona u urbanom delu Zrenjanina, tokom 2009.godine. Rezultati su pokazali karakteristično ponašanje ozona za zagađene urbane oblasti, a karakteriše ih visoka koncentracija tokom dana i niske koncentracije tokom noći i ranog jutra. U ovim dnevnim ciklusima, povećane koncentracije ozona tokom dnevnog svetla mogu se pripisati kombinovanom efektu procesa fotohemijske proizvodnje ozona u međusloju i transportu ozona iz viših slojeva atmosfere. Na osnovu karakterističnog ponašanja moguće je kontrolisati emisije polutanata, da ne bi došlo do pojave epizoda visokih koncentracija ozona. Na taj način potvrđena je tvrdnja u *Hipotezi 5*.

Potvrđivanjem svih hipoteza ispunjeni su i ciljevi istraživanja, da se istraži i na osnovu predloženih matematičkih modela predvidi kretanje ozona u budućem periodu, da se utvrde glavni faktori koji doprinose njegovom stvaranju i da se upozna naučna i šira javnost sa mehanizmom stvaranja prizemnog ozona i posledicama koje povećane koncentracije mogu da prouzrokuju.

8 ZAKLJUČAK

U disertaciji su prikazani rezultati merenja i analize koncentracije ozona, primarnih polutanata i meteoroloških parametara, prikupljenih tokom 2009. i 2010. godine na automatskim mernim stanicama u Zrenjaninu, Boru i Beogradu. Ove tri urbane sredine odabrane su kao reprezentativne lokacije koje karakterišu različiti dominantni izvori zagađenja.

Zavisnost koncentracije ozona od definisanih ulaznih varijabli definisana je korišćenjem MLRA i ANN metodologije, sa koeficijentom determinacije (R^2) 0.672 i 0.873, respektivno. Dobijene linearne i nelinearne korelacione zavisnosti, na osnovu podataka prikupljenih sa automatske merne stanice u urbanom delu Zrenjanina, omogućavaju predikciju ozona u zavisnosti od ulaznih parametara. Rezultati prikazani u ovom delu disertacije poslužili su kao polazna osnova za nastavak istraživanja, koje je uključilo određivanje prirode procesa nastajanja ozona u ovom regionu, da li je taj proces NO_x ili VOC senzitivn.

Visoke koncentracije ozona prikazane u disertaciji povezane su sa antropogenim aktivnostima u regionu Banata tokom čitavog razmatranog perioda, a posebno tokom perioda vegetacije. Izmerene vrednosti koncentracije ozona bile su iznad propisanih vrednosti od strane Evropske Unije, za zaštitu zdravlja ljudi i vegetacije. Na taj način predstavljale su opasnost za okolinu. Prikazani rezultati pokazali su da je potrebno kontinuirano beležiti epizode visokih koncentracija ozona i preuzeti mere za smanjenje emisije primarnih polutanata, prvenstveno NO_x i VOC. U daljim istraživanjima koja će se ticati stvarnih efekata ozona na okolinu, treba pratiti varijacije ozona u istom području. S obzirom da transport polutanata igra ozbiljnu ulogu u varijacijama koncentracije ozona, to bi takođe mogao biti predmet daljih istraživanja.

Zabeležene epizode ultravisokih koncentracija ozona u urbanom delu grada Bora, kretale su se u opsegu od 200 do 3100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, tokom 11 dana u novembru 2010.godine. Ovi rezultati pokazuju da bi ljudsko zdravlje i vegetacija mogli biti ozbiljno ugroženi ako se ovakve epizode ponove, pogotovo tokom letnjeg perioda kada su vrednosti atmosferske temperature i UV radijacije znatno više.

Zavisnost koncentracije ozona od NO_x , pokazuje da je proces nastajanja ozona NO_x senzitivniji. Ova osetljivost je još naglašenija kada su koncentracije ozona iznad $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Takođe, vrednosti Pearsonovog koeficijenta korelacije pokazuju pozitivnu korelaciju ozona sa temperaturom i brzinom vetra, sa statističkom pouzdanošću od $p < 0.01$, za koncentracije ispod $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$, dok za koncentracije iznad $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ozon ima pozitivnu korelaciju sa RH_x , NO_x , AT i WS.

Rezultati simultanih merenja koncentracija O_3 , NO_x , NO_2 , NO , SO_2 i CO u urbanom delu Beograda, zabeleženih tokom jeseni 2010. godine, predstavljeni su u ovoj disertaciji. Zabeležene su koncentracije ispod standardnih vrednosti za sve polutante, propisanih od strane Evropske Unije. Utvrđeno je da su koncentracije ozona više tokom vikenda, nego tokom radnih dana, što se objašnjava fenomenom „vikend efekat“. Takođe, primenom PROMETHEE/GAIA metode dobijene su najkritičnije zone u gradu sa stanovište sadržaja zagađujućih materija u vazduhu. Analiza je pokazala da su to lokacije Mostar i Panečavčki most, s obzirom da su to najprometnije tačke u gradu. S obzirom da je saobraćaj glavni uzrok zagađenja vazduha u Beogradu, sve veća frekvencija saobraćaja dovešće do još većih problema. Sa druge strane, u Srbiji se mahom voze automobili sa starijim tipovima motora, a uredba Vlade o uvođenju Euro 4 motora se ne poštuje u potpunosti. Svakako, s obzirom da Srbija pretenduje za članstvo u Evropskoj Uniji, jedan od uslova će sigurno biti usklađivanje domaćih zakona sa zakonima Unije i njihova primena, što će sigurno dovesti do boljeg kvaliteta vazduha.

9 LITERATURA

Abdul-Wahab S A, Al-Alawi, S.M. (2002) Assessment and prediction of tropospheric ozone concentration levels using artificial neural networks. *Environmental Modelling & Software* 17, 219-228.

Alebić-Juretić, A., Cvitaš, T., Kezele, N., Klasinc, L., Pehnc, G., Šozgo, G. (2007). Atmospheric Particulate Matter and Ozone under heat-wave conditions: Do they cause the increase of mortality in Croatia? *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 79, 468-471.

Almeida, S.P., Casimiro, E., Calheiros, J. (2011) Short-term association between exposure to ozone and mortality in Oporto, Portugal. *Environmental Research* 111, 406–410.

Altshuler, S.L., Arcado, T.D., Lawson, D.R. (1995). Weekday vs. weekend ambient ozone concentrations: discussion and hypotheses with focus on northern California. *Journal of the Air and Waste Management Association* 45, 967–972.

Anderson, H., Spix, C., Medina, S., Schouten, J.P., Castellsague, C., Rossim, G. et al. (1997). Air pollution and daily admission for chronic obstructive pulmonary disease in 6 European cities: results from APHEA project. *European Respiratory Journal* 10, 1064-071.

AQEG, 2004. Nitrogen dioxide in the United Kingdom, the first report prepared by the air quality expert group 2004. Published for the Department for the Environment, Food and Rural Affairs. DEFRA Publication London.2004AQEG

AQEG, 2005. Particulate matter in the United Kingdom, the second report prepared by the air quality expert group. Published by the Department for the Environment, Food and Rural Affairs. DEFRA Publication London.2005AQEG

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

Baldasano, J.M., Valera, E., Jimenez, P. (2003). Air quality data from large cities. *The Science of the Total Environment* 307, 141–165

Bates, V.D., (2005). Ambient ozone and mortality. *Epidemiology* 16, 427-429.

Behzadian, M., Kazemzadeh, R.B., Albadvi, A., Aghdasi, M. (2010). PROMETHEE: A comprehensive literature review on methodologies and applications. *European Journal of Operational Research* 200, 198-215.

Bell, M., Peng, R., Dominici, F., (2006). The exposure-response curve for ozone and risk of mortality and the adequacy of current ozone regulations. *Environmental Health Perspectives* 114, 532-536.

Bell, M.L., McDermott, A., Zeger, S.L., Samet, J., Dominici, F. (2004) Ozone and short-term death in 95 US urban communities, 1987-2000. *JAMA* 292, 2372-2378.

Berastegi, G.I, Madariaga, I., Elias, A., Agirre, E. Uria, J. (2001) Long term changes of ozone and traffic in Bilbao, *Atmospheric Environment* 35, 5581-5592

Blanchard, C.L., Fairley, D. (2001). Spatial mapping of VOC and NO_x-limitation of ozone formation in central California. *Atmospheric Environment* 35, 3861–3873.

Bloomfield, P., Royle J.A., Steinberg, L.J., Yang Q. (1996). Accounting for meteorological effects in measuring urban ozone levels and trends. *Atmospheric Environment* 30, 3067 –3077.

Bojkov, R.D., (1986). Surface ozone during the second half of the nineteenth century. *Journal of Climatology and Applied Meteorology* 25, 343-352.

Borrell, P., Builtjes, P., Grennfelt, P., Hov, O., (1997). *Photo-Oxidants, Acidification and Tools: Policy Applications of the EUROTRAC Results*, Springer Verlag, Heidelberg.

Brans, J.P., Vincke, Ph., Mareschal, B. (1986). How to select and how to rank projects: The PROMETHEE method. *European Journal of Operational Research* 24 (2), 228-238.

Bronnimann, S., Neu, U. (1996) Weekend and weekday differences of near surface ozone concentrations in Switzerland for different meteorological conditions. *Atmospheric Environment* 31, 1127-1135.

California Air Resources Board (2001). Weekend effect research. Planning and Technical Support Division and Research Division, Sacramento, CA.

Camalier, C., Cox, W., Dolwick, P. (2007). The effect of meteorology on ozone in urban areas and their use in assessing ozone trends. *Atmospheric Environment* 41, 7127-7137.

Carslaw, D.C., Beewers, S.D. (2004) Estimations of road vehicle primary NO₂ exhaust emission fractions using monitoring data in London. *Atmospheric Environment* 35, 6391-6405.

Chaloulakou, A., Saisana, M., Spyrellis, N., (2003). Comparative assessment of neural networks and regression models for forecasting summertime ozone in Athens. *Science of The Total Environment* 313 (1–3), 1-13.

Chameides, W.L., Walker, J.C.G., (1973). A photochemical theory of tropospheric ozone. *Journal of Geophysical Research* 78, 8751-8755.

Chan, C.K., Yao, X. (2008). Air pollution in mega cities in China. *Atmospheric Environment* 42, 1-42.

Cheng, W.L., Chen, Y.S., Zhang, J., Lyons, T.J., Pai, J.L., Chang, S.H. (2007) Comparison of the Revised Air Quality Index with the PSI and AQI indices. *Science of the Total Environment* 382, 191–198

Cleveland, W.S., Graedel, T.E., Kleiner, B., Warner, J.L. (1974). Sunday and workday variations in photochemical air pollutants in New Jersey and New York. *Science* 186, 1037–1038.

Comrie, A.C., (1997). Comparing neural networks and regression models for ozone forecasting. *Journal of the Air and Waste Management Association* 47, 653-663.

Crutzen, P.J., (1973). A discussion of the chemistry of some minor constituents in the stratosphere and troposphere. *Pure Applied Geophysics* 1385, 106-108.

Danalatos, D., Glavas, S. (1996) Diurnal and seasonal variations in surface ozone in a Mediterranean coastal site, Patras, Greece. *Science of the Total Environment* 177, 291-301.

Demuth, H., Beale, M. (2002). *Neural Network Toolbox for use with MATLAB Handbook*, p.154.

Derwent, R.G., Simmonds, P.G., Manning, A.J., Spain, T.G. (2007). Trends over a 20 e year period from 1987 to 2007 in surface ozone at the atmospheric research station, Mace Head Ireland. *Atmospheric Environment* 41, 9091-9098

Dessler, A. (2000). *The Chemistry and Physics of Stratospheric Ozone*. Academic Press, San Diego, California, USA.

Djordjević, P., Mihajlović, I., Živković, Ž., (2010). Comparison of linear and nonlinear statistics methods applied in industrial process modeling procedure, *Serbian Journal of Management*, 5(2), 189-198.

Duan, J., Tan, J., Yang, L., Wu, S., Hao, J. (2008). Concentration, sources and ozone formation potential of volatile organic compounds (VOCs) during ozone episode in Beijing. *Atmospheric Research* 88, 25-35.

Duenas, C., Fernandez, M.C., Canete, S., Carretero, J, Liger, E. (2002). Assessment of ozone variations and meteorological effects in an urban area in the Mediterranean Coast. *The Science of the Total Environment* 299, 97-113.

Duković, J. (2001) *Hemija atmosfere*. Rudarski institut Beograd, p.52

Eberhart, R.C., Dobbins, R.W. (2002). *Neural Network PC Tools: A Practical Guide*, Academic Press, New York, NY.

EC Directive, Council Directive, 2008/50/EC. Relating to limit values for ozone in ambient air. *Official Journal of the European Communities* 152, 7–29.

Elkamel, A., Abdul e Wehab, S., Bouhamara, W., Alper, E., (2001). Measurement and prediction of ozone levels around a heavily industrialized area: a neural network approach. *Advances in Environmental Research* 5, 47-59.

Elminir, H.K. (2005) Dependence of urban air pollutants on meteorology. *Science of the Total Environment* 350: 225-237.

EPA, 1999. *Guideline for developing an ozone forecasting program*, Environmental Protection Agency, EPA-454/R-99-099

EPA, 2009 *Provisional assessment of recent studies on health and ecological effects on ozone exposure*, EPA/- 600/R// - 09/101.

EPA, US. (2004a). *Ozone and health-A Timeline*. US Environmental Protection Agency, <http://www.epa.gov/ozonedesignations/timeline.htm>

Feister, U., Warmbt, W., (1987). Long-term measurements of surface ozone in the German Democratic Republic. *Journal of Atmospheric. Chemistry* 5, 1-21.

Felipe-Sotelo, M., Gustems, L., Hernández, I., Terrado, M., Tauler, R. (2006). Investigation of geographical and temporal distribution of tropospheric ozone in Catalonia (North-East Spain) during the period 2000–2004 using multivariate data analysis methods. *Atmospheric Environment* 40 (38), 7421-7436

Fenger, J. (2009) Air pollution in the last 50 years-From local to global. *Atmospheric Environment* 43, 13-22.

Fiala, J., Cernikovskiy, L., de Leeuw, F., Kurfuerst, P. (2003). Air pollution by ozone in Europe in summer 2003 e Overview of exceedances of EC ozone threshold values during the summer season April-August 2003 and comparisons with previous years. In: *European Environment Agency Technical Report*, vol. 3. European Environment Agency, Copenhagen, Denmark, p. 33.

Filleul, L., Zeghnoun, A., Cassadou, S., Declercq, C., et al., (2006). Influence of set-up conditions of exposure indicators on the estimate of short-term associations between urban pollution and mortality. *Science of the Total Environment* 355, 90-97.

Finlayson-Pitts, B.J., Pitts, J.N., *Atmospheric Chemistry: Fundamental and Experimental Techniques*. New York: Wiley, 1986.

Fiore, A.M., Jacob, D.J., Bey, I., Yantosca, R.M., Field, B.M., Fuesco, A.C. (2002) Background ozone over the United States in summer. Origin, trend and contribution to pollution episodes. *Journal of Geophysical Research* 94. 12925-12956.

Fishman, J., Solomon, S., Crutzen, P.J., (1979). Observational and theoretical evidence in support of a significant in situ source of tropospheric ozone. *Tellus* 31, 432-446.

Fuhrer, J., Skarby, L., Ashmore, M.R. (1997). Critical levels of ozone effects on vegetation in Europe. *Environmental Pollution* 97 (1-2): 91-106.

Gardner, M.W., 1996. An investigation into the importance of meteorology in determining surface ozone concentrations: a neural network approach. In: *First International Conference on GeoComputation*. University of Leeds, Leeds School of Geography, GMAP Ltd, Geoinformation International, Elsevier Science pp. 17-19.

Geldermann, J., Zhang, K. (2001). Review "Decision Lab 2000". *Journal of multicriteria decision analysis* 10, 317-323.

Geng, F., Tie, X., Xu, J., Zhou, G., Peng, L., Gao, W., Tang, X., Zhao, C. (2008) Characterizations of ozone, NO_x, and VOCs measured in Shanghai, China. *Atmospheric Environment* 42: 6873-6883.

Gonzales, L., Bermejo, R., Parra, A.M., Elustondo, D., Jesus, J.G., Santamaria, M., (2010). Rural O₃ levels in the middle Erbo basin during the plant growing season. *Water, Air and Soil Pollution* 206, 23-34

Gryparis, A., Forsberg, B., Katsouyanni, K., Analitis, A., Touloumi, G., Schwartz, J., Samoli, E., Medina, S., (2004). Acute effects of ozone on mortality from the "Air pollution and health: a European approach" project. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* 170, 1080-1087.

Gržetić, I., autorizovana predavanja, Hemijski fakultet, Beograd, <http://helix.chem.bg.ac.rs/~grzetic/predavanja/>

Guicherit, R., (1995). Atmospheric processes & UV-B radiation. In: Zwerver, S., van Rompaey, R.S.A.R., Kok, M.T.J., Berk, M.M. (Eds.), *Climate Change Research: Evaluation and Policy Implications*, Elsevier, Amsterdam, 155-279.

Guicherit, R., Roemer, M., (2000). Tropospheric ozone trends. *Chemosphere-Global Change Science* 2, 167-163.

Gvozdić, V., Kovač-Andrić, E., Brana, J. (2011). Influence of meteorological factors, NO₂, SO₂, CO and PM₁₀ on the concentrations of the O₃ in the urban atmosphere of Eastern Croatia. *Environ Model Assess*. DOI 10.1007/s10666-011-9256-4

Habashi, F. (2009). Recent trends in extractive metallurgy- *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy* 45B(1), 1-13.

Heo, J.S., Kim, D.S. (2004). A new method of ozone forecasting using fuzzy expert and neural network systems. *Science of Total Environment* 325, 221-237

Ho, R. (2006). *Handbook of Univariate and Multivariate Data Analysis and Interpretation with SPSS*. Chapman & Hall/CRC, Taylor & Francis Group, Boca Raton.

Isaksen, I.S.A. The changing atmosphere, eds. F.S. Rowland, I.S.A. Isaksen, Str. 141-157, John Wiley, Sons Ltd. 1988.

Jacobs, J.D., (2000). Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone. *Atmospheric Environment* 34, 2131-2159.

Jaffe, D., Price, H., Parrish, D., Goldstein, A., Harris, J. (2003). Increasing background ozone during spring on the west coast on North America. *Geophysical Research Letters* 30 (12), 1-4, 15.

Jose, R.S., Stohi, A., Karatzas Bohler, T., James, P., Perez, J.L. (2005). A modelling study of an extraordinary night time ozone episode over Madrid domain. *Environmental Modelling & Software* 20, 587-593.

Junge, C.E. (1958). Atmospheric Chemistry. *Advances in Geophysics* 4, 1-108

Karlsson, P.E., Tang, L., Sundberg, J., Chen, D., Lindskog, A., Pleijel, H. (2007). Increasing risk for negative ozone impacts on vegetation in northern Sweden. *Environmental Pollution* 150: 96-106.

Kleinman, L.I., (2000). Ozone process insights from field experiments - part II: observation based analysis for ozone production. *Atmospheric Environment* 34, 2023-2033

Lal, S., Naja, M., Subbaraya, B.H. (2000) Seasonal variations in surface ozone and its precursors over an urban site in India, *Atmospheric Environment* 34, 2713-2724.

Landau, S., Everitt, B.S., (2004). *A Handbook of Statistical Analyses using SPSS*. Chapman and Hall e CRC Press Company, Boca Raton, Florida, USA, pp. 40-90.

Lebron, F. (1975). A comparison of weekend-weekday ozone and hydrocarbon concentrations in the Baltimore-Washington metropolitan area. *Atmospheric Environment* 9, 861-863.

Lengyel, A., Herberger, K., Paksy, L., Banhidi, O., Rajko, R. (2004). Prediction of ozone concentration in ambient air using multivariate method. *Chemosphere* 57, 889-896.

Levy, J.I., Chemerynski, S.M., Sarnat, J.A. (2005) Ozone exposure and mortality: an empiric bayes metaregression analysis. *Epidemiology* 16, 458-468

Linville, D.E., Hooker, W.J., Olson, B., (1980). Ozone in Michigan's environment (1876-1880), *Mon. Weather Rev.* 108, 1883-1891.

Lissac, I., Grubisich, V., (1991). An analysis of surface ozone data at the end of the 19th century in Zagreb, Yugoslavia. *Atmospheric Environment* 25 (A), 481-486.

Liu, D., Yuan, Z., Liao, S. (2009). Artificial neural networks for optimization of gold-bearing slime smelting, *Expert Systems with Applications* 36, 11671-11674.

Logan, J.A., (1985). Tropospheric ozone: Seasonal behaviour, trends, and anthropogenic influence. *Journal of Geophysical Research* 90; 10,463-10,482.

Logan, J.A., Prather, M.J., Wofsy, S.C., McElroy, M.B., (1981). Tropospheric chemistry: a global perspective. *Journal of Geophysical Research*. 86, 7210-7254.

Macharis, C., Springael, J., De Brucker, K., Verbeke, A. (2004). PROMETHEE and AHP: The design of operational synergies in multicriteria analysis. Strengthening PROMETHEE with ideas of AHP. *European Journal of Operational Research* 153, 307-317.

Manly, B.F.J. (2004). *Multivariate statistical methods: a primer*. 3rd ed. Boca Raton, FL: Chapman & Hall/CRC

Marković, D.M., Marković, D.A., Šulić, D.M. (2003) Uloga i značaj ozona u atmosferskoj hemiji i metode njegovog određivanja. *Hemijska industrija* 57 (4); 165-170.

Marković, D.M., Marković, D.A., Jovanović, A., Lazić, L., Mijić, Z. (2008) Determination of O₃, NO₂, SO₂, CO and PM₁₀ measured in Belgrade urban area. *Environ Monit Assess* 145: 349–359.

Marr, L.C., Harley, R.A. (2002a). Modelling the effect of weekday–weekend differences in motor vehicle emissions on photochemical air pollution in Central California. *Environmental Science and Technology* 36, 4099–4106.

Marr, L.C., Harley, R.A. (2002b). Spectral analysis of weekday– weekend differences in ambient ozone, nitrogen oxide, and non-methane hydrocarbon time series in California. *Atmospheric Environment* 36, 2327–2335.

Martin, P., Cabanas, B., Villanueva, F., Gallero, P.M., Colmenar, I., Salgado, S. (2010): Ozone and nitrogen dioxide levels monitored in an urban area (Ciudad Real) in central - southern Spain- *Water, Air and Soil Pollution* 208(1-4): 305-316.

Maynard, E.S., (1984). Review of the attributes and performance of 10 rural diffusion models. *American Meteorological Society* 65 (6), 554–558.

Mazzeo, N.A., Venegas, L.E., Choren, H. (2005) Analysis of NO, NO₂, O₃ and NO_x concentrations measured at a green area of Buenos Aires City during wintertime. *Atmospheric Environment* 39, 3055-3068

McGranahan, G., Murray, F. (eds.), (2003). *Air Pollution and Health in rapid developing countries*. Earthscan Publications London.

Mihajlović, I., Nikolić, Dj., Štrbac, N., Živković, Ž., (2010). Statistical modeling in ecological management using the artificial neural networks (ANNs). *Serbian Journal of Management*, 5(1), 39 - 50.

MIRS (Ministry of Interior of the Republic of Serbia), 2009. Report on request (in serbian).

Moussiopoulos, N., Sahn, P., Kessler, Ch., (1995). Numerical simulation of photochemical smog formation in Athens, Greece-a case study. *Atmospheric Environment* 29, 3619 –3632.

Mueller, J.F., Brasseur, G., (1995). Images: a three-dimensional chemical-transport model of the global troposphere. *J. Geophys. Res.* 100, 16,445-16,490

NRC, (2004). Air quality management in the United States, National Research Council of the National Academies, Washington DC.

Odman Talat, M., Hu, Y., Russell, G.A., Hanedar, A., Baylam, J.W., Brevver, P.F. (2009): Quantifying the sources of ozone, fine particulate matter, and regional haze in the Southeastern United States- *Journal of Environmental Management* 90(10): 3155-3168.

Otto, M., (1999). Chemometrics statistics and Computer Application in Analytical Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim.

Perl, G., (1965). Das bodennahe Ozon in Arosa, seine regelmassigen und unregelmassigen Schwankungen. *Arch. Meteorol. Geophys. Bioklim.* 14, 449-458.

Pires, J.C.M., Sousa, S.I.V., Pereira M.C., Alvim-Ferraz, M.C.M., Martins, F.G. (2008). Management of air quality monitoring using principal component and cluster analysis-Part II: CO, NO₂ and O₃. *Atmospheric Environment* 42: 1261-1274.

Pissimanis, D.K., Notaridou, V.A., Kaltsounidis, N.A., Viglas, P.S. (2000). On the spatial distribution of the daily maximum hourly ozone concentrations in the Athens basin in summer. *Theoretical and Applied Climatology* 65, 49–62.

Poissant, L., Bottenheim, J.W., Roussel, P., Reid, N.W., Niki, H. (1996). Multivariate analysis of a 1992 Sontos data subset. *Atmospheric Environment* 30 (12), 2133-2144,

Pont, V., Fontan, J. (2000) Comparasion between weekend and weekday ozone concentrations in large cities in France. *Atmospheric Environment* 35, 1527-1535.

Qin, Y., Tonnesen, G.S., Wang, Z. (2004). Weekend/weekday differences of ozone, NO_x, CO, VOCs, PM₁₀ and the light scatter during ozone season in southern California. *Atmospheric Environment* 38, 3069–3087.

Rai, R., Agrawal, M., Agrawal, S.B. (2010). Threats to food security under current levels of ground level ozone: A case study for Indian cultivars of rice. *Atmospheric Environment* 44: 4272-4282.

Robeson, S., Steyn, D., (1990). Evaluation and comparison of statistical forecast models for daily maximum ozone concentrations. *Atmospheric Environment* 24, 303 –312.

Ruiz-Suarez, J.C., Mayora-Ibarra, O.A., Torres-Jimenez, J., Ruiz- Suarez, L.G. (1995). Short-term ozone forecasting by artificial neural networks. *Advances Eng Software* 23, 143 –149.

Rydley, B.A. (1991) Recent measurements of oxidized compounds in the troposphere. *Atmospheric Environment* 25A, 1905-1926.

Satsangi, G.S., Lakhani, A., Kulshrestha, P.R, Taneja, A. (2004). Seasonal and diurnal variations of surface ozone and preliminary analysis of exceedance of its critical levels at a semi-arid site in India. *Journal of Atmospheric Chemistry* 47, 271-286.

Saunders, S.M., Jenkin, M.E., Derwent, R.G. Pilling, M.J. (1997) WWW site of a master chemical mechanism for use in tropospheric chemistry models. *Atmospheric Environment* 31; 1249.

Schlink, U., Dorling, S., Pelikan, E. Nunnari, G., Cawley, G. et al., (2003). A rigorous inter-comparison of ground-level ozone predictions. *Atmospheric Environment* 37 (23), 3237-3253.

SEPA (2011). Godišnji izveštaj o stanju kvaliteta vazduha u Republici Srbiji za 2011.godinu. Agencija za zaštitu životne sredine, Beograd.

Serrano, E., Castro, M., Zurita, E. (1985). Factores que mas influyen en el nivel maximo diario de ozono junto el suelo en Madrid: un metodo de seleccion. *Revista de Geofisica* 41, 129-134.

Shao, M., Zhang, Y., Zeng, L., Tang, X., Zhang, J., Zhong, L., Wang, B. (2009). Ground- level ozone in the Pearl River Delta and the roles of VOC and NO_x in its production- *Journal of Environmental Management* 90: 512-518.

Sousa, S.I.V., Martins, F.G., Pereira, M.C., Alvim-Ferraz. M.C.M., (2006). Prediction of ozone concentrations in Oporto city with statistical approaches. *Chemosphere* 64 (7), 1141-1149.

Staehelin J, Smith W. (1991) Trend analysis of tropospheric ozone concentration utilizing the 20 year data set of ozone balloon soundings over Payerne (Switzerland). *Atmospheric Environment* 25A:1739 –1757.

Staehelin J, Thudium J, Buehler R, Voltz-Thomas A, Graber W. (1994) Trends in surface ozone concentrations at ARISA (Switzerland). *Atmospheric Environment* 28(1):75 –87.

Thompson, M.L., Reynolds, J., Cox, L.H., Guttorp, P., Sampson, P.D. (2001) A review of statistical methods for the meteorological adjustment of tropospheric ozone. *Atmospheric Environment* 35, 617-630

Trainer, M., Parrish, D.D., Goldan, P.D., Roberts, J., Fehsenfeld, F.C. (2000): Review of observation-based analysis of the regional factors influencing ozone concentration-*Atmospheric Environmental* 34: 2045 - 2061.

Tu, J., Xia, Z.G., Wang, H., Li, W. (2007) Temporal variations in surface ozone and its precursors and meteorological effects at an urban site in China, *Atmospheric Research* 85, 310-337

Vautard, R., Honore, C., Beekmann, M., Rouil, L., (2005). Simulation of ozone during the August 2003 heat wave and emission control scenarios. *Atmospheric Environment* 39, 2957-2967

Vecchi, R., Valli, G. (1999) Ozone assessment in the southern part of the Alps, *Atmospheric Environment* 33, 97-109.

Vincke, Ph., Brans, J.P. (1985). A preference ranking organization method. The PROMETHEE method for MCDM. *Management Science* 31, 641-656.

Vingarzan, R., Taylor, B. (2003). Trend analysis of ground level ozone in the Greater Vancouver/Fraser Valley area of British Columbia. *Atmospheric Environment* 37, 2159-2171.

Volz, A., Klay, D. (1988) Evaluation of the Monsouris series of ozone measurements made in the nineteenth century. *Nature*, 332, 240-242

Vukovich, F.M., Mayland, R., 1997. An investigation of local meteorological effects on ozone during the OTAG 1995 episode and the weekday/weekend differences in the Northeast Corridor. Final Report on Contract No. 68-D3-0030, Work Assignment No. III-105. Prepared for the US Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards: Research Triangle Park, NC.

WHO, 2008. Health risks of ozone from long-range transboundary air pollution. Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark

Zanobetti, A., Schwartz, J., (2008). Mortality displacement in the association of ozone with mortality. An analysis of 48 cities in the United States. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* 177, 184-189.

Zhang, B.N., Oanh, N.T.K. (2002) Photochemical smog pollution in Bangkok Metropolitan Region of Thailand in relation to O₃ precursor concentrations and meteorological conditions. *Atmospheric Environment* 36, 4211-4222.

Živković, Ž., Mihajlović, I., Nikolić, Dj. (2009b). Artificial Neural Networks Applied on the Nonlinear Multivariate Problems. *Serbian Journal of Management* 4 (2), 143 - 154.

Živković, Ž., Mitevska, N., Mihajlović, I., Nikolić, Dj., (2009a). The influence of the silicate slag composition of copper losses during smelting of the sulfide concentrates. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B:Metallurgy*, 45B(1), 23-34.

10 PUBLIKACIJE KOJE SU PROIZAŠLE KAO REZULTAT ISTRAŽIVANJA PRIKAZANIH U DISERTACIJI.

Radovi u časopisima

A) Časopisi sa impakt faktorom:

Arsić, M., Nikolić, Đ., Đorđević, P., Mihajlović, I., Živković, Ž. (2011) Episodes of extremely high concentrations of tropospheric ozone in the urban environment in Bor – Serbia. *Atmospheric Environment*, 45 (32); pp.5716-5724. ISSN: 1352-2310, IF = 3.465; M21

Arsić, M., Nikolić, Đ., Mihajlović, I., Živković, Ž., Đorđević, P., (2012). Monitoring of ozone concentrations in the Belgrade urban area. *Journal of Environmental Protection and Ecology* 13 (4), pp. 2057-2068; ISSN: 1311-5065, IF (2011) = 0.102, M23

B) Kategorisani časopisi nacionalnog značaja

Arsić, M., Nikolić, Đ., Mihajlović, I., Živković, Ž., (2011). Uticaj zagađujućih materija i meteoroloških parametara na procenu troposferskog ozona u urbanoj sredini. *Ecologica* 61, 35-61. M52

Saopštenja na skupovima

A) Saopštenja na skupovima međunarodnog značaja

Arsić, M., Nikolić, Đ., Živković, Ž., Đorđević, P. Determination of O₃ and its precursors, measured in Belgrade urban area, The 1st International Symposium on Environmental and Material Flow Management, 26-28 May 2011, Zajecar, Serbia, Proceedings, 118-130

Arsić, M., Štrbac, N., Živković, Ž., Đurić, I. (2012). Air quality monitoring during the episodes of extremely high concentrations of O₃ - Bor, Serbia. 15th International Conference “ Dependability and Quality Management”, Belgrade, Serbia, 28-29 Jun 2012. Proceedings ICDQM-2012. 159-164.

B) Saopštenja na skupovima nacionalnog značaja

Nikolić, Đ., **Arsić, M.**, Živković, Ž., Analiza uticaja meteoroloških parametara i zagađujućih materija na procenu troposferskog ozona u urbanoj sredini, VI Majska konferencija o strategijskom menadžmentu, Kladovo, Srbija, (2010), Majska konferencija o strategijskom menadžmentu-Zbornik radova, 1009-1021 .

BIOGRAFIJA

Milica Arsić rođena je u Boru 1984. godine gde je završila osnovnu i srednju školu. Tehnički fakultet u Boru – studijski program Inženjerski menadžment završila je 2008. godine sa prosečnom ocenom 9,06 i 10 na diplomskom ispitu. Master studije završila je na istom Fakultetu 2009. godine sa prosečnom ocenom 9,71 i 10 na diplomskom-master radu. Po završetku master studija na Tehničkom fakultetu u Boru upisala je doktorske studije na studijskom programu Inženjerski menadžment gde je položila sve ispite sa prosečnom ocenom 10.

Posle diplomiranja 2008. godine zaposlila se na Tehničkom fakultetu u Boru u zvanju saradnika u nastavi za užu naučnu oblast industrijski menadžment, a posle upisa doktorskih studija u zvanju asistenta za istu užu naučnu oblast. Kao asistent izvodi vežbe na predmetima: Preduzetništvo, Menadžment ljudskih resursa i Organizaciono ponašanje.

U okviru aktivnosti na projektu Resita Network boravila je na nekoliko internacionalnih radionica iz problematike preduzetništva i inovacija. Završila je HP Graduate Entrepreneurship Training IT (GET-IT), kao deo obuke za implementaciju novih tehnologija u poslovanja i postala GET-IT trener. Novembra 2009. godine boravila je na jednomesečnom usavršavanju u Birkenfeldu – Nemačka (Environmental Campus Birkenfeld – University of Trier).

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Милица Арсић

број индекса 2/2009

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Моделовање процеса стварања приземног озона и његове дистрибуције у урбаним срединама

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

Потпис докторанда

У Београду, _____

Арсић Милица

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутор Милица Арсић

Број индекса 2/2009

Студијски програм Инжењерски менаџмент

Наслов рада Моделовање процеса стварања приземног озона и његове
дистрибуције у урбаним срединама

Ментор Проф. др Живан Живковић

Потписани/а Милица Арсић

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

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

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

Потпис докторанда

У Београду, _____

Арсич Милица

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Моделовање процеса стварања приземног озона и његове дистрибуције у урбаним срединама

која је моје ауторско дело.

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

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

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

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

Потпис докторанда

У Београду, _____

Араиб Мимић

1. Ауторство - Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.