

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Pavle N. Đurašković

**RAZDVAJANJE DOPRINOSA LOKALNIH I
UDALJENIH IZVORA EMISIJE NA
SADRŽAJ GLAVNIH JONSKIH VRSTA U
PADAVINAMA GRANIČNE OBLASTI
JUŽNOG JADRANA**

Doktorska disertacija

Beograd 2016

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Pavle N. Đurašković

**DIFFERENTIATION OF THE
CONTRIBUTION OF LOCAL AND REMOTE
EMISSION SOURCES TO THE CONTENT
OF MAIN ION SPECIES IN
PRECIPITATION OF THE BORDER
REGION OF SOUTH-EASTERN ADRIATIC
COAST**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2016

Komisija za ocjenu i odbranu doktorske disertacije

Mentori:

Dr Ljubiša Ignjatović
Vanredni profesor, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

Dr Dragana Đorđević
Naučni savetnik, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerzitet u Beogradu

Članovi komisije:

Dr Ljubiša Ignjatović
Vanredni profesor, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

Dr Nikola Vukelić
Redovni profesor, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

Dr Dragana Đorđević
Naučni savetnik, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerzitet u Beogradu

Dr Srđan Petrović
Viši naučni saradnik, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane : _____, Beograd

Zahvalnica

Zahvaljujem kolegama iz Zavoda za hidrometeorologiju i seizmologiju na saradnji, prilikom pripreme seta podataka o hemizmu padavina, iz baze podataka Zavoda, kao i Rukovodstvu Zavoda, na razumijevanju i podršci u toku pripreme ove disertacije.

Veliku zahvalnost dugujem Dr. Ljubiši Ignjatoviću, mentoru, na korisnim savjetima, sugestijama i permanentnoj podršci tokom pripreme disertacije.

Posebnu i neizmjernu zahvalnost, profesionalnu i ljudsku, dugujem kolegici Dr. Dragani Đorđević, mentoru, na bezrezervnoj, nesebičnoj i sveukupnoj pomoći, savjetima i sugestijama tokom brojnih diskusija na temu disertacije, hrabrenju i podršci tokom obezbjeđenja tehničkih i naučnih uslova za prihvatanje disertacije, kao i u procesu pripreme disertacije.

RAZDVAJANJE DOPRINOSA LOKALNIH I UDALJENIH IZVORA EMISIJE NA SADRŽAJ GLAVNIH JONSKIH VRSTA U PADAVINAMA GRANIČNE OBLASTI JUŽNOG JADRANA

Rezime

Sredozemno more je orografski relativno zatvoren basen, koji omogućuje pogodne uslove za transport prašine iz pustinjskih izvora Sjeverne Afrike (Sahara) i Bliskog Istoka (Arapsko poluostrvo i Sirija), smještenih u njegovom neposrednom okruženju. Meteorološki uslovi favorizuju transport prašine iz Sjeverne Afrike u atmosferu istočnog Sredozemlja tokom proljeća, dok ostali uslovi favorizuju transport prašine u oblast zapadnog Sredozemlja tokom ljeta.

Obala Crne Gore ima sredozemnu klimu i pod uticajem je morskog aerosola, koji sadrži Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- i Cl^- . Vodorastvorni joni se neprestano uklanjaju iz atmosfere u procesima suvog i mokrog taloženja.

U cilju izučavanja porijekla i pravaca vazdušnih masa, koje su došle do Herceg Novog, korišćen je model Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT). Model HYSPLIT je kompletiran sistem za proračun jednostavnih putanja vazdušnog „paketa“, do kompleksne disperzije i simulacije disperzije. Disperzija polutanata je izračunata simuliranjem disperzije tipa „oblačića“ i „paketa“. Programirana konfiguracija modela simulira 3-dimenzionalnu raspodjelu čestica (horizontalnu i vertikalnu). Putanje vazdušnih masa su klasifikovane u 6 kategorija, prema njihovom porijeklu i pravcu, kojim su pristigle u region Herceg Novog: Sjeverna Evropa (NE), Istočna Evropa – Sjeveroistočna Evropa (EE-NE); Istočno Sredozemlje – Jugoistočna Evropa (EM-SEE); Afrika-Centralno Sredozemlje (S); Zapadno Sredozemlje (WM); Zapadna Evropa – Centralna Evropa (WE-CE).

Ispitivanja mokre depozicije pomenutih vodorastvornih je izvršeno za jugoistočnu obalu Jadrana, u periodu januar 1995 - decembar 2000. Najobilnije padavine i najveća učestanost vazdušnih masa koje su došle iz Zapadnog Sredozemlja, su izazvale najveću mokru

depoziciju (WD) osnovnih vodorastvornih jona. Najveća količina WD za SO_4^{2-} u ispitivanom regionu je prouzrokovana vazдушnim masama porijeklom iz Zapadnog Sredozemlja i Zapadne i Centralne Evrope. Komponente morske soli (Na^+ , Cl^- , Mg^{2+}) su u značajnoj korelaciji. Korelacije Ca^{2+} i Mg^{2+} , Ca^{2+} i SO_4^{2-} , kao i Ca^{2+} i K^+ ukazuju da su glavni terigeni joni povezani sa formacijama čestica eolske erozije, koje uključuju gips (CaSO_4), kalcit (CaCO_3) i dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Iako su ponderisane vrijednosti (VWM) za Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- i NH_4^+ , čije porijeklo su vazdušne mase iz kontinentalnih djelova Evrope, značajne, mokra depozicija (WD) je dominantna u padavinama, koje su došle iz pravca Sredozemlja, iz razloga veće količine padavina iz ovog pravca.

Ključne riječi: Hemizam padavina, depozicija pustinjskog aerosol, obala Južnog Jadrana, prethodne putanje vazдушnih masa računane modelom, doprinos jona vs. pravca vazдушnih masa, osnovni uticaji

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Zaštita životne sredine, zagađenje vazduha

DIFFERENTIATION OF THE CONTRIBUTION OF LOCAL AND REMOTE EMISSION SOURCES TO THE CONTENT OF MAIN ION SPECIES IN PRECIPITATIONS OF THE BORDER REGION OF SOUTH-EASTERN ADRIATIC COAST

Summary

The Mediterranean Sea is enclosed basin, which is susceptible to dust transport from desert sources in North Africa (Sahara) and the Middle East (the Arabian Peninsula and Syria), lying on its periphery. The climatic conditions are favorable for the transport of dust from North Africa into the eastern Mediterranean atmosphere during the spring, while other conditions favor transport into the western Mediterranean atmosphere during the summertime.

The seaside of Montenegro has a Mediterranean climate and is under the influence of marine aerosol, containing Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- and Cl^- . Water soluble ions are continuously removed from the atmosphere by dry and wet deposition processes.

In order to study the air origin for the city of Herceg Novi, the Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT) model is used. The HYSPLIT model is a complete system for computing simple air parcel trajectories to complex dispersion and deposition simulations. The dispersion of a pollutant is calculated by assuming either puff or particle dispersion. The model's default configuration assumes a 3-dimensional particle distribution (horizontal and vertical). The air mass trajectories were classified into six trajectory categories by the origin and direction of their approach to Herceg Novi: northern Europe (NE), eastern Europe – north-eastern Europe (EE-NE); eastern Mediterranean – southeastern Europe (EM-SEE); Africa-Central Mediterranean (S); western Mediterranean (WM); western Europe – Central Europe (WE-CE).

An investigation of wet deposition of mentioned water soluble main ions were done in south-eastern Adriatic coast in the period from January 1995 until December 2000. The

highest precipitation and the highest frequencies of air masses coming from the western Mediterranean cause the highest Wet Deposition (WD) of the main water soluble ions. The most abundant WD of SO_4^{2-} in investigated region was caused by air masses coming from the western Mediterranean and western and central Europe. The sea salt components (Na^+ , Cl^- , Mg^{2+}) are significantly correlated. The correlations between Ca^{2+} and Mg^{2+} , Ca^{2+} and SO_4^{2-} and Ca^{2+} and K^+ indicate that the main terrigenous ions were associated with formation of eolian particles which include gypsum (CaSO_4), calcite (CaCO_3) and dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Although the Volume Weighted Mean (VWM) of Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+ that are coming in air masses from the continental parts of Europe are significant, the total Wet Deposition (WD) is dominated by precipitation coming over Mediterranean due to abundances of precipitation from this segment.

Key words: Precipitation chemistry, desert dust deposition, South Adriatic Coast, model-calculated backward trajectories of air-masses, ions contributions vs. air-masses directions, a main influence

Scientific field: Physical Chemistry

Scientific discipline: Environmental Protection, Air pollution

SADRŽAJ

UVOD	1
Cilj istraživanja	2
I O P Š T I D I O	4
1. 1. Atmosfera	4
1.1.1. Podjela atmosfere	4
1.2. Značaj i uloga vode u atmosferi	5
1.2.1. Oblaci	7
1.2.1.1. Nastanak oblaka	7
1.2.1.2. Vrste oblaka	8
1.2.2. Padavine	9
1.2.2.1. Nastanak padavina	9
1.2.2.2. Klasifikacija padavina	10
1.2.2.3. Režim padavina	11
1.3. Zagađivanje atmosfere	12
1.3.1. Izvori zagađivanja atmosfere	13
1.3.2. Zagađivanje padavina	16
1.3.2.1. Izvori zagađenja padavina	16
1.3.2.1.1. Izvori prirodnog aerosola	16
1.3.2.1.2. Morski aerosol	17
1.3.2.1.3. Izvori antropogenog aerosola	19
1.3.2.1.3.1. Izvori primarnog aerosola	19
1.3.2.1.3.2. Izvori sekundarnog aerosola	19
1.3.2.2. Sastav i porijeklo primjesa u padavinama	20
1.3.2.2.1. Fizičkohemijski sastav	20
1.3.2.2.1.1. Globalna analiza sastava padavina	25

1.3.2.2.2. Porijeklo glavnih jona	27
1.3.3. Transport zagađujućih materija	30
1.3.4. Uklanjanje materija iz atmosfere	34
1.3.4.1. Mokra depozicija	35
1.3.4.2. Prostorna raspodjela depozicije polutanata	39
1.3.4.2.1. Raspodjela depozicije sumpora	39
1.3.4.2.2. Raspodjela depozicije azota	42
1.3.4.2.3. Morska so i bazni katjoni	46
1.3.4.2.4. Kisjelost i pH	48
1.4. Modeli	50
1.5. Uticaj padavina na ekosisteme	52
1.6. Monitoring hemijskog sastava padavina u Crnoj Gori	53
1.6.1. Razvoj mreže za monitoring kvaliteta padavina u Crnoj Gori	53
1.6.2. Program monitoringa kvaliteta padavina na području Crne Gore	54
1.6.2.1. Mjerenje kvaliteta padavina na MS Herceg Novi	54
1.6.2.2. Kriterijumi za izbor mjerne stanice MEDPOL	54
1.7. Opšte klimatske karakteristike područja receptora	55

II E K S P E R I M E N T A L N I D I O

2.1. Prostorne i klimatske karakteristike regiona receptora	57
2.2. Lokalni izvori zagađenja vazduha u regionu receptora	59
2.3. Karakteristike hemijskog sastava padavina u Crnoj Gori	60
2.3.1. Istorijski podaci	60
2.3.2. Konzistentnost padavina tokom transporta iznad područja Crne Gore ...	61
2.3.3. Karakterizacija suve i mokre depozicije	62
2.3.4. Konzistentnost padavina tokom kišne serije	64
2.3.5. Depozicija pustinjskog aerosola na područje Crne Gore	66
2.3.6. Hemijski sastav padavina na području receptora	72
2.3.6.1. Istorijski podaci hemizma padavina na području receptora	73
2.3.6.2. Karakteristike hemizma padavina u periodu 1998-2008	73

2.3.6.2.1. Statistička analiza podataka u periodu 1998-2008	77
2.3.6.3. Kisjelost padavina na području receptora u periodu 1998-2008	78
III NAŠI RADOVI	83
3.1. Opis zadatka	83
3.2. METODOLOGIJA RADA	84
3.2.1. Uzorkovanje padavina	84
3.2.2. Mjerenje sadržaja jona u padavinama	85
3.2.3. Diferencijacija izvora	87
3.2.4. Određivanje pravca vazdušnih masa HYSPLIT modelom	88
3.3. REZULTATI I DISKUSIJA	89
3.3.1. Meteorološki elementi	89
3.3.1.1. Analiza prethodnih trajektorija	89
3.3.1.2. Količina padavina iz definisanih pravaca vazdušnih masa	91
3.3.2. Hemijski sastav padavina u regionu receptora	99
3.3.2.1. Koncentracija jona u ekvivalentnim težinama	99
3.3.2.2. Koncentracija jona u masenim težinama	105
3.3.2.3. Mjere centralne tendencije za definisane pravce vazdušnih masa ...	109
3.3.2.4. Ponderisane vrijednosti koncentracija	118
3.3.3. Jonski balans.....	126
3.3.4. Mokra depozicija	127
3.3.5. Kisjelost padavina	130
3.3.6. Statistička analiza	136
3.3.6.1. Analiza korelacija	136
3.3.6.2. Korelacija parametara u “kisjelim” kišama	146
3.3.6.3. Raspodjela nizova podataka sadržaja jonskih vrsta	147
3.3.7. Sadržaj nemorskih frakcija sulfata (nss-SO_4^{2-}) u padavinama	148
3.3.8. Komponente morske soli	150
IV ZAKLJUČAK	151

4.1. Preporuke za dalje ispitivanje	153
V LITERATURA	154
Prilog 1	172
Prilog 2	173
Prilog 3	174
Biografija kandidata	175

Skraćenice/abbreviations

AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Program) – Program monitoring i ocjene zagađenja vazduha za Arktik

ANC (acid-neutralizing capacity) – Kapacitet neutralizacije kisjelina

AOD (aerosol optical depth) – Optička debljina aerosola

BB (biomass burning) – Spaljivanje biomase

CCN (Cloud Condensation Nuclei) – Jezgro nukleacije oblaka

CMB (Chemical Mass Balance) – Balans hemjskih masa

CEIP (Centre on Emission Inventories and Projections) – Centar za inventare i projekcije emisija (u okviru CLRTAP)

CLRTAP (Convention on Long-Range Transport Atmospheric Pollution) – Konvencija o daljinskom transportu zagađenja putem atmosfere

DD (Dry Deposition) – Suvo taloženje

DMS (dimethyl-sulfide) – dimetil-sulfid, jedna od najčešćih materija u morskom spreju

DMSO (dimethyl-sulfoxide) – dimetil-sulfoksid

DOC (dissolved organic carbon) – rastvoreni organski ugljenik

DON (dissolved organic nitrogen) – rastvoreni organski azot

EANET (Acid Deposition Monitoring Network u Istočnoj Aziji)

EC, OC, BC – elementarni, organski i crni ugljenik

EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme) – Program praćenja daljinskog zagađenja vazduha

FAPAR – Fraction of Absorbed Photosynthetically Active Radiation

GAW (Global Atmospheric Watch) – Globalno atmosfersko bdenje (Program WMO)

HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) – Model određivanja trajektorija vazdušnih masa

IDAF (IGAC DEBITS Africa)

IMPACT (Integrated Monitoring Program on Acidification of Terrestrial Ecosystems)

MSA (CH₃SO₃H – methane-sulfonic acids) – metan-sulfonska kisjelina

MS (methane-sulfonate) – metan-sulfonat

MLR (Multiple Linear Regression Analysis) – Analiza multiple regresione analize

NADP (North American Deposition Programa)

NAPAP (National Acid Precipitation Assessment Program U.S.) – Program praćenja kisjelosti padavina u USA

NAO (North Atlantic Oscillation) – Sjevernoatlantska oscilacija

NF (Neutralization Factors) – faktori neutralizacije

nss-SO₄²⁻ (non-sea-salt sulfate) – sulfati, koji nijesu porijekla od morske soli

NR (Non-refractory) – Nereflektujući

OA – organski aerosol

OOA (oxygenated organic aerosol) – oksidovani organski aerosol

OM (organic primary anthropogenic matters) – primarne organske čestice antropogenog porijekla

OPC (optical particle counter) – optički brojač čestica

PAH (poly aromatic hydrocarbons) – Poliaromatični ugljovodonići

PAN (Peroxy acetyl nitrates) – Peroksi-acetil-nitrati

PCA (Principal component analysis) – Analiza glavnih komponentata

POA (primary organic aerosols) – primarni organski aerosol

POM (particular organic matter) – organske lebdeće čestice

PM (particular matter) – lebdeće čestice; rutinski se mjere ukupne i čestice veličine 10µm i 2,5µm

Rainout – Spiranje materija iz atmosfere procesima ispod oblaka

RH (relative humidity) – relativna vlažnost vazduha

SIA (secondary inorganic aerosol) – sekundarni neorganski aerosol, koji odgovara sumi: $\text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$

SOA (secondary organic aerosol) – sekundarni organski aerosol, odgovara organskom ugljeniku OC

SP (soil particles) – zemljišne čestice (nastaje resuspenzijom sa tla, npr. pustinjski aerosol)

SSA (sea-salt aerosol) – aerosol morske soli

SSP (sea-salt-particle) – čestice morske soli

TF HTAP (Task Force for Hemispheric Transport Atmospheric Pollution) – Radna grupa za hemisferski transport polutanata (u okviru CLRTAP)

WD (Wet Deposition) – mokro taloženje

WGE (Working Group on Effects) – Radna grupa za efekte (u okviru CLRTAP)

WMO (World Meteorological Organization) – Svjetska meteorološka organizacija

VOCs (volatile organic compounds) – isparljive organske materije

Washout – Spiranje materija iz atmosfere procesima u oblaku

WSOC (water-soluble organic carbon) – vodorastvorni organski ugljenik

WSPOM (water-soluble particulate organic matter) – vodorastvorne organske čestice

VWM (Volume Weighted Mean) – ponderisane (normalizovane) koncentracije jona

UVOD

Prostorna i vremenska evolucija atmosferske hemije može se pratiti izučavanjem hemijskog sastava padavina i odgovarajuće mokre depozicije [121], budući da su gasovi i čestice zahvaćeni oblacima i kišnim kapima. Hemijski sastav padavina određen je brojnim fizičkim i hemijskim mehanizmima, kao: amplitude emisija i izvora; procesi transporta i dinamika atmosfere; hemijske atmosferske reakcije; procesi uklanjanja i dr.

Identifikacija hemijskih i fizičkih karakteristika padavina korisna je za tumačenje uticaja različitih izvora i interakcije gasova i čestica, emitovanih iz različitih ekosistema, koji su manje-više narušeni ljudskim aktivnostima [26;90]. Istovremeno, to je način za razlikovanje prirodnih i antropogenih uticaja [89].

Jedan od procesa uklanjanja gasnih i čestičnih polutanata je atmosferska depozicija. U poslednjih nekoliko godina intenzivno se radi na hemijskoj karakterizaciji padavina i kvantifikaciji suve i mokre depozicije, zbog više važnih funkcija: toksično dejstvo na terestrijalne ekosisteme i materijalna dobra; bitna uloga u kontroli sadržaja biogehemijskih elemenata u atmosferi; prekursori formiranja finih čestica aerosola vodorastvornih soli; izvori nutrijenata za biološke sisteme; fizički efekti u atmosferi, prije svega u oblasti uticaja na meteorološke karakteristike vazduha i dugoročni efekti na promjenu klime. Posebno pažnja se poklanja razvoju modela hemijskog bilansa masa koji služe za identifikaciju izvora emisija zagađujućih vrsta u vazduhu i određivanje njihovih doprinosa.

Mokra depozicija je prirodna pojava spiranja materija atmosferskim hidrometeorima (magla, kiša i snijeg), procesima “washout” i “rainout”, i njihovog taloženja na zemljinu površinu. Uklanjanje materija mokrim taloženjem dešava se na nekoliko načina: 1) Spiranje padavinama, tj. uklanjanje materija kišnim oblacima; 2) Udarno uklanjanje oblačnih kapi, obično pri vrhu visokih planina; 3) Depozicija maglom, tj. uklanjanje materijala sedimentacijom kapljica magle; 4) Uklanjanje materijala sniježnom depozicijom.

Mineralna prašina i morska so su glavne komponente lebdećih čestica (PM) u atmosferi. Pustinjska prašina učestvuje sa više od 50% u ukupnom težinskom udjelu

aerosola [8; 221; 186] i daljinski transport čestica prašine može uticati na sastav i stanje dinamike atmosfere hiljadama kilometara niz vjetar od regiona izvora [115].

Transport pustinjske prašine je glavni prirodni izvor lebdećih čestica u atmosferi južne Evrope, što je pokazano satelitskim osmatranjima, modeliranjem procesa i prizemnim mjerenjima [146; 168; 51].

Zatvoreni basen Sredozemnog mora je, po svojim prirodnim karakteristikama i geografskom položaju, pogodan za prenos lebdeće prašine iz pustinjskih izvora u Sjevernoj Africi (Sahara) i Srednjem Istoku (Arapsko poluostrvo i Sirija), ka sjeveru, dominantno evropskom kontinentu [120; 146; 212; 168]. Generator ovog transporta je zapadnosredozemna depresija.

Meteorološki uslovi uslovljavaju da je najintenzivnija pojava transporta pustinjskog aerosola iz izvora u Sjevernoj Africi i njegova depozicije na područje istočnog Sredozemlja, tokom proljeća, dok ostali uslovi favorizuju transport u atmosferu zapadnog Sredozemlja tokom ljeta [120].

Geografska pozicija i specifičnosti meteorološkog režima na području Crne Gore omogućuju izraženu manifestaciju ove pojave, u pogledu njene učestanosti i intenziteta [64]. Na sastav padavina u ovom području značajan uticaj ima morski aerosol, ali i kontinentalni izvori.

HYSPLIT model je često korišćen program za određivanje porijekla vazdušnih masa [45; 46; 47], kojim se mogu proračunati putevi vazdušnih masa iz regiona u region [105; 155; 180]. Proračun trajektorija je postignut vremenskom integracijom pozicije jedne vazdušne oblasti transportovane preko 3-D vjetrova [45]. Ovim modelom su izračunate trajektorije vazdušnih masa na područje Herceg Novog u prethodnih 72h.

Cilj istraživanja

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije su padavine u graničnoj oblasti kontinentalnog i morskog uticaja.

U sakupljenim uzorcima padavina su analizirane glavne jonske vrste prirodnog i antropogenog porijekla, koje se mogu prenositi kroz atmosferu na velike udaljenosti. Procesima u prirodi, iz okeanskog spreja, vulkanskih erupcija, šumskih požara, kao i posljedica ljudskih aktivnosti, emitovane materije, tako nošene, zagađuju vazduh i padavinama se deponuju na prostore daleko od izvora emisije.

Istraživanje je sprovedeno na uzorcima padavina, sakupljenim na definisani način u trajanju od 5 godina, na mjernoj stanici u Herceg Novom. Za lokaciju Herceg Novi karakteristična je mediteranska klima sa relativnom biomasom, česti šumski požari i prisustvo morskog aerosola u vazduhu.

Osnovni cilj rada je utvrđivanje doprinosa vazdušnih masa porijeklom iz različitih dijelova Evrope, kao i iz Sjeverne Afrike, na mokru depoziciju ispitivanih jonskih vrsta u području receptora, uz identifikaciju i diferenciranje izvora emisija specifičnih jona. Primijenjen je sljedeći naučni pristup u istraživanju: Modeliranje rezultata mjerenja pomoću savremenih modela hemijskog bilansa masa (Chemical Mass Balance – CMB). Stvorena je pouzdana metodologija za rješavanje problema identifikacije izvora doprinosa na sadržaj zagađujućih vrsta u padavinama ispitivanog regiona. Primijenjeni su sledeći parametri: a) hemijska priroda padavina, b) biogeochemijski faktor obogaćivanja pojedinih jonskih vrsta u padavinama, c) karakteristični kvantitativni odnosi pojedinih jona i d) glavne moguće trajektorije prenosa čestica na osnovu meteoroloških uslova. U svrhu izučavanja putanja vazdušnih masa u regionu receptora, korišćen je model Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT).

Takođe, cilj rada je karakterizacija hemijskog sastava padavina na području Crne Gore, konzistentnost hemijskih konstituenata padavina tokom transporta iznad područja Crne Gore, karakterizacija suve i mokre depozicije, depozicija pustinjskog aerosola na područje Crne Gore i sl. Ova ispitivanja sprovedena su na podacima, dobijenim u redovnom monitoringu kvaliteta padavina u mreži stanica ZHMS, u raspoloživom periodu, sa akcentom na analizu podataka sa MS Herceg Novi, i treba da pokažu stepen transformacije padavina, transportom iznad kopna, kao i veličinu mokre depozicije na kontinentalnom dijelu Crne Gore, kao ulazni podatak za procjenu veličine uticaja padavina na terestrijalne ekosisteme.

I OPŠTI DIO

1.1. Atmosfera

Atmosfera je medijum u kome se odvija život čovjeka i drugih organizama. Atmosfera ima ključnu ulogu u razmjeni energije Sunca sa površinom Zemlje (kopna i vode). Atmosferski udio kružnog ciklusa vode i drugih materija na Zemlji je bitan za život na Zemlji.

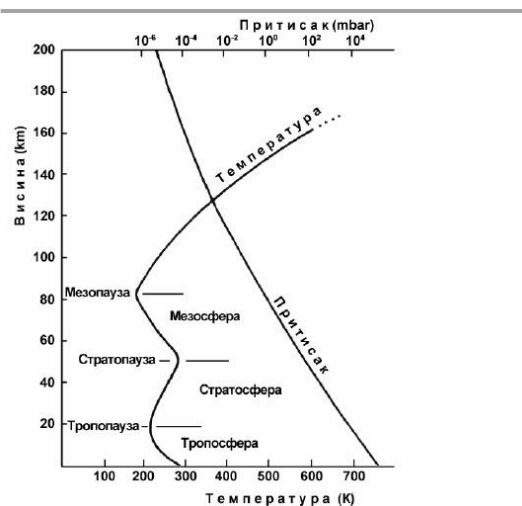
Gravitaciono polje čini ovaj gasoviti sloj kompaktnim i uslovljava vertikalno usmjerenu stratifikovanu strukturu njene mase i drugih njenih svojstava, kao i njenih konstituenata, prisutnih u svim agregatnim stanjima. Tako, u sloju od 10-ak kilometara visine nalazi se oko 75% mase atmosfere. Rotacija Zemlje takođe doprinosi stratifikaciji karakterisitika atmosfere, ali u meridionalnom pravcu.

1.1.1. Podjela atmosfere

Temperaturska stratifikacija diferencira nekoliko slojeva atmosfere (Slika 1.). U sloju do oko 100km (homosferi), temperatura naizmjenično opada i raste, što izdvaja nekoliko slojeva: Troposfera (od površine do 10km), stratosfera (do 50km), mezosfera (do 85km) i termosfera, čine homosferu, visine do 100km. U kontaktnim prostorima između ovih slojeva, zvanim „pauze“, temperatura se ne mijenja sa visinom.

U troposferi se takođe razlikuje nekoliko slojeva: prizemni sloj (neposredno uz površinu zemlje), u kome dominiraju sile trenja; Prandtlov sloj (1-1,5km) i Ekmanov sloj (do 2-2,5km). U ovom sloju vrše se najdinamičniji fizički i fizičkohemijski procesi, emisija antropogenih i prirodnih zagađujućih materija, kružni ciklus materija itd., što ga čini medijumom od najvećeg interesa za čovjeka i živi svijet na Zemlji.

Iznad homosfere, sloj do 500km zove se heterosfera. Sloj iznad nje zove se egzosfera, odakle molekuli prelaze u slobodnu vasionu.



Slika 1. Temperaturska stratifikacija atmosfere

Sastavne materije atmosfere, iako često prisutne u vrlo niskoj koncentraciji, značajno utiču na ukupni energetski bilans atmosfere (gasovi sa efektom staklene bašte – GHG, lebdeće čestice, ozon itd.) te su od ključnog uticaja na život na zemlji.

1.2. Značaj i uloga vode u atmosferi

Vodena para nema homogenizovani sadržaj u atmosferi. Najveći dio vode nalazi se u troposferi (nekoliko promila), dok se u stratosferi voda nalazi u uglavnom u njenim gornjim slojevima. Stalna količina vode u atmosferi čini oko 2% njene ukupne zapremine. Ako bi se sva vodena para u atmosferi pretvorila u kišu, njen sloj oko Zemlje bi bio širok oko 2cm. Međutim, to je oko 1×10^{-3} dio ukupne zapremine vode na Zemlji [206]. Kružni ciklus vode na Zemlji je relativno brz, a prosječni život molekula vode u atmosferi je oko 10 dana.

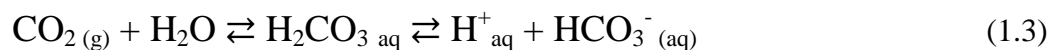
Voda u atmosferu dolazi isparavanjem sa vodenih površina, kopna i vegetacije. Vodena para počinje da se kondenzuje kada napon para dostigne kritični nivo. Proces kondenzacije ubrzava prisustvo gasova i čestica, koji služe kao kondenzaciona jezgra. U faznim prelazima vodene pare učestvuje velika količina toplote (latentna toplota).

Vodena para je lakša od vazduha, u odnosu 0,622. Stoga je vlažni vazduh lakši od suvog.

Uloga vode u atmosferi je višestruka: značajan je regulator temperature atmosfere, zbog faznih prelaza; javlja se kao medijum za procese raspodjele, rastvaranja i reakcija sastavnih supstancija atmosfere; ključno utiče na sastav atmosfere, prije svega na sadržaj i uklanjanje zagađujućih materija. Dalje, vodena para apsorbuje svjetlosnu energiju, odbijenu sa površine Zemlje i tako povećava termički kapacitet atmosfere (efekat staklene bašte). S druge strane, oblaci odbijaju oko 15% sunčevog zračenja (albedo) i time smanjuju količinu svjetlosne energije, koja bi došla do površine Zemlje. Zbog svega toga, voda u atmosferi je značajan agens njene dinamike [38].

Strane materije, prisutne u atmosferi, bivaju zahvaćene tečnom ili čvrstom fazom vode, bilo kao kondenzaciona jezgra, rastvaranjem u vodi ili adsorbovanjem na površini odgovarajuće faze. Vodena faza je medijum za odvijanje brojnih homogenih i heterogenih atmosferskih reakcija, pri čemu se primarne materije transformišu u druge forme. Time se zagađenje u atmosferi lokalizuje. Međutim, kretanjem vazdušnih masa, zahvaćeno zagađenje se prenosi na daljinu i u odgovarajućim meteorološkim uslovima, deponuje na tle.

Rastvaranje gasova koji utiču na pH atmosferske vode je izuzetno važno za njen hemijski sastav i mnoge efekte, koje padavine imaju. U tom smislu izdvaja se efekat CO₂. Rastvaranje CO₂ u atmosferskoj vodi prati uspostavljanje nekoliko ravnoteža (1.3.).



U uslovima čiste atmosfere, primjenom zakona o dejstvu masa i Henrijevog zakona, dobija se ravnotežni sadržaj H⁺ jona od 2,3x10⁻⁶ mol/l, što odgovara 5,6 pH jedinica. Ova vrijednost se uzima kao kisjelost prirodnih padavina. Rastvaranjem drugih gasova, kao NO_x, SO₂, kisjelost padavina se može značajno povećati. Kisjelost padavina je jedna od najizrazitijih njihovih osobina u pogledu efekata na terestrijalne ekosisteme.

1.2.1. Oblaci

Vidljivu formu kondenzovane ili sublimirane vodene pare u atmosferi čine oblaci (na visini) i magla (pri tlu). U kružnom ciklusu vode, u atmosferskom području, oblaci predstavljaju intermedijarnu fazu u transformisanju vodene pare u padavine.

1.2.1.1. Nastanak oblaka

Oblaci se formiraju na mjestu pada pritiska u atmosferi. Formiranju oblaka prethodi povećanje relativne vlažnosti vazduha, čemu doprinosi priliv vodene pare, snižavanje temperature i povećanje pritiska:

$$\frac{dU}{U} = \frac{dq}{q} - A \frac{dT}{T} + \frac{dp}{p} \quad (1.4)$$

gdje je U-relativna vlažnost vazduha, q- specifična vlažnost, T- temperature, p-pritisk, A-odnos ukupne i spoljašnje toplote isparavanja [37].

Oblaci najčešće nastaju u uzlaznim vazдушnim strujanjima (u silaznim kretanjima gotovo nikako, u Zemljinoj atmosferi). U uzlaznim vazдушnim strujanjima, da bi došlo do kondenzacije vodene pare, pritisak zasićene vodene pare mora opadati brže od ukupnog pritiska (vodene pare). Jedan od najvažnijih procesa za formiranja oblaka u troposferi je adijabatska kondenzacija pri uzlaznim kretanjima vazduha.

Procesi nastanka oblaka i padavina klasifikuju se u tri grupe: 1) faza nukleacije; 2) faza faza rasta ili isparavanja vodene pare i 3) faza međučestičnog prikupljanja [37]. Nukleacija može biti homogena (iz čiste vodene faze) i heterogena (u prisustvu drugih čestica). Tipične oblačne čestice razlikuju se po broju, brzini, poluprečniku itd.: jezgro kondenzacije ($r=0,1\mu\text{m}$), oblačna kap ($r=10\mu\text{m}$), krupna oblačna kap ($r=50\mu\text{m}$), kišna kap ($r=1000\mu\text{m}$) [131].

Spektar dimenzija aerosola, kao jezgara kondenzacije vodene pare, je vrlo širok: Ejtkenova jezgra ($r<0,2\mu\text{m}$), krupnija jezgra ($0,2\mu\text{m}<r<1\mu\text{m}$) i gigantska jezgra ($r>1\mu\text{m}$).

Dok su Ejtkenova jezgra uglavnom proizvodi sagorijevanja, aerosoli u maritimnim oblacima su uglavnom morske soli i pripadaju krupnijim česticama. U oblacima iznad kopna jezgra kondenzacije predstavljaju krupnije čestice, proizvodi sagorijevanja, ili koagulisane Ejtkenove čestice. Kontinentalni aerosoli sadrže komponentu morske soli, koja prevladava u jezgrima većim od $1\mu\text{m}$, sulfatnu komponentu, koja prevladava u jezgrima $0,1-1\mu\text{m}$ (sumporna kisjelina ili njene soli, npr. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) i nerastvorne čestice.

U uzlaznoj struji, na mjestima presićenja, formira se jezgro kondenzacije, koje čini kapljica na rastvorljivoj čestici, prisutnoj na mjestu kondenzacije. U zavisnosti od karakteristika jezgra kondenzacije i uzlazne brzine, broj formiranih čestica varira $30-3000/\text{cm}^3$ [37]. Proces je realno složeniji, zbog uticaja prostorne i vremenske varijacije uzlazne struje i presićenosti, formiranja većih kapi (kondenzacije), prodiranjem neoblačnog vazduha u oblak itd.

Rast kapljice određen je ravnotežom procesa difuzije vodene para prema kapljici i kondenzacijom pare, tj. oslobađanjem latentne toplote. Rast kapljice procesom difuzije obrnuto je proporcionalan njenom prečniku. U normalnim uslovima u oblaku, rast kapljice do veličine kišne kapi dešava se u periodu od više sati do dana.

1.2.1.2. Vrste oblaka

Postoji više načina podjele oblaka. Prema izgledu, oblaci se dijele na:

- gomilaste (kumulus). Nastaju u jakim uzlaznim strujama;
- slojeviti (stratus). Nastaju u atmosferi bez većih vazdušnih stujanja;
- perjasto-pramenasti (cirrus). Ukazuju na jaka turbulentna strujanja.

Razlikuje se više prelaznih formi oblaka.

U stabilno stratifikovanim oblacima formiranje padavina obično nastaje unutar ciklona umjerenih širina ili u orografskim oblacima.

Zona padavina u ciklonima umjerenih širina nalazi se ispred toplog fronta, gdje se topao i vlažan vazduh podiže iznad hladnog vazduha. Efikasnost padavina iz ovih oblaka je vrlo velika.

Kod konvektivnih oblaka, čija vodnost je veća od one u slojevitim oblacima, noseći proces formiranja padavina je slivanje oblačnih kapi.

Fizički izgled oblaka na satelitskom snimku, može upućivati na njegove glavne sastojke (Slika 1.2.)



Slika 1.2.: Izgled oblaka, prema glavnim sastojcima

1.2.2. Padavine

1.2.2.1. Nastanak padavina

Padavine su meteorološka pojava, koja predstavlja sve kondenzovane ili sublimirane forme vodene pare, koje dopijevaju na zemljinu površinu.

Vazduh u uzlaznoj struji se u početku hladi po suvoj adijabati ($1^{\circ}/100\text{m}$), a po dostizanju tačke rose nešto sporije ($0,5\text{-}0,7^{\circ}/100\text{m}$), po vlažnoj adijabati [134]. U silaznoj

vazdušnoj struji dešava se obrnut proces, ukoliko nije bilo depozicije kondenzovane faze iz oblaka. Ako je došlo do uklanjanja kondenzovane pare, rast temperature se dešava samo po suvoj adijabati, pa vazдушna masa na kraju procesa ima veću temperaturu od polazne na istom mjestu. (pseudoadijabatski procesi).

Formiranje padavina, koje čini rast sitnih vodenih kapi do krupnih, vrši se preko dva, međusobno konkurentna procesa: sudaranjem i sjedinjavanjem sitnih kapljica - slivanjem (tople kiše) i rastom ledenih djelića u prehlađenoj oblačnoj vodi (hladne kiše). Smatra se da u uslovima realne atmosfere, dominira drugi proces [37]. Drugi proces zasniva se na postojanju razlike napona vodene pare iznad leda i vode na temperaturama nižim od 0°C. Ovaj proces vodi efektivnom porastu temperature vazduha u oblaku.

Strane primjese u oblaku utiču na brzinu kondenzacije. Kondenzacija je brža na nerastvornim česticama većih dimenzija i manjeg ugla kvašenja za vodu; higroskopne i rastvorljive primjese takođe ubrzavaju kondenzaciju.

Tokom pada kap se ubrzava i vrlo brzo dostiže tzv. terminalnu brzinu, koja je rezultanta viskozne i gravitacione sile. Najmanje kapi kiše koje padaju, $0,1 < r < 0,25\text{mm}$, zovu se kapi rosulje, a kapi sa $r > 0,25\text{mm}$ zovu se kapi kiše.

Kiša, koja se deponuje iz oblaka, dopijeva na zemlju samo ako je vazduh ispod oblaka dovoljno zasićen vodenom parom. Kritična debljina oblaka za pojavu sipeće kiše je 700m, a pri debljini većoj od 1500m, nastaje prava kiša.

1.2.2.2. Klasifikacija padavina

Prema agregatnom stanju u kome dopijevaju na Zemlju, padavine mogu da budu: Čvrste (snijeg, sniježna krupa, sniježna zrna, ledena krupa, ledena kiša i grad), tečne (kiša i sipeća kiša) i mješovite (snijeg koji se topi ili njegova smješa sa kišom). Prema sinoptičkoj situaciji, padavine mogu da budu: padavine unutar mase i frontalne padavine. Prema fizičkim uslovima njihovog obrazovanja i intenzitetu padanja, padavine mogu da budu sipeće i pljuskovite.

- Sipeće padavine. Sitna kiša ili snijeg, koji padaju iz neprekidnog sloja stratusa. Sipeća kiša sastoji se od sitnih kapi prečnika <math><0,5\text{mm}</math>. Količina taloga može da bude velika, do 1mm/h, naročito uz morsku obalu i na planinama.
- Frontalne padavine. Kapljice kiše srednje veličine ili kristali snijega, koji padaju iz neprekidnog sloja oblaka altostratus-nimbostratus, ponekad iz stratokumulusa, u mirnom vazduhu. Pojava je karakteristična za uzlazna kretanja na toplom frontu.
- Pljuskovite padavine. Karakterišu ih krupne kapi kiše ili ledenih formi (snijeg, grad). Padaju iz nestalnih oblaka kumulonimbusa, pri nailasku hladnog fronta, u pljuskovitoj formi, u kratkom vremenskom intervalu.

1.2.2.3. Režim padavina

Planetarna raspodjela količine padavina je veoma različita i bitno utiče na karakter terestrijalnih područja, njihovih ekosistema i aktivnosti ljudi u cjelini.

Dnevni hod padavina

Dnevni hod padavina je uglavnom određen dnevnim hodom oblačnosti. Jasno se izdvajaju dva tipa dnevnog hoda padavina - kontinentalni i morski. U kontinentalnom tipu jasno se izdvajaju dva maksimuma (jači poslijepodnevni i slabiji jutarnji) i dva minimuma (glavni-noćni i slabiji-pred podne). U morskom tipu jasno su izraženi jedan maksimum (javlja se danju) i minimum (javlja se noću).

Godišnji hod padavina

Godišnji hod padavina je veoma različit i zavisi od klimatskih karakteristika oblasti. Uglavnom se izdvajaju četiri osnovna tipa godišnjeg hoda padavina: Ekvatorijalni, sa dva minimuma i dva maksimuma, pojavljuje se u pojasu između 10° južne i 10° sjeverne geografske širine.

Tropski, javlja se u pojasu od 10° - 30° sjeverne geografske širine, pretežno u toku četiri ljetna mjeseca, dok ih u toku preostalih osam mjeseci praktično nema.

Suptropski karakteriše veoma mala količina padavina u toku godine, posebno u ljetnim mjesecima.

Tip umjerenih širina je direktno uslovljen ciklonalnom aktivnošću, koja se iznad okeana karakteriše većom količinom padavina. Iznad kontinenta ciklonske padavine veoma malo padaju, ali se tokom ljeta, iz konvektivnih oblaka, pri dovoljnom sadržaju vodene pare, pojavljuju pljuskovite padavine. Zimi se iznad kontinenta obrazuje oblast povišenog pritiska, što sprečava obrazovanje oblaka i padavina. Otuda se u umjerenim širinama jasno izdvajaju dva tipa godišnjeg hoda - morski i kontinentalni. Kod morskog tipa maksimum padavina se javlja zimi, a minimum - ljeti. Kod kontinentalnog tipa je obrnuto; maksimum se pojavljuje tokom ljeta, a minimum - zimi.

U Crnoj Gori se pojavljuju oba tipa padavina, morski (maritimni) i kontinentalni. Morski tip karakterističan je za veći dio Crne Gore, južno od klimatološke linije Durmitor-Bjelasica-Komovi-Prokletije. Godišnji padavinski talog se kreće od oko 2000-4000mm u zoni primorja, do oko 1500-2000mm na sjeveru. Padavine na krajnjem sjevernom i sjeveroistočnom području pripadaju kontinentalnom tipu, koji karakteriše mnogo manja količina taloga (oko 700-800mm), ravnomjerno raspoređena tokom godine [222].

Prema višegodišnjem prosjeku, najveću srednju godišnju količinu padavina ima mjesto Loro u Kolumbiji (13299mm), a Crkvine (zaleđe Boke Kotorske, Crna Gora), kao najkišovitije mjesto u Evropi, nalazi se pri kraju ovog globalnog tabelarnog pregleda, sa 4648mm. S druge strane, mjesto Arika u Čileu ima namanju srednju godišnju količinu padavina, svega 0,8mm. [37].

1.3. Zagađivanje atmosfere

Zagađenjem atmosfere smatra se značajno povećanje sadržaja njenih prirodnih komponenti i/ili materija, koje ne pripadaju njenom prirodnom sastavu. Oba ova slučaja su posljedica prirodnih procesa, koji se javljaju u dugoročnoj skali i kontrolisani su procesima ravnoteže, i antropogenih aktivnosti.

Prema Directivi 50/2008 [43]: „doprinos od prirodnih izvora“ znači emisiju polutanata, koja nije direktna ili indirektna posljedica ljudskih aktivnosti. Ova vrsta izvora obuhvata prirodne pojave, kao vulkanske erupcije, seizmičke aktivnosti, geotermalne aktivnosti, prirodne požare (ne izazvane ljudskim postupkom), jake vjetrove, morske sprejeve, resuspenziju, transport prirodnih čestica iz suvih oblasti itd.

Antropogena emisija ima istorijsku komponentu (¹), vezanu za pojavu humanih bića, koja se u najvećem periodu ljudske civilizacije odnosila na tzv. „unutrašnje“ zagađenje.

Ipak, respektabilni štetni efekti, srazmjerni veličini antropogene emisije, su karakteristični, po veličini i rastućem trendu, u posljednjih 100 godina. Značajna antropogena emisija, u početku vezana za industrijsku epohu razvoja čovječanstva, imala je lokalni karakter, dok su efekti savremene emisije zagađenja sve više regionalni, pa i globalni.

Prema nekim ispitivanjima, padavine, formirane u zagađenom okruženju, kasnije počinju da padaju, nego one, formirane u čistom okruženju, za oko 1h [186]

1.3.1. Izvori zagađivanja atmosfere

Najznačajniji prirodni izvori zagađivanja atmosfere su:

- Vulkani (dim, pepeo – PM₁₀ i PM_{2,5}, CO₂, SO₂ i dr.)
- Gejziri (H₂S, As i drugi teški metali)
- Probavni gasovi (Metan i drugi gasovi proizvedeni varenjem hrane kod životinja, posebno stoke)
- Okeani, rijeke i estuarije (Emisija metana, proizvedenog u digestivnom sistemu morskih organizama, metanogenezom u sedimentu i drenažnom sistemu obalnih područja i vjerovatno od metan-hidrata na okeanskom dnu. Morski organizmi su odgovorni za metilaciju teških metala, kao Hg, koji se potom emituju u atmosferu kao gasovita dimetil-živa)
- Zemljišna prašina (Vjetrom podignuta prašina sa suvih terena sa slabom vegetacijom i čestice čvrstog otpada od vegetacije i faune, npr. insekata)

- Morska so (Vjetrom podignuta morska voda – kreste talasa)
- Šumski požari (požari inicirani munjama ili na drugi način, osim izazvani ljudskom djelatnošću, su izvor dima, pepela, CO₂, azotnih oksida i dr., čija struktura emisije je slična antropogenom spaljivanju biomase) – (Slika 1.3.)
 - Vegetacija (Biogeni izvori, kao četinari i drugi, emituju VOC, npr. terpene. Oko 80% VOC u atmosferi potiče od biogenih izvora)
 - Močvare (najvažniji izvori metana u atmosferi, nastalog mikrobiološkom aktivnošću)
 - Termiti (veliki izvor metana u atmosferi, koji nastaje u njihovim digestivnim procesima)
 - Munje (pretvaranje azota u oksidne komponente)
 - Otparavanje iz zemljišta gasova stvorenih mikrobiološkom aktivnošću (formiranje i ispuštanje azotnih oksida)
 - Radioaktivni raspad (Radon se emituje u atmosferu kao krajnji produkt radioaktivnog raspada primarnog izotopa U²³⁸, koji se dešava u zemljinoj kori)

Značajni antropogeni izvori zagađivanja atmosfere su:

- Stacionarni izvori: Pojedinačni izvori emisije (npr. sagorijevanje goriva), koji emituju sumporne i azotne komponente, teške metale, toksične ugljovodonike, organske komponente, kao i lebdeće čestice PM₁₀ i PM_{2,5}.
- Pokretni izvori: Saobraćaj, koji emituje izduvne gasove iz vozila sa unutrašnjim sagorijevanjem (drumski, vazdušni, vodeni). Emituju se organske komponente, dim i čađ, azotni oksidi i lebdeće čestice.
- Poljoprivreda je značajan izvor emisije, koji produkuje emisija metana iz stočnih farmi i amonijaka od đubriva.
- Spaljivanjem biomase, npr. u šumarstvu i poljoprivredi, emituje se dim, pepeo, prašina (PM₁₀ i PM_{2,5}), azotni oksidi, kao i PAHs. Sličnu strukturu emisije imaju i peći za grijanje.

- Odlagališta čvrstog otpada proizvode deponijski gas, nastao mikrobiološkom i hemijskom aktivnošću, koji sadrži uglavnom metan i CO₂, a u manjoj mjeri i amonijak, merkaptane i druge sulfide.



Slika 1.3.: Prirodni požari u regionu Balkana (kraj avgusta 2012) – dostupno na http://modis.gsfc.nasa.gov/gallery/individual.php?db_date=2012-09-15

¹⁾ Zabilježeni su brojni slučajevi zagađenog vazduha: Egipatski kralj Tukulti komentarisao je neprijatni miris od asfaltnih baza u blizini Vavilona (900pne); Hipokrat vezuje aerozagađenje sa gradovima (400pne); U opisu Rima, Seneka apostrofira neprijatni miris u gradu od dima i čađi iz dimnjaka kućnih ložišta (61AD); U Londonu pojava nezdravog vazduha, a u Edinburgu dim od grijanja (852.g.); J. R. Cabrillo je zaliv u kome je plovio, nazvao „Zaliv dima“, podstaknut intenzivnim koncentrisanjem dima od vatri Indijanaca, zahvaćenim podignutom inverzijom (1542.g.) itd. Prvi propisi za smanjenje dima koji utiče na zdravlje gradana Londona, doneti su 1273.g. [39]

Emitovane materije u atmosferu, klasifikuju se kao primarni i sekundarni polutanti. Primarni polutanti su emitovani direktno iz izvora. Sekundarni polutanti nastaju reakcijama primarnih polutanata i drugih prirodnih komponenata atmosfere (sumporna i azotna kisjelina, azotni oksidi, ozon, formaldehid, PAN, nitrati i sulfati amonijuma).

Lebdeće čestice pripadaju obijema klasama. Primarni PM se emituju direktno iz izvora emisije (prašina, gas emitovan iz peći na ugalj). Sekundarni PM se proizvode u atmosferi u formi $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i NH_4NO_3 . Ove specije čine skoro ukupnu količinu $\text{PM}_{2,5}$. Prirodno emitovani VOC se takođe u atmosferi mogu konvertovati u PM. Učešće organskih materija u PM_{10} i $\text{PM}_{2,5}$ je oko 40-65%.

Mnoge zagađujuće materije u atmosferi, tj. gasovi u tragovima NO, NO_2 , HNO_2 , HNO_3 , NH_3 , SO_2 , DMS, biogeni VOC, O_3 , CH_4 , N_2O i čestice prečnika 1nm-10mm, uključujući neorganske i organske hemijske vrste, su nosioci razmjene terestrijalni ekosistemi (prirodni i vještački)-atmosfera [86].

1.3.2. Zagađivanje padavina

Aerosoli imaju dvostruku ulogu u fenomenu padavina: oni služe kao centri nukleacije pri formiranju padavina, a s druge strane, na direktan način doprinose unošenju zagađujućih materija u sastav padavina.

Osim u procesu stvaranja, padavine se zagađuju i rastvaranjem materija u oblaku, ili tokom padanja do tla.

1.3.2.1. Izvori zagađenja padavina

1.3.2.1.1. Izvori prirodnog aerosola

Prašina, koja se transportuje iz Sjeverne Afrike (pustinje Sahara i Sahel) je jedan od najvećih prirodnih izvora lebdećih čestica (PM) u atmosferi Južne Evrope, kao što pokazuju satelitska osmatranja, modeliranje i terenska mjerenja [51; 146; 168]. Prašina, podignuta

pustinjskim olujama i zahvaćena ciklonskim vazdušnim masama, prodire u troposferu do oko 5-6km [118]. Distribucija u prizemnom sloju je pokazala da je on statistički lociran na 1,5km, dok je gornji sloj statistički lociran na 3,5km. Iz donje ili srednje troposfere prašina se injektira u niže slojeve, pa zatim na tle, procesima vertikalne turbulencije, koja prati ovakve meteorološke situacije.

Hemijski sastav mineralnog aerosola može biti dosta različit, u zavisnosti od karakteristika područja sa kojih je aerosol mobilisan [13; 20; 33]. Aerosol može obogatiti svoj sastav tokom transporta na putu iznad mora, morskim komponentama, kao (Na^+) i (Cl^-), [174], zatim antropogenim polutantima, kao (NH_4^+), prisutnim u graničnom sloju (Border Layer) [114], ili biogenim komponentama, kao metan-sulfonska kisjelina – MSA ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$), u interakciji more-atmosfera.

Južni pravci vazdušnih masa doprinose količini aerosola u regionu receptora sa oko 63% [51]. Na formiranje ovog aerosola dominantni uticaj imaju dva prirodna procesa: formiranje morskog aerosola i transport pustinjskog aerosola. Dok morski aerosol sadrži čestice iz finog i krupnog moda, kontinentalni aerosol sadrži uglavnom čestice krupnog moda.

Za sastav padavina, koje se formiraju, ili prelaze preko velikih morskih površina, kakvo je Sredozemno more, važan uticaj ima biogeni ciklus gasovitih (DMS, DMSO, SO_2 , H_2SO_4 , MSA) i čestičnih (SO_4^{2-} i MS^-) specija sumpora, koji ima vremensku i dnevnu varijabilnost [16]. DMS pokazuje izrazitu 24h varijaciju, sa maksimumom tokom dana. Mnogo niži sadržaj ima DMSO, ali sličnu 24h varijaciju, kao DMS. Sadržaj raste u smjeru čestica nss- SO_4^{2-} , MS^- i SO_2 . Za povećani sadržaj gasovitog H_2SO_4 odgovorni su visoka insolacija, odsustvo padavina i povećanje sadržaja SO_2 .

1.3.2.1.2. Morski aerosol

Morski aerosol, dominantan i u atmosferi na području receptora [52], sastoji se uglavnom od ss- i nss-sulfata, kao i mogućih bioloških čestica, prispjelih iz okeanskog mikrosloja [123; 124]. Ss-čestice nastaju na direktan i indirektan način (Slika 1.1.) [21; 22;

93; 144]. Pri brzini vjetra većoj od 4m/s, pritisak vjetra formira talase, iz kojih se oslobađaju ss-kapi, prečnika većeg od 10 μ m [82]. S druge strane, mjehurići vazduha, koji ulaze u površinsku vodu, poslije porasta i rasprskavanja, stvaraju tzv. film-kapi (prečnika 1-2 μ m) i mlaz-kapi (prečnika <1 μ m) [143]. Budući da je relativna vlažnost (RH) iznad površine okeana oko 98%, stvorene kapi isparavaju dok je napon pare na površini kapi jednak onom u okolini [22].

Čestice nss-sulfata imaju važnu ulogu u marinskoj atmosferi. Izvor ovih čestica u udaljenom marinskom graničnom sloju je DMS, koji uglavnom proizvodi fitoplankton [9; 10]. Iako čestice nss-sulfata imaju manju higrofilnost od ss-čestica, one igraju važnu ulogu u procesima formiranja oblaka.



a) Prskanje mjehura (male i vrlo male čestice);

b) Morski sprej (krupne čestice)

Slika 1.1.: Nastanak morskog aerosola (preuzeto iz prezentacije Techne)

Mjerenjem je utvrđeno da pri malim brzinama vjetra, sadržaj čestica nss-sulfata u akumulacionom modu, koji obezbjeđuje najveći broj centara oblačne nukleacije (CCN), je veći nego ss-čestica. Pošto se ss-čestice uglavnom javljaju u krupnom modu, ove čestice imaju zanemarljivo učešće u CCN, u poređenju sa nss-česticama [32], zato što se veće čestice uklanjaju iz atmosfere brže nego manje. Ss-čestice, čija koncentracija raste sa brzinom vjetra, bivaju transportovane sve do baze oblaka. Zbog toga, čak i u umjerenim meteorološkim uslovima, više od 90% aktiviranih CCN u marinskim stratokumululusima može sadržati ss-čestice [143].

1.3.2.1.3. Izvori antropogenog aerosola

Troposferski aerosol se javlja u dvije dominantne masene frakcije: primarni (čestice krupnog moda, prečnika preko $1\mu\text{m}$) i sekundarni mod (čestice finog moda, prečnika ispod $1\mu\text{m}$).

1.3.2.1.3.1. Izvori primarnog aerosola

Izvori primarnih aerosola mogu biti stacionarni (uglavnom tehnološki procesi i fugitivne emisije) i mobilni (uglavnom saobraćaj) [25, 145, 171, 187].

1.3.2.1.3.2. Izvori sekundarnog aerosola

Nastaju iz primarnih aerosola u atmosferskim procesima, u reakcijama konverzije gas-čestica, u različitim meteorološkim i topografskim uslovima.

Oksidacijom SO_2 nastaju aerosoli sulfata, brzinom 1-3% na sat. Mehanizam reakcije, koji određuje veličinu ovog odnosa, je složen i nedovoljno izučen. Zavisí od fizičke i hemijske kinetike, miješanja konstituenata u dimnoj perjanici, prisustva oksidanasa, sunčeve svjetlosti, katalize i dr.

Za utvrđivanje izvora sumpora u atmosferi, ocjene emisionih faktora i pravca širenja sumpora od antropogenih izvora kroz eksositeme, pouzdana je metoda analize izotopa sumpora u atmosferskom aerosolu [179]. Razmatrana je izotopska frakcionalizacija tokom oksidacije SO_2 preko OH^- u gasnoj fazi, i ravnotežna frakcionalizacija za $\text{SO}_{2(g)}$ distribucija perjanice u tečnoj fazi i oksidacija do HSO_3^- . Za identifikaciju puta oksidacije, do formiranja sulfata u sekundarnom aerosolu, korišćen je izotopski odnos sumpora u SA. Sekundarni sulfati (amonijum-sulfat, gips, miješani sulfati) i naslage na silikatima ili organskim aerosolima bili su dominantni u ukupnoj količini sulfata u aerosolu urbanog područja Centralne Evrope.

Oksidacijom NO_x i njihovom daljom konverzijom nastaju aerosoli nitrata, koji se obično javljaju u formi amonijum ili natrijum nitrata. Brzina konverzije na aerosolu nije velika, u poređenju sa sulfatima, zbog većeg napona pare azotne kisjelline. Ravnoteža azotne kisjelline i njene amonijumove soli zavisi od temperature, vlažnosti i kisjelosti.

Gasovita hlorovodonična kisjelina u atmosferi je prilično stabilna prema oksidacionim sredstima. Njena oksidacija do elementarnog hlora dešava se u prisustvu OH radikala. Ovako nastali hlor može reagovati sa prisutnim ugljovodonicima (npr. metanom), dajući ponovo HCl, ili sa ozonom, dajući radikal ClO, prelazni oblik, koji konačno prelazi u stabilni oblik ClONO₂.

Amonijum jon NH_4^+ , nastaje procesom neutralizacije amonijaka i nastalih mineralnih kisjellina u vazduhu. Veličina konverzije $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+$ zavisi od visine, doba dana, sezone, prisustva kisjelih komponenti, relativne vlažnosti i temperature [147].

Ispitivanja sprovedena na velikim nadmorskim visinama, pokazala su izražen sezonski karakter sadržaja glavnih hemijskih vrsta u troposferskom aerosolu, finom i krupnom modu, sa nižom koncentracijom tokom zime (slobodni troposferski aerosol) i višom koncentracijom ljeti (konvekcija polutanata graničnog sloja) [35]. Nađen je relativno niski faktor konverzije organskog ugljenika (OC) u čestične organske materije (OM), od 1,8. U finom modu tokom zime dominiraju organske komponente, zatim amonijum, sulfati, nitrati, a u krupnom modu, kalcijum i nitrati, čiji sadržaj raste tokom saharških epizoda. Rast higroskopsnosti kod ss-čestica je malo sporiji, nego kod čistog NaCl [141].

1.3.2.2. Sastav i porijeklo primjesa u padavinama

1.3.2.2.1. Fizičko-hemijski sastav

Fizičko-hemijske karakteristike padavina zavise od oblasti u kojoj se formira vazдушna masa, oblačnog sistema i nivoa zagađenja u podoblačnom sloju gde se javljaju padavine [54].

Atmosferske padavine predstavljaju slabe rastvore soli, čije se koncentracije prosječno kreću 10-30mg/l, sa ekstremima 3-4mg/l, odnosno 50-60mg/l.

Tipično prisustvo glavnih jona u padavinama u široj oblasti Sredozemlja, utvrđeno je i u oblasti Egejskog mora: $\text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ [6].

U padavinama, koje se obrazuju iznad kontinenata, dominira sadržaj sulfata, dok su u padavinama iznad mora dominantni hloridi. Odnos koncentracija sulfatnih i hloridnih jona je oko 2 za priobalno područje, dok je za kontinentalne oblasti taj odnos oko 5.

Elektroprovodljivost se kreće u intervalu 20-30 $\mu\text{S}/\text{cm}$, mada pri pljuskovitim padavinama njene vrijednosti idu i do 70 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

U poluaridnim ekosistemima savane dugoročna hemija padavina kontrolisana je preko emisije zemljišne prašine, udružene sa terigenim elementima, kao SO_4^{2-} , Ca^{2+} , CO_3^{2-} , K^+ i Mg^{2+} [90]. Nađeno je da Ca i CO_3 čine 40% ukupnog jonskog sastava. Zatim slijedi azot, sa godišnjom VWM za sadržaj NO_3^- i NH_4^+ 11.6 i 18.1 $\mu\text{eq}/\text{l}$. To je posljedica emisije amonijaka od životinja i NO_x od savanskih čestica tla, zahvaćenih kišom. Srednji godišnji sadržaj NH_3 i NO_2 u vazduhu je 6 ppbv i 2.6 ppbv. Godišnji VWM natrijuma i hlorida u padavinama je bio isti, 8.7 $\mu\text{eq}/\text{l}$, što reprezentuje marinski uticaj monsunskih i vlažnih vazdušnih masa.

Marinski uticaj na sastav padavina ogleda se u sadržaju i odnosu koncentracija Na^+ , Mg^{2+} i Cl^- . Sadržaj hlorida se kreće u opsegu 0,3-4,2meq/l, a odnos aktivnog izotopa ^{36}Cl i Cl u opsegu $1,8 \times 10^{-15} - 50 \times 10^{-15}$ [95]. Stabilni ^{35}Cl je morskog porijekla, za razliku od ^{36}Cl . Oba izotopa imaju linearnu i pozitivnu korelaciju u padavinama, bogatim hloridima. Vazduh obogaćen morskim sprejom ima nizak odnos $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$, a mineralna prašina, obogaćena hloridima, visok.

Doprinos morske soli može se izračunati prema jednačinama [3]:

$$\text{Sea salt} = 100/55 \times [\text{Cl}] = 1.8 \times [\text{Cl}] \quad (1.5a)$$

$$\text{Sea salt} = ([\text{Na}^+] + [\text{Cl}^-]) \times 1.168 \quad (1.5b)$$

$$\text{Sea salt} = 100/30,6 \times [\text{Na}] = 3.27 \times [\text{Na}] \quad (1.5c)$$

Sadržaj hloridnog jona u atmosferi može biti smanjen, jer jake neoganske kisjeline, npr. azotna, mogu da premjeste hloride iz čvrste morske soli, u gasnu fazu. Stoga, koncentracija hlorida je niža od ekvivalentne količine natrijuma.

Regionalni efekat na hemijski sastav padavina u oblasti Sredozemlja je prostorna funkcija (g. širina) u tranzicionoj zoni između velikih pustinja na jugu i sredozemne oblasti, kao i longitudinalna funkcija u konfiguraciji kopno-more [98]. Izražena je prostorna varijacija saliniteta padavina, kao doprinos nss-frakcija i kontinentalnih izvora. SS-frakcija se mijenja sa udaljenjem od obale. Prostorna varijacija je izražena i kod kisjelosti padavina, gdje je evidentna neutralizacija kisjelosti preko nss-frakcije, sastavljene dominantno od pustinjskih karbonatnih čestica. Analiza prostorne distribucije kisjelosti i regionalnih varijacija pH pri istovremenim slučajevima padavina ukazuju da glavni efekat na pH potiče od regionalnog kapaciteta za neutralizaciju kod svakog slučaja padavina, prije nego uticaj lokalnih antropogenih izvora. Sr/Ca-nss odnos ukazuje na dominaciju kredne prašine, transportovane sa južnih pustinja (Sjeverna Afrika, Sinaj). Niže vrijednosti ovog odnosa, kao indikator manjeg unosa prašine sa udaljenih pustinja, karakteriše povećani udio krečnjačko-dolomitne komponente. Pramac vjetra utiče na veličinu kontinentalnog doprinosa i kisjelost padavina.

Mediana pH je obično malo iznad 6. Na kisjelost padavina dominantno utiče sumporna, pa azotna kisjelina, prosječno u odnosu 67%/33% [6]. Kisjelost je obično neutralisana mineralnom prašinom, uglavnom Ca-karbonatima i/ili rastvorenim gasovima, kao NH_3 [204]. Nađena je visoka organska kisjelost, izražena sadržajem formata ($8\mu\text{eq/l}$) i acetata ($5.2\mu\text{eq/l}$). Analizom BC emisije i FAPAR, utvrđeno je da su za to odgovorne biogena emisija od vegetacije i sagorijevanje biomase [90].

Sulfati su jedna od glavnih komponenata atmosferskih aerosola. Oni uglavnom nastaju oksidacijom SO_2 , ili sumpornih komponenata nižih oksidacionih stanja, većinom DMS. U visokim planinskim oblastima sjeverne Španije mjerenja su pokazala visoki stepen korelacije između SO_2 i sulfata u padavinama ($r=0,74$) [15]. Sulfati u atmosferi mogu da potiču i iz drugih izvora, npr. primarnih morskih aerosola, gipsa iz resuspendovane prašine, porijeklom iz Sahare [14; 92] itd., ali je najznačajniji doprinos od antropogenih izvora. Prisustvo sulfata u padavinama je većinom vezano za nss-izvore [6; 96].

Izraženi terigeni uticaj na sastav padavina evidentiran je preko rasta alkaliteta tokom mjernog perioda. Regresiona analiza je pokazala da je rast alkaliteta povezan sa nss-SO₄ i prije svega nss-Ca²⁺: 88% varijacije alkaliteta, zavisi od varijabilnosti ovog jona. Na sastav ovih padavina u pogledu obogaćena Ca²⁺ značajno je uticala kiša, formirana u oblasti Afrike. Pritom su na efekat uticaja afričke prašine na sastav padavina značajno uticali meteo uslovi (Sjevernoatlanska oscilacija - NAO je imala inverznu korelaciju u ovom smislu). S druge strane, kada je prisutna NAO, suva depozicija afričke prašine je veća.

Uticaj Ca²⁺, lokalnog terigenog ili daljinskog porijekla, na neutralizaciju padavina potvrđen je preko Faktora neutralizacije i Analize multiple linearne regresije [6].

Smatra se da prisustvo nutrijenata (fosfata, nitrata, nitrita, amonijuma) u padavinama u Sredozemlju uglavnom nije posljedica morskog uticaja, već uticaja prašine iz pustinjskih oblasti Sjeverne Afrike i Bliskog istoka [99; 100]. Glavni izvori NO_x su sagorijevanje foslinih goriva u visokotemperaturnim procesima (saobraćaj, termoelektrane, industrija, ložišta u domaćinstvima), zemljište (mikrobiološka aktivnost), spaljivanje biomase, munje itd. [178]. Napon pare obezbjeđuje da su H₂SO₄ i HNO₃ u čestičnoj fazi u atmosferskim uslovima (sa izuzetkom HNO₃ u toplim uslovima). Aerosoli sulfata i nitrata mogu takođe da nastanu reakcijom H₂SO₄ i HNO₃ u prisustvu soli ili amonijuma i NaCl iz morskih aerosola [151; 178]. Joni sulfata, nitrata i amonijuma formiraju se u atmosferi u procesima gas-čestica konverzije.

Ambijentalni amonijak, proizveden u poljoprivrednim i industrijskim aktivnostima, brzo reaguje sa kisjelim sulfatima, što rezultira stvaranjem neutralnih ili djelimično neutralnih amonijumovih soli (NH₄)HSO₄, (NH₄)₃H(SO₄)₂, i (NH₄)₂SO₄ [36]. Najveći prirodni izvori amonijaka su aerobne mikroorganizmi u zemljištu, čijom aktivnošću se aminokisjeline raspadaju u organski otpad, a antropogeni izvori su sagorijevanje uglja i goriva, kao i tretman otpada. Takođe, veliki izvor amonijaka su poljoprivreda i farme stoke, kao i okeani, zbog raspadanja azotnih organskih komponenata [130; 178]. Dominirajući sadržaj NO₃⁻ ili NH₄⁺ u padavinama zavisi od lokalnog uticaja.

Sadržaj fosfata ima sezonalni karakter, za razliku od nitrata (i amonijum jona).

Termodinamički uslovi u atmosferi (oblacima) imaju važnu ulogu u transformaciji prisutnih materija. Ispitivanje termodinamičke ravnoteže aerosolnog sistema K⁺-Ca²⁺-

Mg^{2+} - NH_4^+ - Na^+ - SO_4^{2-} - NO_3^- - Cl^- - H_2O , vršeno primjenom modela ISORROPIA II i SCAPE2 u širokom opsegu važnih atmosferskih uslova, dalo je dobro slaganje, ne preko 13% za sadržaj vode i TPM mase aerosola, 16% za aerosolne nitrata i 6% za aerosolne hloride i amonijum [85].

Način uzorkovanja može značajno da utiče na sastav, ali ne i količinu padavina. U urbanoj zoni Belgije, „bulk“ metodom je dobijen značajno veći sadržaj jona, osim H^+ i NH_4^+ , nego „wet-only“ metodom [189]. Prosječni sastav u „bulk“ uzorcima padavina je bio: 129% K^+ , 84% Ca^{2+} , 51% Cl^- , 50% Mg^{2+} , 46% Na^+ , 32% SO_4^{2-} , 27% NO_3^- , 17% F^- i 11% NH_4^+ . Kisjelost padavina u „bulk“ uzorcima je bila značajno manja, a sadržaj amonijuma značajno veći, nego u „wet-only“ uzorcima. Iako suva depozicija ima značajan udio u „bulk“ mjerenjima padavina, „bulk“ depozicija prekoračuje mokru kisjelu depoziciju jona NO_3^- , NH_4^+ i SO_4^{2-} za više od 25%.

Na sastav padavina utiču mnogi faktori. Visoke vrijednosti pH su evidentirane u oblasti sjeveroistočne Kine, iako je ova oblast karakteristična po jakoj antropogenoj emisiji, dok su, s druge strane, na ostrvima u sjevernom Pacifiku, udaljenim od antropogene emisije, izmjerene iste pH vrijednosti [87]. Najvjerojatnije na kontinentu amonijum i kalcijum, čija emisija je velika, vrše neutralizaciju kisjelosti od H_2SO_4 i HNO_3 , emitovanih sagorijevanjem fosilnih goriva. Odnos $(\text{nssCa}^{2+} + \text{NH}_4^+)/(\text{nssSO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ je opadao idući od kontinenta, prema ostrvima. U ispitivanoj oblasti Istočne Azije, gdje je prisutan uticaj i suvih i suptropski toplih vazdušnih masa i vlažnih vazdušnih masa, distribucija pH je imala bimodalni obrazac. Mokra depozicija nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , nss-Ca^{2+} i NH_4^+ pokazala je ujednačenu prostornu raspodjelu, a za Na^+ i Cl^- relativno različitu.

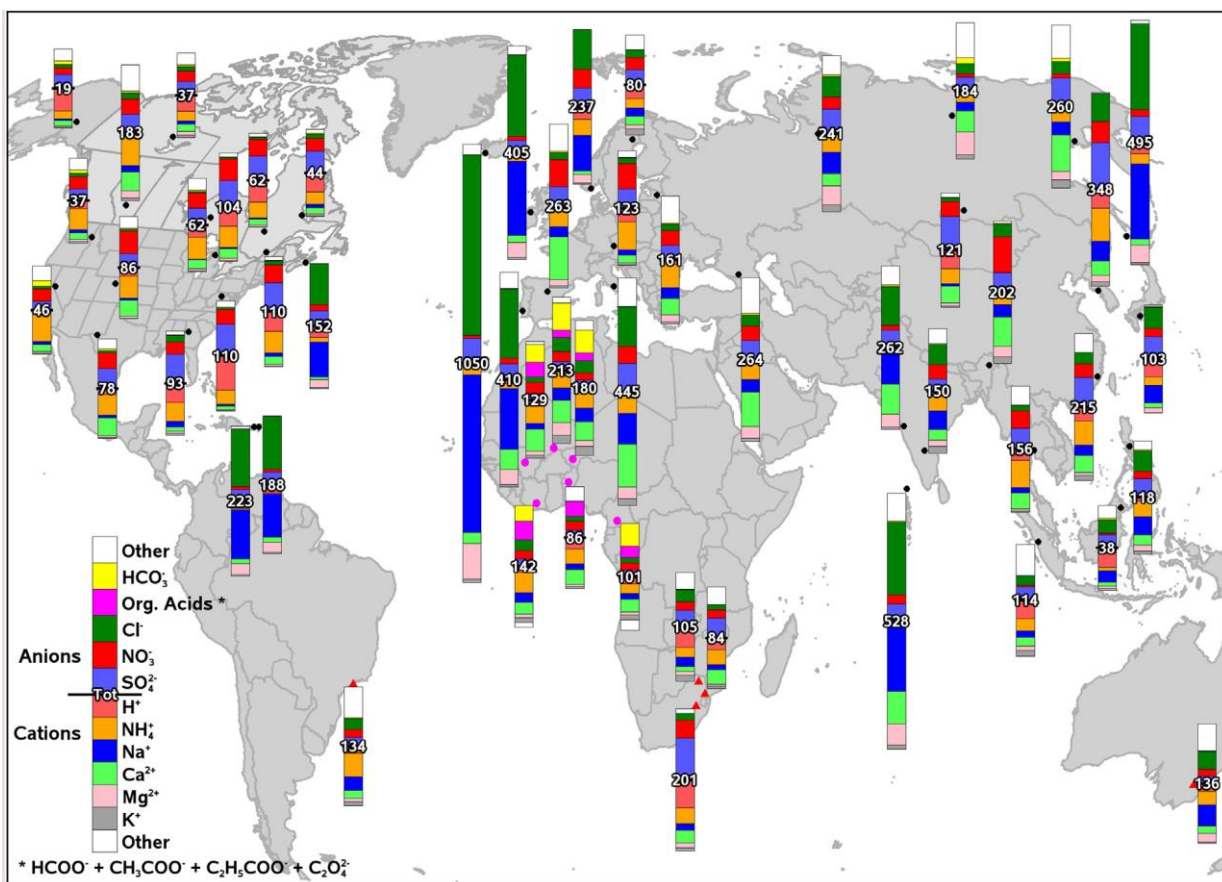
U tropskim oblastima (Kosta Rika) u sastavu nss-aerosola osnovni sastojci su Na^+ , Cl^- i Mg^{2+} , dok su K^+ , Ca^{2+} i SO_4^{2-} primarno proizvedeni iz nss-izvora [72]. Sezonski model padavina, sa koncentracijom inverznom količini kiše, nađen je u uzorcima morske soli i aerosola (Na^+ , Cl^- i Mg^{2+}) i neorganske azotne komponente (NO_3^- i NH_4^+). DON je iznosio oko 30% ukupne depozicije rastvorenog azota. Visoka koncentracija nss-SO_4^{2-} u korelaciji je sa nss-Cl^- i visokom koncentracijom H^+ , kao i promjena pravca vjetra sa NE na SW, što ukazuje na jaku vulkansku aktivnost i njen uticaj na hemizam padavina.

Zemljišna prašina sa lokalnih poljoprivrednih i prirodnih površina, primarni je izvor nss-katjona. Osim toga, izvori Ca, Mg, Na i K u atmosferi su aerosoli morske soli, spaljivanje biomase, vulkanska prašina, industrijska emisija i lebdeće čestice porijeklom od transporta (drumski i vandrumski saobraćaj).

1.3.2.2.1.1. Globalna analiza sastava padavina

Prva globalna ocjena hemizma padavina, izvršena 1955.g. u okviru SMO [215], fokusirala se na analizu globalne atmosferske kisjele depozicije. Utvrđeno je da je u mnogim, naročito industrijski razvijenim regionima antropogena emisija SO₂ i NO_x jednaka ili prelazi prirodnu emisiju, te da ova pojava svojom veličinom prouzrokuje velike štete. Mjerena mokra depozicija i proračunata suva depozicija imale su uporedljive vrijednosti. Globalno, sumpor je osnovna komponenta kisjelosti, pa zatim azot. Mjere redukcije emisije sumpora u Sjevernoj Americi i Evropi u ranim 90-im, uslovile su pad depozicije sumpora. Organske kisjeline značajnije doprinose kisjelosti padavina u južnoj hemisferi.

Druga globalna analiza stanja obuhvatila je područja Sjeverna i Južna Amerika, Evropa zapadno od Urala, Afrika, Azija istočno od Urala, uključujući Južnu i Jugozapadnu Aziju, Okeanija, i okeani. U ovoj analizi globalnog stanja u atmosferskoj depoziciji, zasnovanoj na kvalitetnijoj bazi podataka, korišćen je kombinovani mjerenje-modeliranje pristup. Rezultati modela validirani su preko realnih mjerenih podataka. Korišćen je 21 Ojlerov globalni model u fiksnoj mreži, kojim je simulirana sudbina i transport zagađujućih materija u atmosferi [42].



Slika 1.4. Doprinos pojedinih jona ukupnom sadržaju u padavinama (brojevi u stupcima su u meq/l) na izabranim, regionalno reprezentativnim lokacijama.

Bijela sekcija u stubićima predstavlja izračunatu razliku ukupnih anjona i katjona, izuzev karbonata, koji nijesu mjereni. Crni krugovi pokazuju 3-godišnji prosječni jonski sadržaj (2005-2007), izuzev organskih kisjelina i bikarbonata, koji nijesu mjereni. Ružičasti krugovi pokazuju vrijednosti 2005-2007, koje uključuju podatke mjerenja organskih kisjelina i bikarbonata. Crveni trouglovi pokazuju podatke izvan perioda 2005-2007 (Podaci su dostupni na GAW World Data Centre for Precipitation Chemistry (<http://wdcpc.org/>) – (preuzeto iz [208])

Primjenom ovog kombinovanog pristupa izvršena je ocjena mokre, suve i ukupne depozicije u periodu 2000-2007. „Mokra depozicija“ je definisana kao fluks hemijskih komponenti, koje se u bilo kojoj formi deponuju na zemljinu površinu, putem padavina; „Suva depozicija“ je definisana kao fluks gasova u tragovima i čestica, koje turbulentnim kretanjem ili gravitaciono dospijevaju na izloženu površinu; „Ukupna depozicija“ je definisana kao zbir ove dvije [136]. Ipak, i ova ocjena sadrži izvjesne nedostatke, posebno u pogledu mjerenja suve depozicije, tako da se nije mogao definisati doprinos depoziciji od magle, oblaka i pješanih oluja, značajan prije svega u planinskim i obalnim područjima.

Ova ocjena takođe ne utvrđuje doprinos organskog azota u mokroj i suvoj depoziciji, zbog nedostatka mjernih podataka, uprkos nekim saznanjima da organski azot čini oko 30% ukupnog atmosferskog azota.

Osnovni doprinos ove globalne analize je u sljedećem:

- Mogućnosti mjerenja i modela u pogledu karakterizacije hemizma padavina i ocjene mokre, suve i ukupne depozicije sumpora, azota, morske soli (sea salt), osnovnih katjona, organskih kisjelina, kisjelosti padavina (pH), fosfora, u globalnoj i regionalnoj skali,
- Promjena u mokroj i suvoj depoziciji osnovnih jona od 2000.g. i, gdje su postojali raspoloživi podaci, od 1990.g., kao posljedica promjena prekursora atmosferske emisije,
- Utvrđivanje glavnih nedostataka i nepreciznosti u aktuelnom znanju.
- U opsežnoj analizi podataka pokušano je da se da naučni odgovor na pitanje doprinosa morske soli u hemiji padavina, kao i relativni značaj odnosa mokre i suve depozicije.

1.3.2.2.2. Porijeklo glavnih jona

Izvor kisjelosti padavina (H^+ jon) su uglavnom kisjele sumporne i azotne forme. Kisjelost biva neutralisana mineralnom prašinom, uglavnom karbonatima i/ili rastvorenim gasovima, kao NH_3 .

Osim dominantne mineralne, značajna je i kisjelost organske prirode, koja uglavnom potiče od prisustva formata, acetata, oksalata. Analiza mjesečne emisije “crnog ugljenika” (BC, čađ) i vrijednosti FAPAR pokazuje da biogena emisije, od vegetacije i spaljivanja biomase, mogu biti odgovorne za sadržaj organske kisjelosti.

Joni sulfata, nitrata i amonijuma se formiraju u atmosferi u procesima konverzije gas-čestica.

Sulfati čine jednu od glavnih komponenti atmosferskih aerosola. Pretežno nastaju oksidacijom SO_2 , čije prisustvo u atmosferi potiče od direktne emisije iz raznih izvora:

spaljivanje fosilnih goriva, industrijski procesi, vulkani, spaljivanje biomase, ili u procesima oksidacije sumpornih komponenti nižeg oksidacionog stanja, pretežno DMS, koji je dominantni izvor SO₂ u marinskoj atmosferi. Heterogena reakcija oksidacije sumpordioksida je sporija, nego difuzija, pa ova reakcija određuje brzinu uklanjanja SO₂ iz atmosfere.

Vulkanski aerosol uglavnom sadrži sulfate i sitni absorptivni vulkanski pepeo [214]. Sulfati u atmosferi mogu takođe da potiču od izvora: primarni morski aerosol, gips CaSO₄ iz (resuspendovane) prašine (npr. iz Sahare) [14; 92] itd. Regionalni izvor sulfata su i velike petrohemijske instalacije, za razliku od urbanih sredina.

Aerosoli amonijum-sulfata i sumporne kisjeline u atmosferi uglavnom su pogodni za njihovo aktiviranje kao jezgra kondenzacije (prečnik 0,01-10µm). Brzina procesa nukleacije je relativno velika, pa čitav proces traje nekoliko minuta [84; 113]. Takođe, rastvaranje gasovite azotne kisjeline u kapima oblaka, završi se za par desetina sekundi [126].

Formirane vodene kapi brzo apsorbuju prisutne gasove. Oni dalje reaguju sa drugim komponentama tečne faze, pri čemu ova nepovratna reakcija zavisi od transporta molekula gasa na površinu kapi, difuzije molekula u tečnoj fazi i brzine hemijske reakcije.

Smanjena rastvorljivost NH₃ određuje njegovu glavnu ulogu u neutralizaciji sumporne kisjeline i nastajanju amonijum-sulfata. Azotna kisjelinina u oblacima nastaje oksidacijom NO₂ jakim bazama ili ozonom, u gasnoj fazi, zatim preko asocijacije oksida azota sa višim oksidacionim stanjem, od onih sa nižim stanjem. U pogodnim uslovima, reakcija se nastavlja do formiranja soli.

Glavni izvor NO_x su sagorijevanje fosilnih goriva u visokotemperaturnim procesima (saobraćaj, termoelektrane, industrijski i u ložištima domaćinstava), zemljište, prije svega poljoprivredno (mikrobiološka aktivnost), spaljivanje biomase, atmosfersko električno pražnjenje, itd. [178]. Napon pare obezbjeđuje da su H₂SO₄ i HNO₃ u atmosferskim uslovima, u čestičnoj fazi (izuzev HNO₃ u toplim uslovima).

Aerosoli sulfata i nitrata mogu nastati i u reakciji neutralizacije kisjelinina HNO₃ i H₂SO₄ u prisustvu soli ili amonijum jona i zajedno sa NaCl iz morskog aerosola [151; 178]. Regionalni izvor nitrata je neposredna emisija iz urbanih sredina, što potvrđuje jaka

korelacija sa CO kao indikatorom urbanog zagađenja [41]. Značaj nitrata opada sa udaljenjem od izvora emisije, prije svega zbog njihove evaporacije. Spaljivanje biomase (BB) nije suviše veliki izvor nitrata, uprkos velikoj emisiji NO_x, najvjerojatnije zbog niske emisije amonijuma.

Porijeklo Ca²⁺ i karbonata je uglavnom terigeno, a može biti i K⁺, Mg²⁺ i SO₄²⁻ (nSS). Nađeno je da Ca i CO₃ predstavljaju 40% ukupne jonske sume [90].

Porijeklo azotnih komponenti, NH₄⁺ i NO₃⁻, može biti životinjsko i terigeno (emisija NO₂).

Amonijum jon u padavinama potiče iz čestične faze. Prema Seinfeldu (1986), amonijum jon se generalno pojavljuje u atmosferi kao (NH₄)₂(SO)₄, ali je takođe moguće naći formu NH₄NO₃ [220].

Izvor NR-hlorida mogu biti požari, na šta ukazuje njihova čvrsta korelacija sa HCN u takvim epizodama, ali mogu biti i drugi izvori. Porijeklo Cl⁻ i Na⁺ u padavinama u oblasti Sredozemlja je dominantno marinsko. Depozicija Cl⁻ i Na⁺ opada, udaljavanjem mjesta uzorkovanja od obale [40].

Nitrati i amonijum su skoro kompletno antropogenog porijekla, kalcijum i kalijum ubjedljivo geogenog porijekla, sulfati pretežno antropogenog porijekla, ali i sa značajnim marinskim doprinosom, a magnezijum miješano marinskog i terigenog (prašina sa tla) porijekla [40]. Kisjelost padavina je puferisana rastvorenim aerosolima karbonata, geogenog porijekla.

Jako kisjeli aerosoli mogu biti direktno emitovani iz termoelektrana na naftu i uglj i drugih industrijskih aktivnosti, kao primarni kisjeli aerosoli. Ambijentalni NH₃ proizveden u poljoprivredi i industriji reaguje brzo sa kisjelim sulfatima, proizvodeći neutralne ili djelimično neutralne amonijumove soli ((NH₄)HSO₄, (NH₄)₃H(SO₄)₂, i (NH₄)₂SO₄ [36]. Mnogi prirodni izvori amonijuma su aerobni biološki izvori u zemljištu, razlaganjem aminokisjelina iz organskog otpada, dok su antropogeni izvori spaljivanje uglja i nafte i tretman otpada. Takođe, značajan izvor amonijuma je emisija iz poljoprivrede i uzgajivačkih farmi, kao i iz okeana, usljed razlaganja organskih komponenata, koje sadrže azot [130; 178].

Uloga amonijum-sulfata, kao jezgra nukleacije u cirusima, može biti značajna, zbog njegovog raširenog prisustva u gornjoj troposferi [216]. Osim $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, kao centar nukleacije oblaka javljaju se i submikronske čestice (dijametar suve čestice oko 3nm, koji omogućava 50%-nu aktivnost) nekih dobro rastvorljivih organskih kisjelina, oksalne, malonske i glutenske [158]. Ove čestice zadovoljavaju pretpostavke Kölerove teorije: potpuna rastvorljivost čestica i površinski napon rastuće kapi, sličan onom u vodi. S druge strane, slabo rastvorne čestice oleinske i stearinske kisjeline nijesu aktivne u ovom smislu.

1.3.3. Transport zagađujućih materija

Jednom dospjela u atmosferu, zagađujuća materija trpi razne uticaje, zavisno od fizičkih i hemijskih osobina, svojih i okoline u kojoj se nalazi, sve do njenog uklanjanja iz atmosfere. Efekat svih procesa, kroz koje prolazi pojedina zagađujuća materija tokom svog života u atmosferi, a koje čine transport, disperzija, transformacija, uklanjanje, jednim imenom se zove transmisija [193; 194].

Na zagađujuće materije, emitovane u atmosferu, utiču mnogi faktori: meteorološki parametri kao sunčevo zračenje, temperatura vazduha, vjetar, vlaga u atmosferi; hemijska priroda drugih sastojaka atmosfere (gasovi, čestice), termodinamička svojstva sredine. Od ovih faktora zavisi koncentracija i vrijeme zadržavanja zagađujućih materija u atmosferi.

Složenost hemijskih reakcija je karakteristična i za donju atmosferu u Sredozemlju. Raspodjela reaktivnih komponenti azota između gasne i aerosol faze ispitivana je preko tri modela termodinamičke gas-aerosol ravnoteže, pri čemu su uključene, osim azotnih komponenti i organske kisjeline [132]. Pokazano je da se raspodjela amonijuma i azotne kisjeline može tačno reprodukovati (sa mjernom nesigurnošću od 10%) za slučajeve epizoda zagađenja vazduha u ovoj oblasti, samo ako se uzmu u proračun rastvorljivi mineralni aerosol i prisutne organske kisjeline.

Primarne i sekundarne zagađujuće materije se prenose vazдушnim masama na različite daljine od izvora nastanka. Skala ovog transporta (lokalna, regionalna i globalna), duž koga materije trpe dalju transformaciju i konačno se deponuju na terestrijalne

ekosisteme, zavisi od visine izvora emisije, meteoroloških uslova i fizičko-hemijskih svojstava materije [31].

Horizontalne distance transporta polutanata u regionalnoj skali kreću se od nekoliko stotina, do 3000km, s tim što su karakteristična rastojanja oko 2000km. [163] To potvrđuje primjer sulfata [112]: pošto je njihov život u atmosferi 3-5 dana, a prosječna brzina premještanja vazdušnih masa oko 30km/h, odgovarajuće distance do kojih mogu doći su 1000-2000km.

Strujanje vazduha iznad sloja trenja određuje pravac kretanja vazdušnih masa sličnih fizičkih karakteristika. Srednja visina sloja miješanja je okom 1.500m, pa se strujanje na 850-milibarskom nivou koristi za određivanje trajektorije polutanata.

Depozicija saharskog aerosola je utvrđena u sastavu glečera na Alpima, u formi žutih i crvenih slojeva [184]. Prisustvo metan-sulfonske kisjeline ukazuje na uticaj biogenog aerosola, tj razvoja fitoplanktona u periodu transporta.

Transformacija primarnog aerosola, kao i lokalni uslovi mogu presudno uticati na sastav sekundarnog aerosola. Ispitivanjima sadržaja i veličine aerosola WSOC, neorganskih jona i gravitacione mase PM, sprovedenim u šumskim oblastima na sjeveru Evrope, ustanovljeno je da vrsta izvora i oblasti nastanka aerosola značajno utiču na sadržaj vodorastvornog organskog ugljenika (WSOC) i raspodjelu veličina ovog aerosola [197]. Identifikovano je pet kategorija aerosola, koji potiču iz pet različitih oblasti izvora, ili izvora emisije: daljnji transport aerosola, aerosoli nastali spaljivanjem biomase u velikim požarima u velikoj skali ili sagorijevanjem drveta u maloj skali, aerosoli formirani iznad morskih oblasti i aerosoli iz čistih arktičkih oblasti. Kategorije su identifikovane preko sadržaja levoglukozana, za lokalno sagorijevanje drveta, a za druge grupe, preko analize prethodnih trajektorija vazdušnih masa. Pokazano je da među lokalnim uslovima, na sastav i veličinu WSOC utiču izvori isparljivih organskih komponenti (VOCs).

S druge strane, mjerenjima masenih koncentracija NR neorganskih vrsta (sulfati, nitrati, amonijum) i organskih komponenti u submikronskim česticama, sprovedenim u nenaseljenim šumskim oblastima sjevera Evrope, identifikovane su dvije različite oksidovane organske grupe aerosola (OOA), na bazi ciklusa dnevne koncentracije i korelacije sa drugim parametrima (istorija vazdušnih masa, brojna distribucija veličine

čestica, faktor higroskopnog i etanolnog rasta, isparljivost čestica). Prva grupa starijih organskih i neorganskih čestica, manje isparljiva i više higroskopna, predstavljala je udio daljinski transportovanih aerosola, antropogenog porijekla. Druga grupa čestica i njihovih gasovitih prekursora ima kratki atmosferski život i potiče iz lokalnih izvora [161]. Organske vrste, različite po hemijskim i fizičkim osobinama, značajna su frakcija submikronskih kontinentalnih aerosola [173]. One značajno utiču na osobine aerosola, kao higroskopnost, rast čestica i aktivnost kapi u oblacima, a konačno i na globalnu klimu.

Ispitivanjima u oblasti istočnog Sredozemlja, primjenom statističke analize varijacija masenih koncentracija aerosola, otkriven je izostanak 24h modela, što sugerira manjak jakih lokalnih izvora [152]. U PM₁ (prečnika <1 μ m) izračunat je sadržaj sulfata oko 50%, a organskih materija oko 28%. Pritom je organska frakcija visoko oksidovana i uglavnom vodorastvorna (oko 80%). U PM preko 1 μ m, dominantni su čvrste komponente (50%), morska so (24%) i nitrati (16%). U vazдушnim masama porijeklom iz Sjeverne Afrike izmjereno je šestostruko povećanje PM₁₀ (<10 μ m) i dvostruko smanjenje odnosa OC/EC.

Primjenom analize prethodnih trajektorija identifikovano je 5 oblasti izvora emisije, koje mogu uticati na sastav i osobine PM₁ aerosola: Atina, Grčka, Afrika, kontinentalni i marinski. Marinske vazdušne mase su imale najniži sadržaj PM₁, a one iz pravca Balkana, Turske i Istočne Evrope - najviše.

U pogodnim meteo uslovima, zagađujuće materije se transportuju na velike udaljenosti, kao u slučaju ekstremno visokih temperatura vazduha na Arktiku, kada je evidentirana epizoda povećane emisije dima, porijeklom iz izvora u Istočnoj Evropi (spaljivanje poljoprivrednog otpada, BB) [191]. Požari su identifikovani satelitski, a transport potvrđen modelima. Sadržaj CO₂, CO, halogenih ugljovodonika, kao i levoglukozana i kalijuma su korišćeni za dokazivanje izvora dima. Ekstremne količine dima su izazvale poremećaj transmisije radijacije u atmosferi (max izmjeren AOD). Albedo snijega je bio smanjen, a boja promijenjena. Kontaminirani snijeg je sadržao povećane vrijednosti kalijuma, sulfata, amonijuma i nitrata.

Jaki uticaj antropogenih izvora iz Turske i Centralne Evrope, prije nego iz Istočne i Zapadne Evrope, identifikovan je preko sadržaja BC i nss-SO₄, u Istočnom Sredozemlju

[175]. Utvrđeno je da je visoki sadržaj nss-Ca porijeklom iz Afrike, ali i iz Centralne Turske. Ispitivana je povezanost izvor-receptor za sadržaj BC, nss-SO₄ i SO₂.

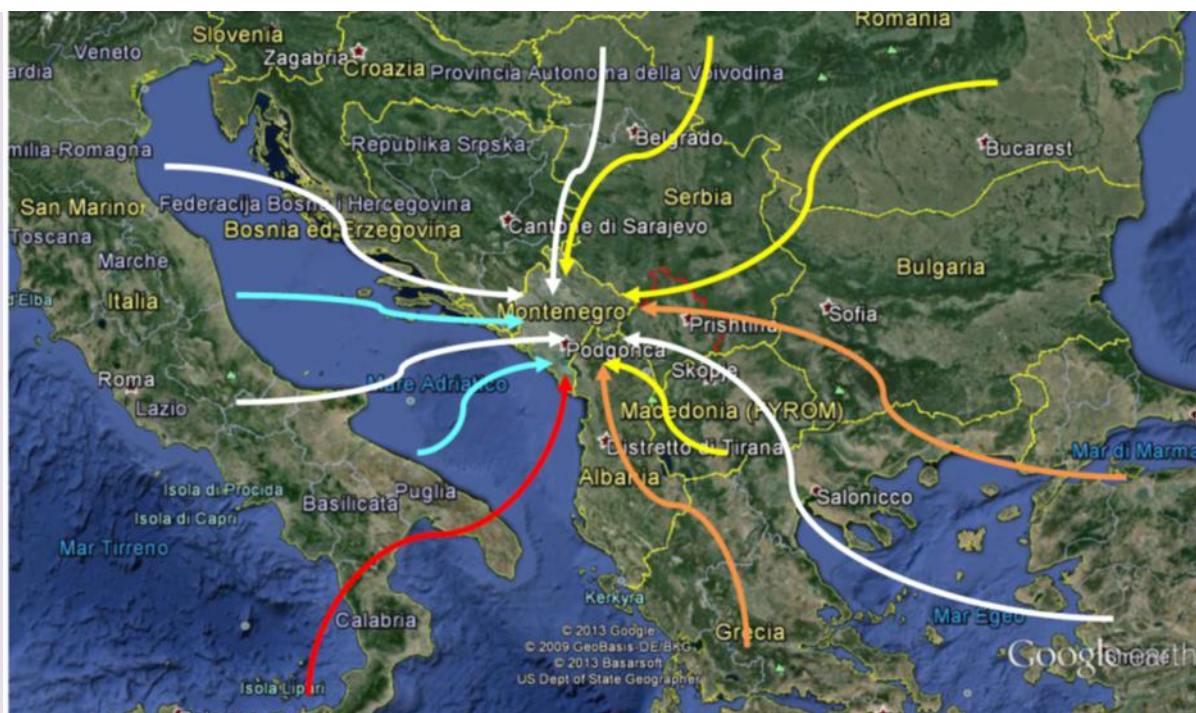
Daljinski transport zagađenja prijelomom od spaljivanja poljoprivrednog otpad iz regiona Crnog mora u područje Istočnog Sredozemlja, dokazan je odgovarajućim mjerenjem sadržaja EC i OC [176].

U oblastima sa jakom konvektivnom aktivnošću, kakve su iznad tropskih okeana, nss-aerosoli morskog graničnog sloja, neutralni i jonski (nukleacijom od H₂SO₄, H₂O), ne stvaraju se u donjoj, već u gornjoj troposferi, nukleacijom u gasnim prekursorima aerosola, u konvektivno podignutom i oblačnom, graničnom sloju vazduha [116]. Oni se odatle pomjeraju u niže slojeve, putem povratnih descendentnih procesa, suprotnih konvekciji. Konvekcija graničnog sloja vazduha u gornju troposferu, čime se prenose i jezgra kondenzacije, važna je i zbog održavanja sloja stratosferskog aerosola, u odsustvu vulkanske aktivnosti. U procesu proizvodnje aerosola dominantno učestvuju naelektrisani aerosoli. Istraživanja su pokazala da se varijacije jonizacije putem kosmičkih galaktičkih zraka ne reflektuju na produkciju aerosol i oblačni pokrivač, tokom dekadnog solarnog ciklusa. Ocijenjeno je da su varijacije u radijacionom forsinu (*radiative forcing*), koje proizvodi jonizacija kosmičkim zracima i proizvodnja aerosola i posljedično stvaranje oblaka, manja nego konkurentna varijacija ukupnog solarnog zračenja.

Ispitivanja sadržaja aerosola i depozicije u istočnom Sredozemlju, na osnovu ukrštanja podataka terenskih mjerenja, modeliranja i satelitskih snimaka, pokazala su uticaj pijeska podignutog sa pustinjskih oblasti Sjeverne Afrike i Bliskog Istoka [120]. Transport prašine čini veliki dio godišnje atmosferske depozicije u ovom dijelu Sredozemlja. Karakteristični su kratki i intenzivni slučajevi depozicije: dva slučaja u pomenutom istraživanju činila su oko 30% ukupnog godišnjeg fluksa. Sadržaj rastvorenih i čestičnih vrsta, pridruženih sa pijeskom, može biti vrlo promjenljiv u sloju miješanja, tokom široke epizode depozicije, tako da njegova mjerna evidencija može izostati u kratkom roku uzorkovanja. Ovi impulsi depozicije mogu imati uticaj na biološku produktivnost u moru.

Sloj aerosola vulkanskog porijekla može dostići visinu 1-6km i širiti se u kontinentalnoj skali [214].

Za zagađivanje troposfere u području receptora najvažniji je transport u regionalnoj skali, koji predstavlja put zagađujućih materija od izvora do depozicije, od nekoliko hiljada kilometara. Ispitivanje zagađujućih materija kroz atmosferu iznad Sredozemlja bilo je predmet izučavanja mnogih autora [51; 120; 167; 211].



Slika 1.5.: Advekcija atmosferskih polutanata na područje Crne Gore: daljinski transport polutanata (bijelo), morska so (plavo), vulkanska emisija (crveno), pustinjska prašina (braon), požari (žuto) – (preuzeto iz [3])

1.3.4. Uklanjanje materija iz atmosfere

Zagađujuće materije se uklanjaju iz atmosfere procesima suve i mokre depozicije. Mokra i suva depozicija igraju bitnu ulogu u kontrolisanju sadržaja biogeohemijskih elemenata u atmosferi, kao izvor nutrijenata za biološki sistem.

Efikasnost uklanjanja materija suvom depozicijom zavisi od mnogobrojnih parametara [209; 210]. Brzina suve depozicije u zavisnosti od prečnika aerosola ispitivana je različitim modelima, koji su razvijeni u tu svrhu.

Efikasnost uklanjanja mokrom depozicijom zavisi takođe od mnogih faktora [147]. Uklanjanje gasova i čestica je efikasnije putem mokre, nego suve depozicije, zbog njihove rastvorljivosti i bržeg taloženja padavina, nego taloženja aerosola.

Vrijeme zadržavanja SO_2 i NO_x u troposferi je 1–3 dana [14; 92], a sulfata i nitrata nešto duže: nitrati 3–9 dana [178], a sulfati čak 10 dana, tokom sušnog perioda u Sredozemlju [127; 220]. SO_2 se u većoj mjeri uklanja suvom depozicijom, a u manjoj mjeri se transformiše oksidacijom do sulfata. Brzina oksidacije je veća ljeti ($1,8\% \text{ h}^{-1}$), nego zimi ($0,36\% \text{ h}^{-1}$) [193]. Brzina oksidacije azotnih oksida je mnogo veća, tako da se manji dio ovih gasova uklanja direktno, suvom depozicijom.

1.3.4.1. Mokra depozicija

Mokra depozicija se ostvaruje putem padavina, tečnih i čvrstih, mada je taloženje putem tečne faze mnogo efikasnije. Ovaj proces odvija se kroz dvije faze: u oblacima (*rainout*) i ispod oblaka (*washout*). Hemijski sastav padavina je uglavnom određen u kapljicama oblaka, ali izvjestan doprinos imaju i procesi ispiranja ispod oblaka, na putu do zemlje, koji traju znatno kraće.

Formiranje sastava tečne faze u oblaku odvija se u nekoliko procesa: nukleacija (zahvatanje aerosola, kao inicijatora nukleacije), rastvaranje gasova i acidifikacija (oksidacija sumpornih i azotnih oksida do kisjelina). Inicijacija vodenih kapi, kondenzacijom vlage na aerosolu, počinje u uslovima postizanja presićenja relativne vlažnosti vazduha. Ovi procesi u značajnoj mjeri doprinose uklanjanju aerosola iz atmosfere. Mokra depozicija se većinom javlja u blizini izvora emisije SO_2 , od koje je mala frakcija oksidovana u gasnoj fazi, budući da je značajniji put oksidacije u tečnoj fazi. Najveći fluksevi mokre depozicije dobijeni su u Kini, gdje je emisija SO_2 najveća. Dodatni lokalni maksimumi proračunati su za industrijske regione u istočnoj SAD i Centralnoj Evropi. U mnogim ovim regionima emisija zagađujućih potiče od proizvodnje energije na bazi uglja sa višim sadržajem sumpora, što rezultira povećanom emisijom SO_2 i posljedičnom depozicijom sulfata. Pravci mokrog taloženja zavise od višestrukih i složenih

procesa, uključujući brojne fizičke faze, i uslovljeni su fenomenima u širokoj fizičkoj skali: od mikroskale (10^{-6} m), do makroskale (10^6 m), što mokro taloženje čini jednim od najkompleksnijih atmosferskih procesa [178]. Rana istraživanja mehanizma depozicije materija bila su usmjerena na kvantifikovanje veza između koncentracija, meteoroloških uslova i količine mokre depozicije, preko lumping-efekta ovih procesa. Količina transfera rastvorljivog gasa ili čestice u kišnoj kapi ispod oblaka može biti aproksimirana relacijama prvog reda:

$$W_{\text{gas/rain}}^i = \Lambda_{\text{ig}} C_{\text{i,gas}} \quad (1.1)$$

$$W_{\text{aerosol,rain}}^i = \Lambda_{\text{ip}} C_{\text{i,part}} \quad (1.2)$$

gdje su Λ_{ig} i Λ_{ip} koeficijenti spiranja za specije u gasnoj i čestičnoj fazi. Koeficijenti spiranja su generalno funkcija lokacije, vremena, karakteristika padavinskog režima i distribucije veličine aerosola [178].

Primjene šeme za mokru depoziciju su značajne za modele daljinskog transporta (Long-Range Transport - LRT) i sve veće u modelima “globalna hemija-transport (CTM)” [190]. Mokra depozicija kisjelih komponenti raste tokom 1960-ih i 1970-ih, što prati rast emisije SO_2 i NO_x u industrijskim zemljama. Emisija SO_2 opada od 1980-ih u većini sjevernih zemalja. Konkretno, emisija SO_2 u Španiji je redukovana 47% između 1980. i 1996. [74]. U Sjevernoj Evropi smanjenje padavinskih sulfata i koncentracije H^+ su povezani sa padom SO_2 emisije. U Južnoj Evropi padavine imaju sličan sadržaj kisjelih jona kao i one u drugim djelovima Evrope, ali prosječne padavine nijesu kisjele zbog neutralizirajuće uloge baznih katjona [15].

Kvantifikacija procesa mokre depozicije, kao i međusobnog odnosa procesa u i ispod oblaka, još je na nivou procjene. Prema nekim ispitivanjima [196], procesi rastvaranja aerosola u oblacima doprinose sa oko 30-50% ukupnoj depoziciji sulfata na površini zemlje, a procesi ispod oblaka, sa oko 25%. Mokrim taloženjem se uklanja oko 27% primarnog SO_2 . Procjenjuje se da oko 19% azotnih oksida u obliku primarnih oksida dolazi do površine zemlje mokrim taloženjem, a znatno više u obliku nitrata, ili azotne kisjeline [135].

U oblasti Istočnog Sredozemlja (Jordan) najveći sadržaj osnovnih jonskih vrsta u mokroj depoziciji (Cl^- , NO_3^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} i NH_4^+) je izmjeren na početku kišne sezone, kada se velika količina prašine akumulira u atmosferu i spere kišom [2]. Hemizam padavina se karakteriše malim salinitetom i neutralnim pH (5.33-7.90). Neutralizacija padavina dešava se zbog uticaja alkalne lokalne prašine, koja sadrži velike količine kalcita i dolomita. Dominantni joni u padavinama su bili Ca^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- i Mg^{2+} .

Unos azota u ekosisteme ima izrazito uzlazni trend posljednjih dekada. Sprovedena su real-time mjerenja suve i mokre depozicije raznih specija neorganskog azota (NH_3 , HNO_3 , HONO , NO_2 , NO , O_3 , kao i aerosoli NH_4^+ i NO_3^-) na udaljenim pašnjacima basena Amazona, pri kraju sušne sezone (spaljivanje biomase), u prelaznom periodu i na početku kišne sezone (čisti uslovi) [201]. U suvoj i mokroj depoziciji su dominirale N- vrste NH_3 i HNO_3 , što je posljedica sagorijevanja biomase u sušnoj sezoni. Travne površine izgleda da imaju visoki potencijal dnevne emisije NH_3 , što je povezano sa visokom površinskom temperaturom i direktnom emisijom iz stočnih ekskremenata.

U suvoj depoziciji značajan je udio NO_2 , dok je učešće HNO_3 , HONO i aerosola sa sadržajem azota minorno. Zanimajući emisiju NH_3 sa površine vegetacije, godišnja neto depozicija azota je ocijenjena na oko - 11 kgN/ha-god. Ukoliko se uzme da je razmjena NH_3 površina-atmosfera dvosmjerna, godišnji neto iznos depozicije azota na travnatoj površini je ocijenjen u opsegu -2.15 do -4.25 kgN/ha-god.

Ukupni srednji fluks mokre depozicije u regionu Sahel obračunat je na oko 60.1 mmol/m² god ±25% [90]. U ovim oblastima ukupni hemijski teret je najveći u suvim savanama, a najmanji u šumskim oblastima (143.7-86.6µeq/l), uključujući i terigene izvore. Fluks mokre depozicije pokazuje suprotan trend (60.0 – 162.9 mmol/m² god).

Mokra depozicija ima generalno epizodni karakter, kako u prostornom, tako i u vremenskom smislu [204]. Od glavnih jona, izraženu epizodnost ima depozicija amonijuma, sulfata i vodonikovog jona, a najmanju, depozicija nitrata [27]. Stoga, prihvatajući da pojava epizoda zavisi od meteorologije, smanjenje veličine depozicije, prouzrokovano smanjenjem emisije, može biti kompenzovano povećanjem čestine meteoroloških uslova za pojavu epizoda. Utvrđena je prostorna karakteristika depozicije

prema udaljenosti od izvora emisije, kao i trend opadanja koncentracije polutanata sa udaljavanjem od izvora.

Količina padavina i emisija zagađenja utiču na veličinu mokre depozicije. U prosječnoj godišnjoj količini mokre depozicije azota, značajan udio ima mokra depozicija amonijum jona (65:35%), dok je uticaj emisije NH_3 veći nego emisije NO_2 [188].

Tačnu količinu depozicije padavina teško je tačno utvrditi, zbog mnogo faktora. Zahvaljujući prevashodno stohastičkoj prirodi padavina, količina mokre depozicije u okviru ukupne depozicije, pokazuje prostornu varijaciju, koja u ograničenoj, jednolikoj oblasti može biti oko 5-20% [142]. Utvrđeni podaci su u saglasnosti sa razlikama u godišnjoj količini depozicije sulfata, kao reprezentativnog sastojka padavina.

U visokim planinskim predjelima, (iznad 600mm), sa osjetljivim šumskim ekosistemima, značajan doprinos ukupnoj depoziciji jona, ima i depozicija direktno iz oblaka: 20-60%, pa do 80% ukupne mokre depozicije jona, u odnosu, koji zavisi od lokacije i jonske vrste [181]. Na visokim lokacijama depozicija jona amonijuma, zatim sulfata, nitrata i vodonika je veća direktno iz oblaka, nego putem padavina.

Za razliku od regiona Evrope, u oblastima suptropskih kiša u Kini, suva depozicija sumpora, azota i kalcijuma je značajno veća od mokre depozicije [122]. Odnosni fluksevi se kreću od umjerenih, do velikih, kako za kisjele (S), tako i za bazne komponente (Ca).

Unos neorganskog azota (NO_3 i NH_4) i fosfora za vrijeme epizoda pustinjske prašine u Istočnom Sredozemlju je značajan. Fluks suve depozicije na morsku površinu je oko 2,5-3 puta veći nego u mokroj depoziciji, a oko 2 puta veći, nego unos rijekama [99]. Ovakva situacija je povezana sa polu-aridnom klimom područja, kao i manjom rastvorljivošću fosfora i povećanim doprinosom stjenovito-zemljišnih konstituenata u atmosferi. Atmosferski input je najveći izvor N i P u sedimentu i vodi dubljih regiona Levantinskog mora. Veličina fluksa N i P u Istočnom Sredozemlju varira prostorno i vremenski. Čestice porijeklom iz Sahare pokazuju značajno manju rastvorljivost neorganskog N i P i veći odnos rastvorljivih komponenti N/P (oko 28:1), u odnosu na čestice u vazдушnim masama porijeklom iz Evrope i iznad mora [97; 119]. Ovakvo stanje je karakteristično za plitke djelove Sredozemlja, pa i u oblasti Sjevernog Jadrana, i može se objasniti odsustvom značajne denitrifikacije, kao jednim od važnih razloga. Adsorpcija

fosfata na česticama saharskog aerosola, u fazi suve depozicije je beznačajna. Međutim, adsorpcija na česticama u oblasti Zapadnog Sredozemlja, tokom epizoda pustinjskih oluja, je veća, što se objašnjava većom ulogom kisjelih aerosola u procesu formiranja oblaka, ili varijacijom hemijskog sastava u prašini iz različitih izvora [30]. Fluks neorganskog azota u procesu spiranja veći je u periodima bez, nego u epizodama pustinjskih oluja. Unos ukupnog fosfora je posljedica prirodnog prisustva u prašini (jaka korelacija TP i Al 0,95). S druge strane, korelacija rastvorenog fosfora iz procesa spiranja, sa Al je vrlo niska ($r=0,20$), što se može objasniti efektom veličine granula prašine i/ili procesima recikliranja u atmosferi. Ipak, unos fosfora u površinske vode u procesu spiranja je najveći tokom epizoda pustinjskih oluja, zbog komparativno visoke depozicije aerosolnog materijala. Unos fosfora u ovim situacijama ne proizvodi značajno trenutno povećanje hlorofila, vjerovatno zbog brzog mikrobiološkog konzumiranja, ali ima dugoročni efekat, srazmjeran čestini događaja pustinjskih oluja.

1.3.4.2. Prostorna raspodjela depozicije polutanata

1.3.4.2.1. Raspodjela depozicije sumpora

Prema nekim autorima [42], oko 36-51% SO_x se deponuje iznad okeana, a 50-80% frakcije iznad kopna deponuje se na površine nepoljoprivredne vegetacije. Globalna derpozicija N i S, kao nosilaca atmosferskog kisjelog taloga, prekoračuje kritične vrijednosti za ekosisteme, čime je ugroženo oko 7-17% površina globalnih prirodnih ekosistema [24]. Na dramatičnost ovakvog scenarija ukazuju savremene mape, na kojima nestaju područja, na koja je bar jednom došlo do deponovanja više od 20kg S/ha.god, putem mokre depozicije sulfata [108].

Poseban aspekt ukupne depozicije sumpora ima depozicija putem magle i oblaka na visokim lokacijama.

U posljednjih 25 godina evidentirana je redukcija ambijentalnog sadržaja i depozicije S specija za oko 70-90%, što dobro korespondira sa redukcijom emisije [76;

200]. Sledstveno tome, i oblasti pod rizikom od depozicije S i N značajno su se smanjile i svele na sjevernu Evropu i Skandinaviju [219]. Odgovarajućom legislativom je projektovano da se oblasti u Evropi, ugrožene atmosferskom kisjelošću, sa 10% u 2000.g., smanje na 4% u 2020.g. Sulfati i dalje ostaju glavni agens zakišeljavanja površinskih voda.

Prema Izvještaju CLRTAP Gothemburg Protokola [79], dok su u 1990.g. mnoge oblasti u Evropi imale S depoziciju veću od 30kg nssS/ha.god, u 2004.g. su samo neke oblasti u istočnoj Evropi imale S depoziciju preko 10kg nssS/ha.god. Pritom se prostorna raspodjela najveće depozicije prenela sa centralne Evrope na istočnu/jugoistočnu Evropu.

U Aziji je posljednjih decenija zabilježen rast koncentracije i depozicije S [169]. U Južnoj Africi sulfati su dominantni jon u padavinama, za razliku od Sjeverne. Višegodišnja osmatranja u Arktičkoj oblasti pokazala su da je sadržaj sulfata u padavinama relativno nizak, sa opadajućim trendom i vremenskim karakteristikama – veće vrijednosti su izmjerene u zimskom periodu [4].

Korišćenjem modela procijenjena je ukupna emisija S u 2001.g. na 91Tg S/god, od čega 55,4% otpada na kontinentalne izvore, 21,1% na okeanske izvore, i 23.5% na obalne izvore (kopnena emisija iz kopnenih izvora, od preokookeanskih brodova i biogena emisija – DMS-S) [195].

Fracija ssS ima značajan doprinos u mokroj depoziciji u obalnim i ostrvskim područjima. Učešće ssS u ukupnoj mokroj depoziciji je vrlo široko u globalnoj skali i kreće se od 0,9% (SAD), do 86% (Irska), za period 2005-2007.

Suva depozicija je dominantna u kontinentalnim područjima sa vrlo malo godišnjeg taloga, manje od 400mm, ili čak manje od 200mm godišnje (npr. Sjeverna Afrika i Bliski i Srednji Istok). U ovim područjima je procenat učešća suve depozicije veći od 70%, na osnovu podataka „ensemble-mean“ modela. U područjima sa velikom emisijom i relativno malom količinom padavina, kao mnogi krajevi Evrope, takođe dominira suva depozicija, mada u manjoj mjeri, 50-70%. Mokra depozicija se dominantno javlja tamo gdje je emisija mala/umjerena, a količina padavina umjerena/velika.

Prema rezultatima iz mreže EMEP [106] za periode 2000-2002 i 2005-2007, najveća koncentracija (ponderisane vrijednosti) S evidentirana je u Srbiji (EMEP stanica Kamenički vis) i iznosila je 1,9mg S/l, a zatim u nekim krajevima Španije i Turske.

Minimalna koncentracija S evidentirana je u Skandinaviji (približno 0,1mg S/l) i nekim djelovima Britanskih ostrva. Veličina mokre depozicije je u direktnoj vezi sa visinom padavinskog taloga. Tako, neki djelovi Rusije, Mađarske i Španije, sa visokim padavinskim koncentracijama sumpora, imaju relativno malu mokru depoziciju, kao posljedicu niskog padavinskog taloga od oko 300-500mm/god. Najveće vrijednosti mokre depozicije u Evropi nađene su u Jugoistočnoj Evropi, sa korespondentnim vrijednostima od oko 10,0kgS/ha.god. Najmanje vrijednosti mokre depozicije, manje od 2,0kg S/ha.god, nađene su u Skandinaviji.

Ukupna depozicija S bila je najveća u centralnoj Evropi, >20,0kg S/ha.god i opadala je prema jugoistočnoj i sjeverozapadnoj Evropi.

Prema HTAP modelu, suva depozicija ima veći doprinos ukupnoj depoziciji S, nego mokra, u mnogim krajevima Evrope: u Zapadnoj Evropi, od Britanije, do Španije, učešće suve depozicije prelazi 60—70%. U Skandinaviji, oblasti Baltika i Rusiji mokra depozicija preovlađuje. Međutim, prema regionalnom EMEP modelu visoke rezolucije, suva depozicija u istočnoj Evropi i Skandinaviji učestvuje <30%, a u većem dijelu zapadne Evrope 15-50% [182].

U posljednjoj deceniji prostorna raspodjela nss-S u Evropi zadržala je isti oblik, mada po veličini znatno opada, oko 23%. Istovremeno, količina padavina vrlo malo opada, a koncentracija nss-S u padavinama raste, za oko 15%. Primijećeno je da depozicija i koncentracija opadaju u većoj mjeri u oblasti većih urbanih centara. Pošto je emisija SO₂ u periodu 2000-2007 opala za oko 24%, očigledno je da je ovo osnovni uzrok opisanih pojava [76]. To je nastavak trenda redukcije emisije antropogenog S u Evropi, prije svega u desulfurizaciji gorivog gasa u termoelektranama i redukcije sumpora u gorivima, koja je u periodu od 1990.g. dostigla u mnogim zemljama 60%, a u nekim zemljama čak 80% [207]. Danas je najveći izvor emisije SO₂ proizvodnja energije. Emisija od brodova je sve značajnija, tako da je u 2009.g. iznosila 15% od ukupne emisije S u Evropi [200]. Procjenjuje se da bi do 2020.g. ova emisija u obalnim područjima iznosila više 50% od ukupne emisije S. Ovakve promjene u emisiji S reflektovale su se i na sadržaj sumpornih specija u atmosferi, mjerenih u EMEP mreži. U periodu 1990-2009 evidentirano je smanjenje sadržaja SO₂ u vazduhu (prosječno 75%) i SO₄²⁻ u aerosolu (56%) i padavinama

(64%) [200]. Ovi podaci reflektuju stanje u razvijenijem dijelu Evrope (sjever, zapad, centar). Na području ukupnog EMEP domena redukcija emisije S je oko 65%, u istom periodu. Uočena pojava da sadržaj SO_2 opada brže od sadržaja SO_4^{2-} , može se objasniti činjenicom da se SO_2 u atmosferi oksiduje u SO_4^{2-} . U zavisnosti od oksidacionog kapaciteta atmosfere, preostala količina nepromijenjenog SO_2 i onog koji je dostupan za oksidaciju, raste sporije, a frakcija SO_2 , konvertovanog u SO_4^{2-} , raste brže. Ova pojava može da se reflektuje na veličinu suve depozicije SO_2 , u sinergiji sa promjenom ambijentalne koncentracije amonijaka, koja takođe ima uticaj na suhu depoziciju SO_2 [86]. Pad mokre i suve depozicije S se manifestuje i kroz smanjenje područja na koje se S deponuje, što ima povoljnu posljedicu u lokalizovanju problema acidifikacije, prouzrokovane depozicijom S [102].

U Africi je doprinos morske soli kompoziciji padavinskih jona ocijenjen preko odnosa Cl/Na, a ukupni marinski doprinos preko sume doprinosa morske soli tj. jona Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} i K^+ . S druge strane, terigene specije od kojih je sastavljen afrički pijesak (dolomit, kalcit, gips i drugi) utiču na obogaćenje Mg^{2+} , SO_4^{2-} i K^+ u mineralnom aerosolu [13].

1.3.4.2.2. Raspodjela depozicije azota

Zagađenje azotom obalnih područja u globalnoj i regionalnoj skali je u porastu posljednjih godina, tako da su atmosferski i fluksevi pritokama porasli 10-15 puta, što je uglavnom posljedica porasta korišćenja sintetičkih azotnih đubriva, gdje je više od polovine njihove ukupne proizvodnje korišćeno u posljednjih 15 godina [104]. Bobbink je ispitivao efekte depozicije azota na poljoprivredne kulture, od Arktika, do tropskog pojasa, pokušavajući da odredi pragove depozicije azota, koji ne bi bili štetni za zasade [23]. Klimatske promjene i porast sadržaja CO_2 doprinijeli su povećanju unosa nutrijenata, što suštinski mijenja hemiju obalnih i voda otvorenog okeana [44]. Organski azot može da dostigne 30% ukupnog atmosferskog azota, mada je njegov udio promjenljiv prostorno i vremenski [29].

Uočeno je da se područja sa visokim depozicijama N poklapaju sa područjima sa visokim depozicijama S. To su poznata područja jugoistočne Kine, sjeveroistočne Indije, veći dio Evrope, sjeveroistočna Sjeverna Amerika. Prema modelu depozicije *ensemble-mean anual*, u ovim područjima je evidentirana najveća depozicija reaktivnog azota (oksidovane i redukovane specije azota, osim N₂), koju karakterišu interni izvori emisije i mali interkontinentalni doprinos [106]. Procjena budžeta N na osnovu modela i mjernih rezultata, pokazala je da je globalna emisija NH₃-N u 1990.g. za oko 25% bila veća od emisije NO_x-N, te da su oksidovane forme N preovladale u depoziciji na kopno, a redukcione – na okeane [88]. Modelom određena N depozicija prelazi kritičnu vrijednost eutrofizacije za globalne prirodne ekosisteme [24; 42].

U regionalnoj skali, oksidacione forme N u padavinama i mokroj depoziciji su varirale u posljednje dvije decenije, s tim što je evidentiran njihov pad posljednjih 5-10 godina, kao posljedica redukcije emisije NO_x-N. Naprotiv, redukcione forme N su imale rast u istom periodu i na istim područjima. Neke studije su pokazale da depozicija oblačne vode na višim nadmorskim visinama (planine) može da dostigne 20-60% mokre depozicije obije forme azota, a na najvišim planinama, i do 80% [1; 7; 107].

Prostorna i vremenska analiza jonskog sadržaja u padavinama i mokroj depoziciji u Evropi u kontinentalnoj skali, (EMEP izvještaj iz 2004), pokazala je pad depozicije obije forme azota u periodu 1980-2000, kao posljedica pada koncentracije NO_x i NH₃ u vazduhu i padavinama, zbog redukcije njihove emisije. Veličina mokre depozicije N kretala se od 1kg N/ha.god, do 20kg N/ha.god, sa približno jednakim učešćem oksidacionih i redukcionih formi, mada je npr. u oblasti Sredozemlja depozicija N_{red}<N_{ox} [79]. Bez obzira na znak promjena, depozicija N značajno doprinosi rangiranju problema eutrofikacije, kao najvećeg problema životne sredine u Evropi.

Oksidacione forme N u vazduhu, padavinama i suvoj depoziciji obuhvataju NO, NO₂, NH₃, čestice NO₃ i PAN, a u mokroj depoziciji NO_x, sadržaj jona NO₃ u padavinama.

Redukcione forme N u vazduhu, padavinama i suvoj depoziciji obuhvataju gasoviti NH₃ i čestični NH₄⁺, a u padavinama i mokroj depoziciji, jon NH₄⁺

U izvještaju HTAP uzeti su u obzir sljedeći izvori emisije: (1) za emisiju NO_x-N proizvodnja fosilnih goriva, vozila (saobraćaj), grijanje domaćinstava, industrija,

spaljivanje goriva od biomase sa brodova, zemljište i osvjetljenje; (2) za emisiju $\text{NH}_3\text{-N}$ farme životinje, spaljivanje biomase, loženje u domaćinstvima, šumski požari, industrija i korišćenje đubriva.

Emisija $\text{NO}_x\text{-N}$ u centralnoj Evropi je u 2001.g. bila među najvećima u svijetu, a najniže vrijednosti su bile iznad okeana, nešto veće iznad brodskih preookeanskih koridora. Najveća svjetska emisija $\text{NH}_3\text{-N}$ je bila u Zapadnoj Evropi, kao posljedica poljoprivrednih aktivnosti, a najniža, iznad udaljenih okeana. Kombinovana $\text{NO}_x\text{-N}+\text{NH}_3\text{-N}$ emisija u Evropi pripada vrhu globalne skale, sa fluksom u rangu 20-40kgN/ha.god.

Trogodišnje prosječne, standardizovane prema visini padavina (ponderisane vrijednosti) koncentracije N, u periodima 2000-2002 i 2005-2007, su bile najveće u zapadnoj Rusiji i istočnoj Kini, zatim Italiji. Slično je i sa prostornom raspodjelom mokre depozicije. Prostorna raspodjela oba ova parametra N u padavinama generalno je odgovarala prostornoj raspodjeli emisije. Na mokru depoziciju N, osim ukupne emisije, uticaj ima i daljinski transport i količina padavina. Najveća mokra depozicija evidentirana je u Evropi i iznosila je 12,00-24,55 kgN/ha.god. Maksimalna pojedinačna vrijednost izmjerena je u periodu 2000-2002 na EMEP stanici Ispra u Italiji. Sumarno, najveća mokra depozicija N u Evropi evidentirana je na jugu (>7kg N/ha.god), a minimalna (<1kg N/ha.god), bila je na sjeveru. Visoka mokra depozicija oksidovanih formi vezana je istovremeno za veliku koncentraciju N i veliku količinu padavina. Mokra depozicija oksidovanih formi N bila je nešto manja, od one za redukovane forme.

Korelacija podataka za mokru depoziciju N, dobijenih mjerenjem i modelom, dobro je korelisana. Učešće N_{ox} i N_{red} formi u ukupnoj N depoziciji je približno jednako u većini oblasti.

Ukupna depozicija N najveća je u Zapadnoj Evropi (20-28kg N/ha.god), južnoj Aziji i južnoj Kini (globalni maksimum). U tom pogledu oblast Centralne Evrope pripada srednjem rangu. Sušna područja sa visinom padavina <400mm godišnje, primaju dominantno suhu depoziciju; na područjima sa emisijom $\text{NO}_x+\text{NH}_3 > 2\text{kg N/ha.god}$ i visinom padavina >400mm godišnje, učešće suve i mokre depozicije je podjednako; mokra depozicija dominira u područjima okeana i udaljenih kontinentalnih oblasti sa niskom emisijom. Depozicija N evidentirana je i na Arktiku [4].

U oblasti Evrope najviše vrijednosti koncentracije N u padavinama (ponderisane vrijednosti), od 1-2mgN/l, izmjerene su u više regija, prije svega tamo gdje je zastupljena intenzivna poljoprivreda, ili saobraćaj, kao Danska, Italija, Srbija, Poljska, Španija, neki djelovi Rusije. Korelacija podataka modela i mjerenja je 0,669.

Najniže vrijednosti mokre depozicije utvrđene su u rubnim djelovima Evrope, kao npr. u nekim djelovima Rusije i Španiji, što je posljedica niske visine padavina. N_{red} forme imale su veći udio u ukupnoj mokroj depoziciji od N_{ox} , u Skandinaviji i Sredozemlju, za razliku od Istočne Evrope. Mjerene vrijednosti su pripadale opsegu <1-25kgN/ha.god, a modelom dobijene, u opsegu <1-12kgN/ha.god, dok je koeficijent korelacije iznosio 0,61.

Prema modelu, najveća suva depozicija je utvrđena u Centralnoj Evropi. mada različiti modeli daju različite flukseve N, pri čemu suva depozicija varira za faktor 2-3 puta [83]. Najveće razlike nađene su za NH_3 za sve tipove vegetacije, zatim za fine čestice NH_4^+ i NO_3^- , iznad šumskih pojaseva. Prema projektu EU NitroEurope, u periodu 2006-2007 suva depozicija je ocijenjena u intervalu 0,5-18kgN/ha.god. Najveće vrijednosti su utvrđene u poljoprivrednim područjima Holandije i Italije, a najmanje, u šumskim i vlažnim oblastima, zatim obradivim i travnatim oblastima centralne Evrope (npr. Mađarska) [183]. Prema HTAP modelu, centralni i istočni djelovi Evrope dobijaju 5-10kgN/ha.god.

U Evropi su glavni izvor NO_x -N stacionarni izvori (termoelektrane i industrijski procesi) i mobilni izvori (saobraćaj drumski i vandrumski, kao i brodski). 80-ih godina 20.v. emisija NO_x je rasla, zbog razvoja saobraćaja, a od 90-ih počinje pad ove emisije. Do 2009.g. emisija NO_x -N je opala za 31% [76], uglavnom zbog prelaska procesa dobijanja energije sa spaljivanja uglja i gasa, na nuklearnu energiju [128]. U Istočnoj Evropi, u uslovima ekonomske tranzicije od 2000.g., došlo je do povećanja emisije NO_x od drumskog saobraćaja. Na drugoj strani, u Zapadnoj Evropi, došlo je do pada emisije NO_x iz istog izvora, uprkos porastu drumskog saobraćaja. Ovaj pad je posljedica kontrole emisije NO_x uvođenjem mjera iz paketa EURO-standard.

Ove promene u emisiji NO_x , dovele su do sličnih promjena u ambijentalnoj koncentraciji NO_2 , koja je u istom periodu, 1990-2009, opala za 23% [200]. U istom periodu N_{ox} specije u padavinama su opale za 25%, a koncentracija vazdušnog NO_x (gasovita azotna kisjelina + čestični nitrati), izmjerena u EMEP mreži, prosječno samo 8%.

Ovakva pojava se dijelom može objasniti promjenom ravnoteže koja više ide ka čestičnom NH_4NO_3 , koja se odnosi na azotnu kiselinu, izazvano smanjenjem SO_2 emisije [80], kao i mogućom bržom oksidacijom NO_x .

U istom periodu je emisija $\text{NH}_3\text{-N}$ opala za 29%, sa izrazitim regionalnim varijacijama. Najveći pad emisije je evidentiran u Centralnoj i Istočnoj Evropi. U većini EMEP stanica zabilježen je pad koncentracija N_{red} specija i u vazduhu i padavinama, prosječno za 25%. U sličnom iznosu je evidentiran pad zbira koncentracija gasovitog amonijaka i čestičnog amonijum jona ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$).

1.3.4.2.3. Morska so i bazni katjoni

Bazni katjoni u aerosolima su važni za raspodjelu gas-čestica, hemiju heterogenih procesa i radiativni transfer u atmosferi [77; 78; 185]. Rezultati modelom simulirane mineralne depozicije kalcijuma, porijeklom od zemljišta, pokazali su da je ona najveća niz vjetar u aridnim oblastima, kao u Sjevernoj Africi, Centralnoj i Južnoj Aziji [166]. Kalcijum, emitovan industrijskim i poljoprivrednim aktivnostima, kao ni magnezijum i kalijum, nijesu bili uključeni u ovu simulaciju. Analiza rezultata modela i mjerenja depozicije baznih katjona u Evropi potvrdila je da je kalcijum porijeklom od zemljišta aridnih oblasti važan udionik u depoziciji baznih katjona, kao i da je poljoprivredna djelatnost važan regionalni izvor atmosferskog kalcijuma [125].

Epizode Saharske prašine imaju veliki uticaj na mokru depoziciju i sadržaj ambijentalnih lebdećih čestica u Južnoj Evropi [160]. Povremeno, u povoljnim meteorološkim uslovima za atmosferski transport, ove epizode utiču na mjerljivi doprinos navedenih pojava u Skandinaviji [192]. Generalno, sadržaj baznih katjona u padavinama u posljednjih 30 godina opada, što u slučaju kalcijuma iznosi 40% u periodu 1980-2009 [200]. To je posljedica zatvaranja mnogih termoelektrana na lignit i čeličana u ranim 90-im, kao i uvođenja BAT za sumpor [128]. Veličina depozicije morskog aerosola zavisi od udaljenosti od obale i jačine odnosnih epizoda.

Depozicija morskog aerosola iznad okeana je više od reda veličine veća, nego iznad kopna i prelazi 100kg/ha.god. Sa porastom brzine vjetra raste i broj i veličina čestica morske soli, nastale krestama talasima [185]. Veličina depozicije morskog aerosola može se računati korišćenjem WMO metodologije [218], koja uključuje mjerene vrijednosti mokre depozicije Na^+ :

$$\text{MA}_{\text{wd}} = \text{Na}_{\text{wd}}^+ / 0,307 \quad (1.7)$$

gdje je MA_{wd} – mokra depozicija morskog aerosola; Na_{wd}^+ – trogodišnja prosječna mokra depozicija mase jona Na^+ u kg/ha.god; 0,307 – odnos mase Na i ukupne mase morskog aerosola [154]. Ova jednačina odnosi se samo na natrijum, koji vodi porijeklo od morske soli. Ipak, izvor Na u padavinama mogu biti kontinentalna prašina, kopneni izvori, so za posipanje puteva. Step en učešća ne-morskih izvora Na^+ u ukupnom sadržaju Na^+ u padavinama raste, sa rastojanjem od obale.

Pokazalo se da su mjerene vrijednosti sistematično veće od onih, koje daju modeli.

Suva depozicija morskog aerosola je jednaka ili veća od mokre depozicije, mada je prostorna raspodjela sličnog oblika. Step en pada suve depozicije udaljavanja od obale zavisi od veličine čestica aerosola, jačine emisije aerosola u blizini obale, topografije, srednje brzine vjetra, jačine i veličine prodiranja obalnih oluja u kopno. U oblasti Zapadne Evrope je osmotrena ukupna depozicija morskog aerosola od 20-40kg/ha.god na rastojanju od 500km od atlantske obale.

Bazni katjoni se u atmosferi nalaze u čestičnoj formi i nemaju gasovite prekursore. Oni su u morskom aerosolu u relativno fiksnoj proporciji, dok su u kontinentalnoj prašini u promjenljivoj proporciji.

Depozicija baznih katjona neutrališe efekte acidifikacije, preko povećanja rastvorljivosti rezervoara katjona u zemljištu, i pridruženi sa karbonatima i oksidima, preko dodatne alkalizacije zemljišta [75].

Generalno, mokra depozicija baznih katjona je početkom 21v. Iznosila 0,01-11,7keq/ha.god. Najveće vrijednosti su izmjerene u obalnoj zoni ili na ostrvima i potvrđuju dominantni doprinos Na_{ss}^+ ukupnoj depoziciji.

Fluks suve depozicije može se izračunati korišćenjem rezultata koncentracije jona u atmosferi u inferencijalnom modelu brzine suve depozicije.

1.3.4.2.4. Kisjelost i pH

Nosioci kisjelosti padavina su jake mineralne kisjeline, sumporna, azotna i hlorovodonična, slabe organske kisjeline, mravlja, sirćetna i u manjoj mjeri druge karboksilne kisjeline. Organske kisjeline dolaze do izražaja kada nijesu prisutne u većoj mjeri jake kisjeline, ali je njihova mokra depozicija od malog uticaja na ekosisteme, zbog njihove potrošnje od mikroorganizama na zemljinoj površini [166]. Procjena geografske raspodjele pH i mokre depozicije H^+ i bikarbonata, često se dobija korišćenjem modela hemijskog transporta. Na taj način je ocijenjeno da su najmanje pH vrijednosti padavina iznad Evrope, zbog povećanog sadržaja sumporne kisjeline. Podaci pH, dobijeni modelom, dobro se slažu sa izmjerenim, osim u Jugozapadnoj Evropi, gdje su modelske vrijednosti bile malo niže od izmjerenih. Najniže vrijednosti pH u Evropi (EMEP mreža) evidentirane su u istočnim oblastima, gdje je depozicija sulfata povećana, a baznih katjona smanjena, a najveća u Španiji i nekim djelovima Italije. U periodu 1980-2009 pH je porastao za 0,5-0,6 jedinica, a koncentracija H^+ opala za 74%, zbog pada sadržaja sulfata u odnosu na bazne katjone. U periodu 2000-2007 kisjelost padavina je bila ujednačena u oblasti sjeverozapadne Evrope i Rusije, sa devijacijom min-max od 0,3 pH jedinica [170]. Tokom posljednjih 25 godina pH je povećan sa oko 5, na oko 6 jedinica.

Globalni obrazac mokre depozicije pH i H^+ odgovara obrascu emisije SO_2 i NO_x , kao i mokre depozicije S i N. Visoka emisija SO_2 i NO_x u Evropi (takođe Sjevernoj Americi, Južnoj Aziji i Centralnoj Africi) odgovorna je za najniže izmjerene pH (4,1-5,2). U oblastima sa niskom emisijom SO_2 i NO_x , kao i mokrom depozicijom katjona (npr. Skandinavija), evidentirana kisjelost je posljedica daljinskog atmosferskog transporta S i N iz oblasti sa njihovom velikom emisijom. Oblasti sa visokim pH (5,3-6,7), imaju malu emisiju SO_2 i NO_x i veliku emisiju prašine (npr. sjeverno Sredozemlje). Mokra depozicija

H⁺ javlja se u oblastima sa visokom koncentracijom H⁺ i velikom količinom padavina (razni djelovi Evrope).

Veće vrijednosti pH u 75% mjernih mjesta u Evropi u periodu 2005-2007, u odnosu na period 2000-2002, uslovljene su redukcijom emisije SO₂ i NO_x. Ove promjene izražene su u razlici mediane od +0,06, odnosno 90-og percentila od +0,30. Pritom, smanjila se mokra depozicija sulfata i nitrata, a povećala mokra depozicija baznih katjona. Mokra depozicija H⁺ je u padu, prije zbog promjena u koncentraciji, nego u visini padavina.

Mjerenja u periodu 2005-2007 poslužila su za ocjenu globalne koncentracije H⁺ u padavinama i broj jednačina jonskog električnog balansa za njegovo predviđanje. Rhode [166] je koristio model hemijskog transporta umjesto mjerenih podataka za određivanje globalnog modela H⁺ i bikarbonata u padavinama. U ovom radu su korišćene trogodišnje prosječne vrijednosti mjerenih koncentracija anjona i katjona, koje su upoređene sa mjerenim H⁺ koncentracijama (ovdje izražene kao H⁺_{mjerene}).

Jonski električni balans opisan je sa 4 jednačine:

$$[H^+]_1 = 2[SO_4^{2-}] + [NO_3^-] \quad (1.8a)$$

$$[H^+]_2 = 2[SO_4^{2-}] + [NO_3^-] - [NH_4^+] \quad (1.8b)$$

$$[H^+]_3 = 2[SO_4^{2-}] + [NO_3^-] - [NH_4^+] - 2[Ca^{2+}] \quad (1.8c)$$

$$[H^+]_4 = 2[SO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [Cl^-] - [NH_4^+] - 2[Ca^{2+}] - 2[Mg^{2+}] - [Na^+] - [K^+] + 5,1/[H^+] \quad (\text{za } pH > 5) \quad (1.8d)$$

gdje: Vrijednosti u uglastim zagradama predstavljaju jonske koncentracije u µeq/l; SO₄²⁻ predstavlja zbir nss+ss formi; odnos 5,1/[H⁺] za pH>5,0 predstavlja koncentraciju bikarbonata u ravnoteži sa atmosferskim CO₂ [218].

Upoređene su izračunate koncentracije H⁺ kao 3-godišnje srednje koncentracije anjona i katjona, i upoređene sa mjernim vrijednostima H⁺. U jednačini (1.8.a) uzeto je da sav H⁺ u padavinama potiče od sumporne i azotne kisjeline, tj. bez doprinosa neutralnih soli sulfata i nitrata, kao ni akvatične faze neutralizacije. Kao takav, [H⁺]_i je ekvivalent nelogaritamskoj formi pA_i. Odnosna ispitivanja su pokazala da je [H⁺]_i precijenjen u odnosu na H⁺_{mjeren}, sa kojim ima malu korelaciju (r=0,29). Jednačina (1.8.b) uključuje NH₄⁺

u proračun za prisustvo neutralnih $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i NH_4NO_3 i apsorbirani NH_3 . Ova korekcija (dodatni NH_4^+) povećava korelaciju na $r=0,43$ i smanjuje preciznost $\text{H}^+_{\text{mjeren}}$ na mjernim mjestima u Evropi i drugdje. Ipak, kao i $[\text{H}^+]_1$, i $[\text{H}^+]_2$ su pristrasno visoke u odnosu na $\text{H}^+_{\text{mjeren}}$.

Jednačina (1.8.c) uključuje član za Ca^{2+} , koji predstavlja doprinos prirodnih i antropogenih izvora, kao što su vjetrom podignuta prašina, prašina porijeklom od poljoprivrednih djelatnosti, morska so, lebdeći pepeo, razne industrijske emisije. Dodatak Ca^{2+} uočljivo povećava korelaciju na $r=0,73$, kao i predviđanje $\text{H}^+_{\text{mjeren}}$, tamo gdje je $\text{H}^+_{\text{mjeren}} > 5\mu\text{eq/l}$ (Centralna Evropa, Skandinavija). To ukazuje da su neutralne Ca^{2+} soli, kao CaSO_4 i $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, značajni konstituenti u padavinama ovih oblasti. U oblastima gdje je $\text{H}^+_{\text{mjeren}} < 5\mu\text{eq/l}$, negativne vrijednosti $[\text{H}^+]_3$ su simulirane da reprezentuju nemjereni HCO_3^- , koji je uglavnom pridružen zemljišnom CaCO_3 i/ili organskim kiselinama.

Jednačina (1.8.d) predstavlja puni električni balans za sve mjerene anjone i katjone. Vrijednosti $[\text{H}^+]_4$ mogu biti tumačene na dva načina: da reprezentuju najvjerojatniju prognozu H^+ u hipotetičkom slučaju da su sve specije u jednačini 1.8.d idealno modelirane, i da identifikuju oblasti gdje jedan ili više ključnih anjona nijesu mjereni.

Jednačina (1.8.c) je vrlo dobar model za određivanje H^+ svuda gdje je $\text{H}^+ > 5\mu\text{eq/l}$, za razliku od jednačine (1.8.d).

Tamo gdje je $\text{H}^+ < 5\mu\text{eq/l}$, jednačine (1.8.c) i (1.8.d) nijesu dobre za određivanje H^+ .

1.4. Modeli

Prema [43], proračun aerozagađenja modelima je prihvaćen kao legalna, validna metoda za ocjenu prekoračenja ambijentalnih standarda kvaliteta vazduha.

Primjenom modela hemijskog bilansa masa na rezultate mjerenja glavnih jonskih vrsta u padavinama, moguće je razdvojiti lokalne uticaje od onih, iz udaljenih oblasti.

U okviru modela opšte cirkulacije atmosfere ECHAM5/MESy1 razrađen je podmodel SCAV u cilju poboljšanja simulacije distribucije gasova u tragovima. Model omogućuje kalkulisanje prognoze pH u oblacima i padavinama, a rezultati su u saglasnosti

sa osmotrenim. Identifikovan je uticaj hemije oblaka i padavina na konstituente u tragovima na globalnoj skali [199].

Upotrebom modela Integrated Community Limited Area Modeling System (ICLAMS), kao proširene verzije Regional Atmospheric Modeling System, RAMS, vršeno je jedinstveno ispitivanje interakcija aerosola sa oblačnim razvojem, tj. efekti zagađenja na razvoj padavina u čistom (“pristine”) i zagađenom okruženju (“hazy”) u oblasti Istočnog Sredozemlja [186].

Za utvrđivanje meteorološke pozadine u mjerenju sastava i depozicije padavina, kao i utvrđivanje prethodnog stanja atmosfere, često se koristi HYSPLIT model. Model daje mogućnost određivanja prethodnih trajektorija vazdušnih masa u periodu protekla 72 časa.

U svrhu praćenja transporta i depozicije saharske prašine na područje Crne Gore, u Zavodu za hidrometeorologiju i seizmologiju je instaliran operativni numerički model DREAM (Dust Regional Atmospheric Model), za praćenje produkcije, transporta i depozicije pustinjske prašine [137; 138; 139; 140], koji je integrisan u strukturu atmosferskog modela NCEP/ETA. Za potrebe primjene modela urađena je studija, koja je zasnovana na analizi arhive operativne prognoze pustinjske prašine u periodu januar 2001-decembar 2002 (Slika 2.5.).

Produkti modela su:

- 3-dimenzionalna koncentracija aerosola (u $\mu\text{g}/\text{m}^3$);
- 2-dimenzionalna masa aerosola u vertikalnom stubu vazduha po jedinici površine (Dust Load – DL) (u g/m^2);
- 2-dimenzionalna suva depozicija aerosola (u mg/m^2);
- 2-dimenzionalna mokra depozicija aerosola (u mg/m^2);
- Ovi podaci se mogu prihvatiti kao dovoljno pouzdani, u nedostatku odgovarajućih sistematskih mjerenja.

U razradi primjene modela sačinjen je katalog karata slučajeva povećanog DL ($>0,05\text{g}/\text{m}^2$), iz kojih se može vidjeti da je tokom 2000.g. bilo 88 ovakvih slučajeva, najviše u maju (22), martu (15), aprilu (12) i julu (11).

1.5. Uticaj padavina na ekosisteme

Emisija zagađenja u vazduh obuhvata gasove, tečne kapljice i čvrste čestice, koji negativno utiču na ljudsko zdravlje, ekosisteme i upotrebljivost prirodnih resursa.

Dok su s jedne strane, padavine (mokro taloženje) najefikasniji način uklanjanja polutanata iz atmosfere, s druge strane, ovim putem se polutanti deponuju i opterećuju terestrijalne ekosisteme, proizvodeći negativne efekte različitog ranga.

Koncentracija primjesa u padavinama je najveća zimi, zbog veće površine sniježnih pahulja i njihove manje brzine padanja, zbog čega pokupe veću količinu primjesa u uzlaznoj struji vazduha, nego što učine kapljice vode.

Kisjelost padavina u zagađenim oblastima je jedan od najčešćih i najznačajnijih oblika uticaja padavina na terestrijalne i vodene ekosisteme. Sulfati su dominantan anjon, a kalcijum (sa magnezijumom) dominantan katjon u primarnoj drenažnoj vodi. U drenažnim vodnim slivovima dešava se zadržavanje N, ali i drenažni gubitak sulfata, hlorida, osnovnih katjona, ANC, koji prekoračuje njihov input iz padavina [110]. Zemljišni pokrivač, kao šume ili močvare, izaziva izvoz sulfata, rastvorenog N i DOC. Zavisnost izvoza rastvora od visine, koja je negativna za osnovne katjone i Cl⁻, a pozitivna za NO₃⁻ i H⁺, sugerise značaj istovremene promjene biotičkih i abiotičkih karakteristika, povezanih sa gradijentom visine. Sliv sa plitkim glacijalnim slojem je visoko osjetljiv na kisjelu depoziciju. U ovakvim sistemima, mobilizacija Al utiče na smanjenje ANC. Unos organskih kisjelina i mobilizacija Al bitno utiču na kisjeli status površinskih voda.

S obzirom na veličinu površine okeana, morski aerosoli su značajno prisutni u atmosferi, i svojim optičkim osobinama, određenim raspodjelom prečnika, oblikom, hemijskim osobinama, higroskopnošću i ambijentalnom relativnom vlažnošću [153; 165], utiču na globalnu klimu i radijacioni balans na zemlji [82]. Marinski aerosoli su aktivni kao kondenzaciona jezgra. Učešće marinskih stratusa i stratokumulusa u zemljinom albedu je oko 30-40% [164].

Deponovani polutanti imaju značajan uticaj na zemljište. Procjenjuje se da se padavinama unese u zemljište 5-15 tona/km² raznih hemijskih materija. Duboke zone

zemljišta, kao i obalna zona, su jaki ponor N, S i Ca. Ovo je praćeno bitnom neutralizacijom kisjelosti [122].

Plitki djelovi Istočnog Sredozemlja reaguju preko biološkog sistema (fitoplanktona) na direktnu depoziciju saharske prašine, tj. na prisustvo nutrijenata u njima, na različiti način: Neke vrste povećavaju abundancu i sadržaj ćelijskog pigmenta (*Synechococcus* i *Prymnesiophytes*), heterotrofne bakterije povećavaju produkciju, dok druge nestaju (*Prochlorococcus*) [101].

Brojni antropogeni polutanti mogu biti pridruženi mineralnoj prašini, tokom njenog transporta iz Sjeverne Afrike [150; 169], sadržaj mikroorganizama može biti različit, a potencijalni efekti na zdravlje ljudi [149; 156; 198], ekosisteme [11] i klimu [109; 148] može biti značajan.

1.6. Monitoring hemijskog sastava padavina u Crnoj Gori

1.6.1. Razvoj mreže za monitoring kvaliteta padavina u Crnoj Gori

Sistematsko i kontinuirano praćenje stanja kvaliteta vazduha i padavina na prostoru Crne Gore počinje 1975.g., formiranjem Odjeljenja za kvalitet vazduha i voda u Republičkom hidrometeorološkom zavodu u Titogradu (od 2013.g. Zavod za hidrometeorologiju i seizmologiju Podgorica).

Formirana je mreža stanica za kvalitet vazduha i padavina, kojom je obuhvaćeno 13 stanica za uzorkovanje padavina, lociranih pri postojećim meteorološkim stanicama.

U realizaciju međunarodnih programa uključene su dvije stanice. Stanica za kvalitet padavina u Herceg Novom od 1991.g. radi u programu MEDPOL (program mjerenja zagađenja Sredozemnog mora u okviru Barcelonska konvencija, 1976). Stanica za kvalitet vazduha i padavina na Žabljaku uključena je u program EMEP (Program CLRTAP).

1.6.2. Program monitoringa kvaliteta padavina na području Crne Gore

Osim mjerenja sadržaja glavnih jonskih vrsta, pH i elektroprovodljivosti, program obuhvata mjerenje sadržaja ukupnih taložnih materija u 30-dnevnom periodu. U početku su pH i elektroprovodljivost mjereni u 24h uzorku, a ostali parametri u 30-dnevnom uzorku. Od 1993.g., period uzorkovanja je 24h za sve parametre (osim UTM). Uzorkovanje se vrši u standardnim meteorološkim terminima, od 7h prethodnog, do 7h narednog dana, po UTC.

Program monitoringa kvaliteta vazduha i padavina sprovodi se svake godine. Metodologija uzorkovanja i analize parametara kvaliteta padavina u nacionalnoj mreži usklađena je sa nacionalnim i međunarodnim propisima [172; 217].

1.6.2.1. Mjerenje kvaliteta padavina na MS Herceg Novi

Na meteorološkoj stanici u Herceg Novom je 1991.g. program monitoringa padavina unaprijeđen, tako što je prilagođen programu MEDPOL: Osim mjerenja sadržaja glavnih jonskih vrsta, pH i elektroprovodljivosti, uvedeno je praćenje sadržaja teških metala (Hg, Pb) u 24h uzorku padavina i ukupnih lebdećih čestica (TPM) u 24h uzorku vazduha. Uzorci su sakupljani svaki šesti dan, a njihova hemijska analiza je rađena u SHMZ, Beograd.

Meteorološka stanica je 2008 premještena sa lokacije Savina, na lokaciju Igalo, oko 5km zapadnije. MEDPOL stanica je prestala sa radom 1999., a na MS Igalo je nastavljen nacionalni program. MEDPOL stanica je premještena na reprezentativniju lokaciju Mendra, kod Ulcinja, ali mjerenja još nijesu nastavljena.

1.6.2.2. Kriterijumi za izbor mjerne stanice MEDPOL

U zavisnosti od svrhe mjerenja, tj. utvrđenog cilja mjerenja, stanice za mjerenje kvaliteta prizemnog vazduha se dijele na osnovne, regionalne i urbane.

Da bi stanica bila referentna, mora da zadovolji uslove:

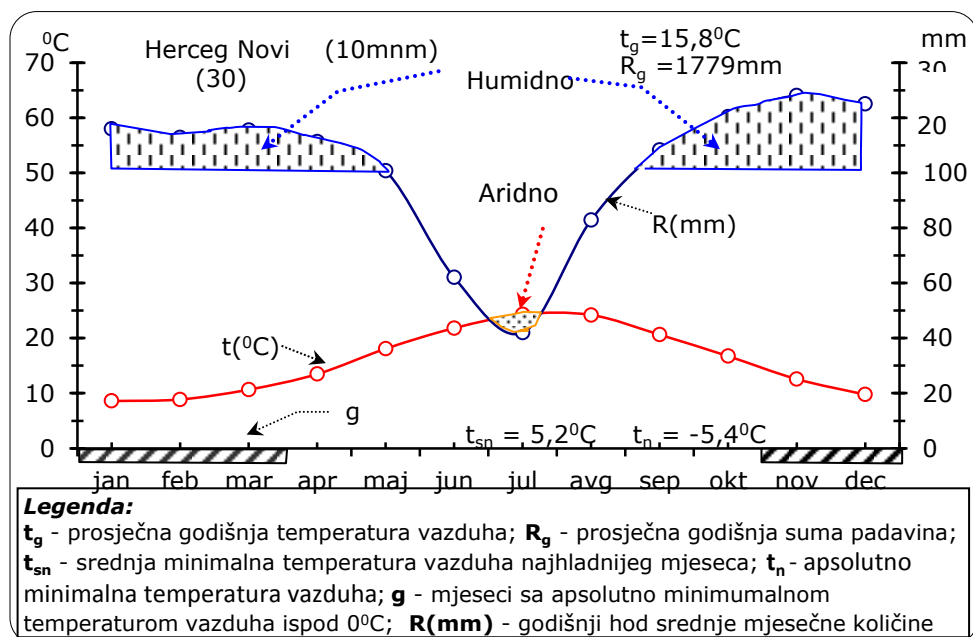
- mora biti udaljena od obalne linije manje od 10km
- veliki izvori emisije, u kakve spadaju energetska postrojenja, gradovi veći od 10000 stanovnika, moraju biti udaljeni više od 10km
- lokacija mjernog mjesta mora da bude udaljena više od 1km od većih saobraćajnica, kopnenih barijera, naselja oko 1 000 stanovnika i dr.

Osim ovih, mjerna stanica mora da ispuni uslov istovremenih mjerenja bitnih meteoroloških parametara, svakih 6 ili 24 sata, ili bar osnovna mjerenja mjesečno.

Program MED POL, kao regionalni program monioringa, sprovodi se na referentnim stanicama, uspostavljenim u zemljama-članicama Barcelonske konvencije (1995).

1.7. Opšte klimatske karakteristike područja receptora

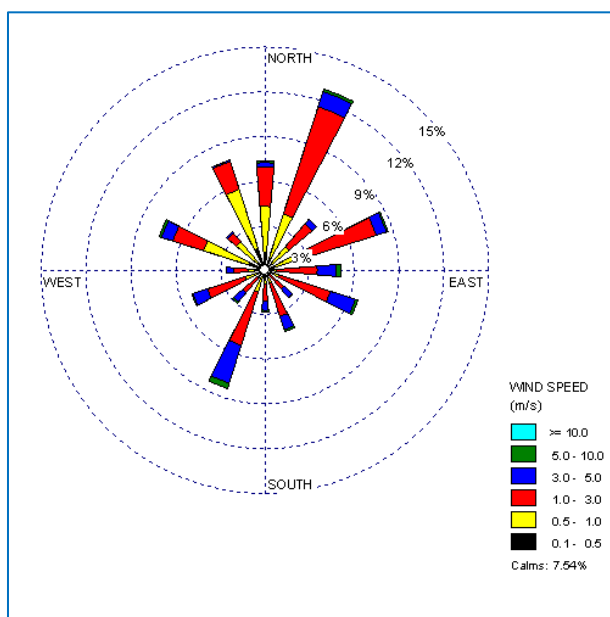
Izvršena je karakterizacija klime šireg područja Crnogorskog primorja, kome pripada i područje regiona receptora, Herceg Novi, prema Kepenu (W. Köppen) [28].



Slika 1.7. Valterova klasifikacija klime za područje Herceg Novog, za period 1971-2000 (pripremila S. Micev)

Kepenova klasifikacija klima zasniva se na numeričkim vrijednostima za padavine i temperature. Strukturu ove klasifikacije čine tri hijerarhijski uslovljena nivoa: klimati, tipovi i podtipovi. Klimate je odredio na osnovu srednje temperature vazduha (A, B, C, D i E), tipove na osnovu režima padavina (12 tipova), a podtipove prema režimu temperature.

Na osnovu standardnog klimatološkog perioda 1961-1990, klimatska formula područja Herceg Novog, prema Kepenovom sistemu, je “Csa”: klimat “C” (umjerena mediteranska klima), tip “s” (suvo ljeto), i podtip “a” (žarko ljeto) [28]. Na tip “C” utiče januarska, a na “a” julska temperature vazduha. Numerička karakteristika ovog klimata je $T_{smax} > 22^{\circ}\text{C}$ (srednja mjesečna temperature najtoplijeg mjeseca – oznaka “a”). Tipične karakteristike podtipa “Csa” su duga, suva (oznaka “s”) i veoma topla ljeta i blage i vlažne zime.



Slika 1.8. Ruža vjetra za Herceg Novi za period:1993-2003

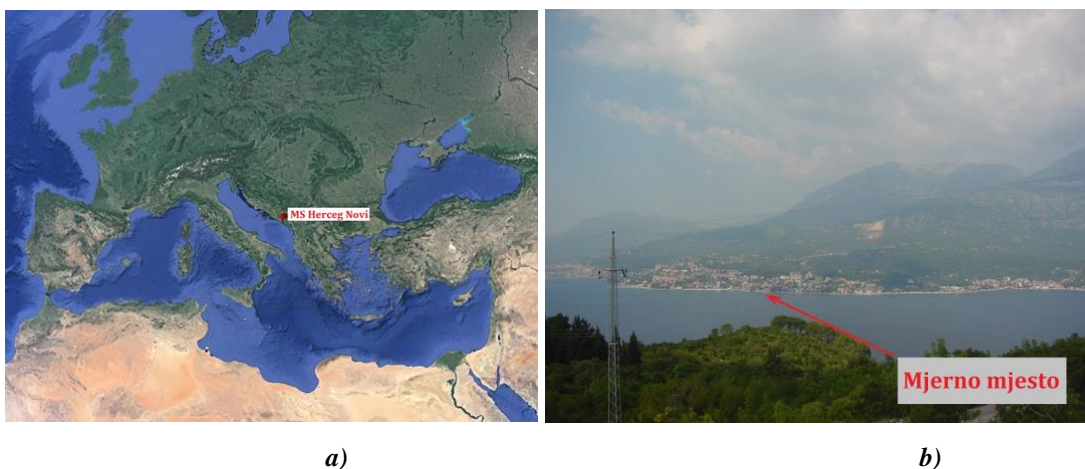
Godišnji tok srednjih mjesečnih vrijednosti temperature vazduha i padavina može se prikazati hidrotermičkim klimadijagramima, po metodi H. Valtera [28]. Osim što jasno prikazuju termički i padavinski režim, ovi dijagrami daju i druge informacija (Slika 1.7.). Karakteristike vjetra u regionu receptora prikazane su na Slici 1.8.

II E K S P E R I M E N T A L N I D I O

2.1. Prostorne i klimatske karakteristike regiona receptora

Herceg Novi je grad od oko 35000 stanovnika, policentrične urbane strukture, smješten na ulazu u zaliv Boka Kotorska. Urbana struktura naselja uslovljena je orografijom, tj. uskom obalnom zonom ispod planinskog masiva Orjen (1895m_{nv}). Mjerna stanica za kvalitet vazduha (receptor) locirana je u naselju Savina (18°33'N, 42°27'E), na oko 20m od obalne linije (Slika 2.1.). Lokacija je relativno je frontalno pozicionirana prema otvorenom moru, kontaktom preko uskog ulaza u Zaliv, oivičenog rtovima Arza i Oštra i niskim gorjem na poluostrvima Luštica i Prevlaka. Važna orografska karakteristika uske zone receptora je takođe, relativna otvorenost prema zapadu (Sutorinsko polje i prevoj Debeli brijeg prema otvorenoj obali Dubrovačkog primorja) i istoku (Tivatsko polje i prolaz prema Jazu i Budvi). Mikrolokacija je zatvorena prema sjeveru, planinskim lancem u neposrednom zaleđu.

Planinski masiv zatvara sa sjeverne strane zaliv Boka Kotorska i nastavlja se na planinski lanac Lovćen i Rumiju. Ovaj planinski zid visine preko 1500m prati obalnu liniju pravcem SSE-NWW, i fizički odvaja usku zonu Crnogorske obale od ostalog dijela Crne Gore.

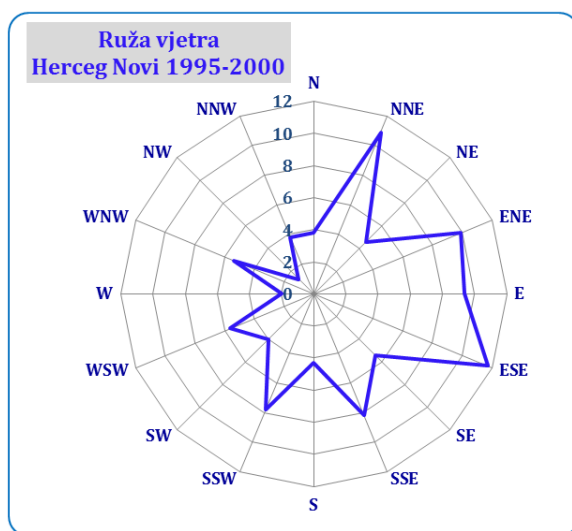


Slika 2.1. Lokacija receptora: a) Region Sredozemlja; b) mikrolokacija receptora (foto P.Đ.)

Prosječna temperatura najhladnijeg mjeseca je između -3°C i 18°C . Najkišovitiiji mjesec je novembar, a najsuvlji jul. Na padavinski režim ovog područja, osim geografske širine i pozicije na obali mora, značajno utiče blizina planinskog masiva Orjen, manifestovana maksimalnom depozicijom atmosferskog taloga na svojoj navjetrenoj strani, kojoj pripada i zona receptora.

Zbog toga je količina padavina u uskom obalnom pojasu Crnogorskog primorja najveća upravo u Herceg Novom. U periodu 1966-1975.g., srednja godišnja količina padavina je iznosila 1918mm, najkišovitiiji mjesec je bio januar sa 292mm, dok je jul bio najmanje kišovit, sa 44mm [111].

Pluviografski režim ovog područja, karakteriše izrazita godišnja neravnomjernost, što ilustruje godišnje kolebanje količine padavina za period 1966-1975 od 12,9% [111].



Slika 2.2. Ruža vjetra za Herceg Novi za period 1995-2000

Padavinski režim u toplijem periodu godine karakterišu višednevni sušni periodi i kratkotrajna, intenzivna pražnjenja, a u hladnijem periodu, dugotrajne padavinske serije. U analiziranom periodu 1966-1975 nijedan mjesec, pa ni ljetni, nije bio bez padavina većih od 1mm. Ipak, u raspoloživom mjernom periodu ZHMS, od 1949.g., sušne serije mogu biti i višemjesečne. Padavine su najčešće posljedica mediteranske ciklogeneze i odgovarajućeg

frontovskog transporta vazdušnih masa. Najčešći periodični vjetrovi su jugo i bura, a dnevni - maestral. Ruža vjetra u periodu 1995-2000 prikazana je na Slici 2.2.

2.2. Lokalni izvori zagađenja vazduha u regionu receptora

Osnovna privredna djelatnost je turizam, a u mnogo manjoj mjeri turistički i ribolovni morski saobraćaj, prehrambena industrija, ekstenzivna seoska poljoprivreda. Kroz centralno gradsko jezgro prolazi frekventna saobraćajnica, dio regionalne Jadranske magistrale, koja povezuje sva veća opštinska naselja. U ljetnoj sezoni broj vozila i usporeni režim saobraćaja mogu značajno doprinijeti zagađenju prizemnog vazduha. Trajekt Kamenari-Lepetane, relativno udaljen od lokacije receptora, doprinosi zagađenju lokalnog prizemnog vazduha, naročito u frekventnom režimu turističke sezone. U blizini grada, na padinama Orjena, nalazi se neobezbijedeno gradsko odlagalište čvrstog otpada. U domenu uticaja je međunarodni aerodrom Tivat, sa svojim poletno-sletnim koridorima.

Povoljan režim lokalne vazdušne cirkulacije, kao i drugih meteoroloških elemenata, uslovljavaju da ionako nevelika lokalna emisija zagađenja ne predstavlja ozbiljniji faktor uticaja na zagađenost atmosfere regiona receptora. U širem okruženju receptora takođe nema velikih industrijskih izvora zagađenja. Zbog svega toga, na stanje kvaliteta vazduha u ispitnoj oblasti presudan uticaj imaju regionalni izvori.

Na širem prostoru Crne Gore postoji nekoliko većih industrijskih izvora zagađenja: TE Pljevlja, Rudnik uglja Pljevlja sa svojim površinskim kopovima, Odlagališta pepela u šljake u Pljevljima, Željezara Nikšić, Kombinat aluminijuma Podgorica. Svi su oni pozicionirani sjeverno i istočno od lokacije receptora, na vazdušnoj udaljenosti od oko 120km (Pljevlja), 48km (Nikšić) i 58km (Podgorica). Brojne analize raspoloživih podataka monitoringa kvaliteta vazduha obrađuju lokalni uticaj emisije iz ovih izvora, koji je evidentan [57; 59; 60; 65; 66; 67; 70]. Uključivanje i meteorološkog faktora u ove analize ukazuje na moguće i realne uticaje na kvalitet vazduha transportom zagađujućih materija vazdušnim masama u lokalnoj skali [61; 81]. Ukupna depozicija sumpora na području Zetske ravnice u periodu 2005-2009 iznosila je prosječno $1,93\text{g/m}^2$, što je relativno mali

iznos, saglasan smanjenoj industrijskoj proizvodnji u ovom periodu [71]. Mokra depozicija, određena regionalnim transportom, je bila značajno veća od suve, određene lokalnom emisijom iz industrije i saobraćaja. Uticaj zagađujućih materija iz padavina, na primjeru sulfata, na površinske vode nije nađen [58].

Mjerljivi uticaj pomenutih izvora emisije zagađenja na kvalitet padavina, koje se deponuju na lokaciju receptora, malo je vjerovatan, zbog međusobne dispozicije lokacija, režima i veličine emisije iz ovih industrijskih izvora (naročito u istraživačkom periodu 1995-2000, kada je industrijska proizvodnja bila minimalna), orografije i režima padavina iz pravaca od interesa za realizaciju ovog uticaja.

2.3. Karakteristike hemijskog sastava padavina u Crnoj Gori

Sastav padavina, koje se deponuju na područje Crne Gore, određen je procesima u prirodi (oceanski sprej, vulkanske erupcije, šumski požari) i ljudskim aktivnostima. Emisija, transport i depozicija zagađujućih materija na područje šireg regiona receptora značajni su u regionalnoj skali. Hemijska kompozicija padavina, njihova količina i učestanost, odraz su pravaca iz kojih dolaze vazdušne mase.

Hemijski sastav padavina, čija je obrada prikazana u odjeljku II, izvršena je u laboratoriji ZHMS, u okviru redovnog monitoringa u mreži stanica za kvalitet vazduha. Metode uzorkovanja i analize su iste za sve podatke u ovom radu.

2.3.1. Istorijski podaci

Prve informacije o sastavu padavina na ovom području vezane su za prve rezultate mjerenja, u zimskom periodu 1981-1982 [111]. Uzorci su sakupljeni mjesečno. Dati su podaci za pH, elektroprovodljivost, sadržaj Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , sulfata, hlorida i bikarbonata, mjereni u zavisnosti od količine uzorka. pH se kretao od kisjelih 5,55 (februar), do čak 8,99 (mart), a elektroprovodljivost 17-110 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Noseći katjon je kalcijum, pa natrijum, a od anjona, hloridi (osim bikarbonata). Uočava se znatna

varijabilnost i relativno slaba korelacija mjerenih vrijednosti parametara. Ova pionirska mjerenja imaju tek istorijski značaj, ograničen načinom i periodom sakupljanja uzoraka.

2.3.2. Konzistentnost padavina tokom transporta iznad područja Crne Gore

Ispitivanje sastava padavina na području Herceg Novog, kao i njihove konzistentnosti tokom transporta i depozicije na druge, sjeverne krajeve Crne Gore dalo je interesantne rezultate. Ispitivanje je sprovedeno za period 1999-2003 nad podacima, dobijenim na meteorološkim stanicama Herceg Novi (10mnv) i Žabljak (1450mnv). Analizirani su samo podaci, dobijeni analizom uzoraka padavina u vazдушnim masama iz južnih pravaca (SW, S i SE) na obje stanice.

Udio masene i ekvivalentne težine prikazan je u Tabeli 2.1. [68].

Tabela 2.1. Težinska i ekvivalentna zastupljenost sastojaka padavina u % u periodu 1999.- 2003.g.

		Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻
Žabljak	mg/dm ³	5.5	2.0	10.3	1.5	5.2	14.1	6.5	10.3	44.7
	meq/dm ³	9.4	5.8	15.4	1.3	9.9	10.2	11.8	10.7	25.3
Herceg Novi	mg/dm ³	7.0	2.3	9.6	0.9	1.7	16.8	7.9	24.7	29.1
	meq/dm ³	11.5	6.1	13.7	0.7	3.0	11.5	13.7	24.5	15.6

Mineralizacija padavina na Žabljaku je nekoliko puta manja, nego u Herceg Novom, kao posljedica prethodnog spiranja, tokom prenosa vazдушnih masa.

U Herceg Novom su od anjona, najviše zastupljeni bikarbonati, zatim sulfati, hloridi i nitrati, a od katjona, natrijum, zatim kalcijum, amonijum, magnezijum i kalijum. Isti redosljed je i na Žabljaku, ali je značajna varijacija pojedinih vrijednosti: na Žabljaku značajno raste učešće bikarbonata, a u manjoj mjeri amonijuma, natrijuma i kalijuma, čiji je sadržaj veći, nego u Herceg Novom; nasuprot tome, opada učešće prije svega hlorida, zatim ostalih anjona, kao i kalcijuma i magnezijuma. U pogledu odnosa ekvivalenata, u Herceg Novom je najzastupljeniji anjon hloridni, a katjon natrijum, dok na Žabljaku redosljed

ostaje isti, kao u masenim težinama. Dakle, vodena faza oblačnog sistema na ovom putu zadržava generalno maritimne karakteristike. Ipak, prestankom neposrednog uticaja mora (morski sprej), u oblačnim sistemima, tokom kretanja iznad kopna i usputnog taloženja, dolazi do povećanja sadržaja terigenih elemenata amonijuma, kalijuma, zatim kalcijuma, kao posljedica terestrijalnog doprinosa (zemljište, šumski sistemi i poljoprivreda), najvjerovatnije tokom procesa spiranja ispod oblaka (washnout). Stoga se odnosi učešća komponenti mijenjaju. Najstabilniji je iznos magnezijuma. Interesantno je da je od svih tipično morskih komponenti, jedino sadržaj natrijuma bio malo povećan na Žabljaku, u odnosu na Herceg Novi. Moguće je da je to posljedica nekog lokalnog industrijskog izvora (npr. industrija u Nikšiću), ali i posljedica znatno veće nadmorske visine.

Rezultati analize korelacija, pokazuju vrlo jaku povezanost kalcijuma sa bikarbonatima, natrijuma i magnezijuma sa hloridima, a nešto slabiju povezanost kalcijuma sa nitratima i sulfatima, natrijuma sa sulfatima. Ostale vjerovatne veze su: amonijum sa bikarbonatima i sulfatima, kalijum sa sulfatima. U sastavu padavina na Žabljaku postoji vrlo jaka povezanost kalcijuma sa nitratima i bikarbonatima, zatim sa sulfatima i hloridima. Ostale vjerovatne kombinacije su: amonijum sa nitratima i sulfatima, natrijum i magnezijum sa hloridima, kalijum sa sulfatima. Očigledno je da zbog procesa taloženja, spiranja i doprinosa sa tla, tokom ovog transporta, dolazi do izvjesne rekombinacije jona, za razliku od slučaja padavina u neposrednom zaleđu primorja [63]. Rezultati ukazuju da tokom transporta kombinacija magnezijum-hloridi, koje uglavnom dijeli sa natrijumom, ostaje stabilna i u izvornom obliku, kao u tečnoj fazi iznad mora, što potvrđuju i ostale sprovedene analize [67].

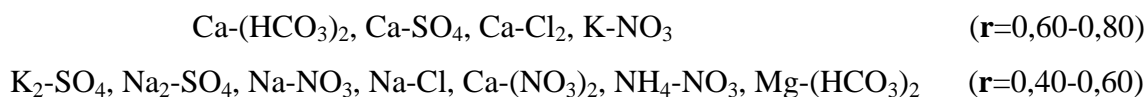
2.3.3. Karakterizacija suve i mokre depozicije

Grubim odvajanjem suve od mokre depozicije, sprovedenim na mjernoj stanici u Podgorici, izvršena je procjena doprinosa ova dva načina taloženja. Uzorci padavina veći od 1mm sakupljani su kao mokra depozicija. U slučaju manjih padavina ili potpunog izostanka kiše, lijevak sedimentatora je ispiran sa 0,5ml dejonizovane vode, i ovaj uzorak je

tretiran kao suva depozicija. Područje Podgorice ima u izvjesnoj mjeri modifikovan režim padavina, od onog na području Herceg Novog, kao i različitu strukturu lokalnih izvora zagađenja.

Rezultati obrade uzoraka padavina za 2000.g., u kojoj je bilo svega 92 dana sa kišom [62], pokazali su da mokru depoziciju karakteriše veća mineralizacija (oko 2 puta), povećano prisustvo sulfatnih (prosječno oko 3,7 puta više, nego u suvoj depoziciji), hloridnih (oko 2 puta više), nitratnih (oko 3,8 puta više), amonijumovih (oko 4 puta više) i natrijumovih jona (oko 22% više), veća čestina (6% prema 4%) i kisjelost “kisjelih” kiša, čije prisustvo je vezano za SW-S vazdušne mase. Suvu depoziciju karakteriše dominirajuće prisustvo jona kalcijuma (oko 20% više, nego u mokroj depoziciji) i magnezijuma (oko 20% odnosno 25% više, nego u mokroj depoziciji), što je srazmjerni doprinos resuspenzije terigene prašine sa terena, kao i bikarbonata (oko 40% više), zatimi “kisjele” kiše iz WNW pravca vazdušnih masa.

Koeficijenti linearne korelacije sadržaja jona u mokroj depoziciji sugerišu sljedeće najvjerojatnije kombinacije jona u padavinama [62]:



Poređenjem sadržaja jona, izraženog kao ekvivalentna težina, u suvoj depoziciji je najviše zastupljen kalcijum, pa magnezijum, a od anjona, sulfati ispred hlorida i nitrata. U mokroj depoziciji kalcijum je i dalje najviše zastupljen, ali su natrijum i amonijum potisnuli magnezijum sa druge na pretposljednju poziciju. Anjoni, osim bikarbonata, imaju isti redosljed, ali je aposlutni sadržaj sulfata povećan u odnosu na suvu depoziciju [62].

Suva depozicija: Katjoni **Ca>Mg>Na>NH₄>K**
 Anjoni **HCO₃>SO₄>Cl>NO₃**

Mokra depozicija: Katjoni **Ca>Na>NH₄>Mg>K**
 Anjoni **SO₄>HCO₃>Cl>NO₃**

Prikazani rezultati ukazuju na terigeni i maritimni uticaj na sastav mokre depozicije, kome se pridružuje i uticaj lokalne resuspenzije. Doprinos regionalnog transporta padavinama iz preovladavajućih južnih pravaca vazdušnih masa dokazan je dominantnim uticajem terigenih komponenata (kalcijum i sulfati), kao i komponenata morske soli (natrijum, magnezijum i hloridi). Najveći udio kalcijuma i sulfata, utvrđen visokim koeficijentom korelacije ovih jona u mokroj depoziciji, može biti posljedica zajedničkog doprinosa pustinskog aerosola (K_2SO_4 u sastavu Saharskog pijeska) i resuspenzije prašine sa tla, koja je deponjena procesima spiranja ispod oblaka. Značajan izvor kalcijuma u lokalnom prizemnom vazduhu je prašina podignuta čestim i jakim vjetrovima sa poljoprivrednih i pjeskovitih površina Zetske ravnice. Teren okoline Podgorice je krečnjačko-dolomitskog sastava. Lokalni izvor sulfata može biti drumski i vandrumski saobraćaj, vazdušni saobraćaj, sagorijevanje drveta za grijanje, a regionalni, industrijska i vulkanska emisija, kao i morski uticaj.

Kompozicija suve depozicije većinom je određena strukturom i učešćem lokalnih izvora emisije i resuspenzije sa tla.

2.3.4. Konzistentnost padavina tokom kišne serije

Napomenuto je da su za područje Crne Gore karakteristične višednevne kišne serije, što se najviše odnosi na marinski tip padavina, s obzirom na njihov najčešći generator, zapadnosredozemnu ciklogenezu. Njihova pojava je ranije bila vezana za prelazna godišnja doba, jesen i proljeće, a danas, za period jesen-proljeće. Ljeti su karakteristične rijetke, kratkotrajne, pljuskovite kiše. Sastav mokre depozicije se mijenja tokom jedne kišne serije, zbog procesa depozicije i spiranja. Ispitivanja, sprovedena nad podacima hemizma padavina u 2003.g., na području Podgorice (zaleđe obale), potvrdila su ranije iznesene nalaze da su sulfati dominantni anjon u mokroj depoziciji, zatim slijede hloridi i nitrati. Sadržaj katjona je drugačiji: kalcijuma ima više od natrijuma, a amonijuma od magnezijuma. Regulator kisjelosti je puferski sistem, koji dominantno determinišu joni kalcijuma i bikarbonata, izrazitije u suvoj, nego u mokroj depoziciji. U suvoj depoziciji

kalcijum je najviše vezan za nitrane, magnezijum za hloride, natrijum za sulfate; sulfati prate nitrane, a natrijum – kalijum. Na kisjelost mokre depozicije podjednako utiču kalcijum, bikarbonati, sulfati i nitrati [69]. Prema veličini stepena linearne korelacije, u padavinskoj vodi su najvjerojatniji parovi K-Cl ($r=0.84$), K-NO₃ ($r=0.76$), NH₄-SO₄ ($r=0.70$), pa onda Ca-HCO₃, Na-Cl, NH₄-NO₃. Nadalje, sulfati najčešće prate nitrane, a nitrati još i hloride. Navedene relacije su potvrđene Studentovim testom, sa značajnošću na nivou povjerenja 0,05 [69].

Poređenje sastava padavina prvog dana kišne serije, u odnosu na mokru depoziciju u ukupnoj kišnoj seriji, pokazalo je značajnu razliku u sadržaju i udjelu jona. Sadržaj kalcijuma i magnezijuma je veći za 8%, odnosno 13%, dok je sadržaj svih ostalih jona manji: natrijuma za 14%, kalijuma za 18%, amonijuma za 31%, bikarbonata za 12%, sulfata za 24%, hlorida za 25%, nitrata za 51%. Ovi rezultati potvrđuju da je značajan doprinos kalcijuma i magnezijuma od resuspenzije, koji se procesima washout deponuju uglavnom prvog kišnog dana.

Učešće katjona u prvom kišnom danu je manje, nego u ukupnoj kišnoj seriji: od natrijuma 1%, do magnezijuma 27%, i kalcijuma 30%, što je generalno u skladu sa gornjim nalazom. Nasuprot tome, učešće anjona je veće: od 3% za sulfate, do 26% za nitrane. Odstupanje od ovog trenda evidentirano je za amonijum, čije učešće je veće za 10%, odnosno za bikarbonate, čije učešće je manje za 6% [69]. Povećano prisustvo amonijuma, naročito prvog dana ukazuje na njegovo lokalno porijeklo u vazduhu.

Analiza korelacija ukazuje na jaču konzistenciju sadržaja jona u padavinama prvog dana kišne serije, nego u ukupnoj mokroj depoziciji. Na mineralizaciju najviše utiču sulfati i nitrati.

Ovakav stav može biti potvrđen vrlo visokim koeficijentima linearne korelacije. Vrlo jaka korelacija evidentirana je za parove Na-Cl i K-Cl ($r=0,95$), zatim Na-SO₄ ($r=0,80$), K-SO₄ ($r=0,81$), NH₄-SO₄ ($r=0,83$) itd. Natrijum u potpunosti prati kalijum ($r=0,99$), sulfati nitrane ($r=0,87$) i bikarbonate ($r=0,84$) itd. [69]. Ova analiza takođe ukazuje da je izvor nitrata daljnjski transport, prije nego lokalna poljoprivredna djelatnost.

Efekat spiranja najviše je izražen kod nitrata, sulfata i amonijuma (korelacija na nivou povjerenja 0,05), zatim kod magnezijuma (na nivou povjerenja 0,1), što potvrđuje

nađene udjele u padavinama prvog dana i razliku u odnosu na ukupnu seriju. Redosljed je isti kao kod ukupne mokre depozicije, ali je efekat intenzivniji. Najmanje su procesima spiranja podložni hloridi, čija jedinjenja sa natrijumom i magnezijumom se prenose dalje iznad kopna.

Generalno, učešće katjona značajno opada, a anjona raste u nizu: ukupna depozicija, mokra depozicija, prvi dan kišne serije. Izraženo u masenim težinama (mg/l), ovaj odnos iznosi 2,7 : 3,2 : 3,8, odnosno, izraženo u ekvivalentima (meq/l) – 0,99 : 1,3 : 1,5.

2.3.5. Depozicija pustinjskog aerosola na područje Crne Gore

Depozicija Saharskog aerosola na područje Crne Gore, po veličini i učestanosti je vjerovatno najvažnija meteorološka pojava sa reperkusijama na ekosistem (Slika 2.5.). Pogodni meteorološki uslovi u regionu Sredozemlja odgovorni su za transport i depozicija Saharske prašine u ovoj oblasti (Slika 2.3.).

U Zavodu za hidrometeorologiju i seizmologiju je instaliran operativni numerički model DREAM (Dust Regional Atmospheric Model), za praćenje produkcije, transporta i depozicije pustinjske prašine [137; 138; 139; 140], koji je integrisan u strukturu atmosferskog modela NCEP/ETA. Za potrebe primjene modela urađena je studija, koja je zasnovana na analizi arhive operativne prognoze pustinjske prašine u periodu januar 2001-decembar 2002.

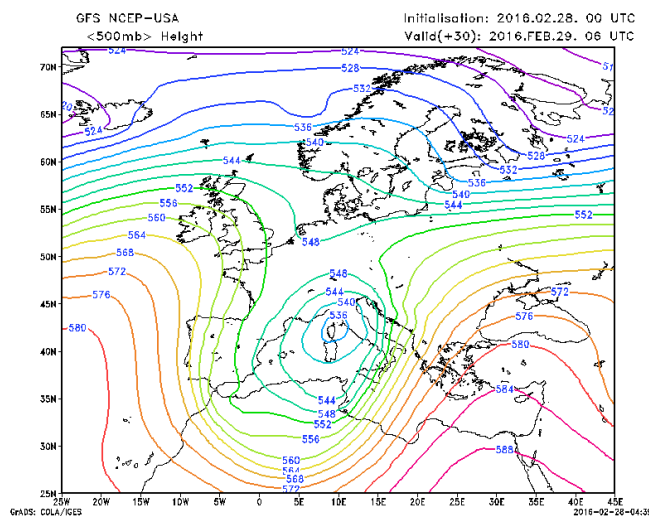
Produkti modela su (Slika 2.4.):

- 3-dimenzionalna koncentracija aerosola (u $\mu\text{g}/\text{m}^3$);
- 2-dimenzionalna masa aerosola u vertikalnom stubu vazduha po jedinici površine (Dust Load – DL) (u g/m^2);
- 2-dimenzionalna suva depozicija aerosola (u mg/m^2);
- 2-dimenzionalna mokra depozicija aerosola (u mg/m^2)

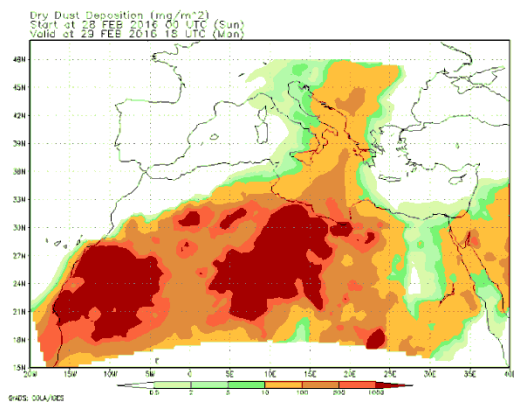
Ovi podaci se mogu prihvatiti kao dovoljno pouzdani, u nedostatku odgovarajućih sistematskih mjerenja.

U razradi primjene modela sačinjen je katalog karata slučajeva povećanog terete depozicije DL ($>0,05\text{g/m}^2$), iz kojih se može vidjeti da je tokom 2000.g. bilo 88 ovakvih slučajeva, najviše u maju (22), martu (15), aprilu (12) i julu (11).

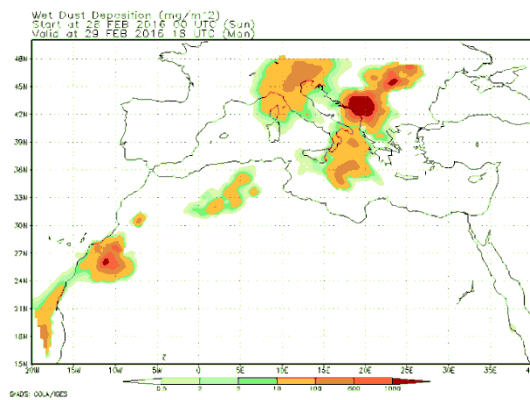
Model je detektovao izuzetno intenzivnu produkciju i transport pustinjskog aerosola 11.-14. aprila 2002.g., čije je porijeklo bilo u istočnoj (11.04.) i centralnoj Sahari (14.04.). Aktivnost je bila vrlo velika, naročito u periodu 13-15 april, kada je model simulirao vrijednost DL od 4.5g/m^2 . Modelom prognozirana maksimalna prizemna koncentracija (10m) aerosola za ovu epizodu je bila najveća 9.04. u Nikšiću i iznosila $7042\mu\text{g/m}^3$, dok je prosječna mjesečna vrijednost za april bila oko 5 puta veća od EU norme za kvalitet vazduha (Direktiva 1999/30/EC). U prvoj polovini aprila, kada je epizoda bila najintenzivnija, apsolutni maksimum DL, simuliran za Herceg Novi, je iznosio čak $5,7\text{g/m}^2$.



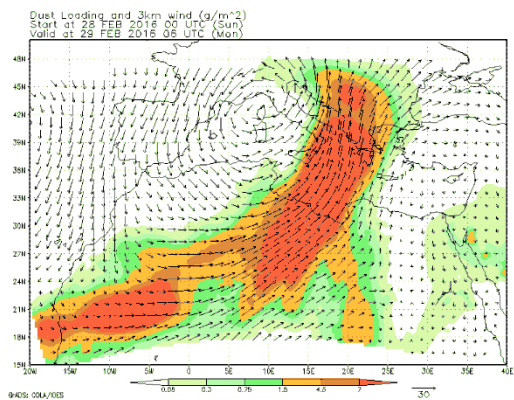
Slika 2.3. Meteo-karakteristike depresije od 29.02.2016.



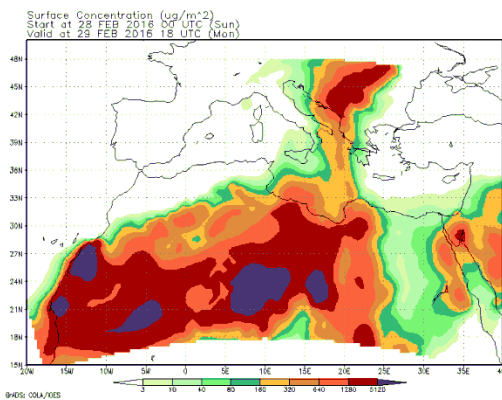
a)



b)



c)



d)

Slika 2.4. Produkti DREAM modela: a) suva depozicija; b) mokra depozicija; c) teret depozicije prašine; d) površinska koncentracija prašine (dogadjaj 29.02.2016.)



Slika 2.5. Agregacije istaložene pustinjske prašine – Podgorica 16.02.2016. (foto P.Đ.)



a) neposredno zaleđe (Carev laz 9.01.2010.) b) centralni-planinsko područje (Kolašin 7.01.2007.)

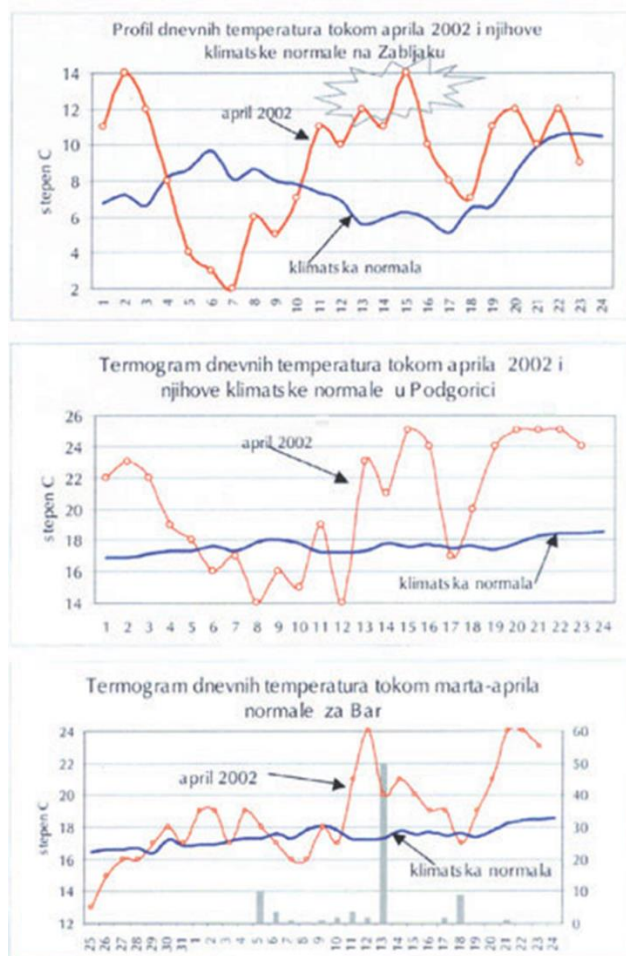
Slika 2.6.: Transport pustinjskog aerosola iznad područja Crne Gore (foto P.Đ.)

Pojava mokre depozicije Saharskog aerosola je detaljnije ispitivana u periodu 8.-14.04.2002.g., na osnovu mjernih podataka u realnom vremenu. Analizom su obuhvaćene obje aprilske epizode velikog intenziteta [64]. Meteorološki uslovi, koji su pratili ovu pojavu, analizirani su na osnovu prizemnih i 850mb sinoptičkih karata, kao i klimatoloških podataka na meteorološkoj stanici Podgorica u tri klimatološka termina: 7.00h, 14.00h i 21.00h.

Meteorološki parametri bili su karakteristični za ovu pojavu: smanjena vidljivost (Slika 2.6.), pad pritiska, rast temperature (oko 7°C veća od klimatske normale za isti period) (Slika 2.7.), oblačnosti i relativne vlažnosti (do 100%). Brzina lokalnog prizemnog vjetara SW pravca, rasla je do umjerene, ukazujući na relativno brzi dolazak fronta. Poslije prelaska ovog frontalnog talasa i pauze 10-11.04. (vjetar N smjerova, male brzine), formirala se nova depresija iznad Zapadnog Sredozemlja, čija je manifestacija iznad ispitivanog regiona bila znatno intenzivnija, nego u prvoj epizodi. Druga epizoda je bila karakteristična po izuzetno velikoj količini padavina, skoro na čitavoj teritoriji Crne Gore. Ekstremne padavine su izmjerene na MS Cetinje, 202 l/m² za 24h, odnosno ukupno u obje epizode, 302,4l/m², a na ostalim stanicama preko 50l/m², osim u Pljevljima 8.9l/m². Padavine su bile prljavo-žute boje i alkalne reakcije. Srednje pH-vrijednosti za posmatrani period su bile iznad 7, tj. veće za oko 0.5 pH jedinica od prosjeka za prethodnu godinu.

Jedino su na širem području Podgorice (Podgorica, Golubovci) srednje pH vrednosti bile ispod 7.

U okviru hemijske analize padavina, mjereno je sadržaj ukupnog gvožđa (VIS spektrofometrija na 510nm), čiji je sadržaj u Saharskoj prašini znatno veći, od onog u evropskim zemljištima. Mineraloškom analizom prašine, deponovane na našim prostorima, utvrđen je sadržaj gvožđa 11,2-14,4%, dok je u površinskom zemljištu Crne Gore njegov udio 3-5% [48; 209]. Stoga je predloženo da se faktor obogaćenja računa prema Fe [19]. U prvoj epizodi, 9.-10.04., najveći sadržaj gvožđa je izmjereno u Bijelom Polju (2.15 mg/l). U pauzi između dva fronta, sadržaj gvožđa u maloj količini padavina je bio srazmjerno veći, nego u prethodnoj epizodi, što je posljedica već obogaćenog prisustva aerosola u lokalnoj atmosferi i male količine rastvarača.



Slika 2.7. Meteorološki parametri tokom epizode transporta pustinjskog aerosola na područje Crne Gore (iz baze podataka ZHMS, pripremio B.Micev)

U drugoj epizodi 12.-14.04. ekstremne količine gvožđa su izmjerene u danima sa manjom količinom kiše: U Podgorici 4.79 mg/l, na Cetinju 4.32 mg/l, u Golubovcima 4.27 mg/l, Žabljaku 4.10 mg/l, zatim Herceg Novom, Bijelom Polju, Kotoru iznad 3 mg/l, itd. Najmanje gvožđa u padavinama je bilo na području Pljevalja.

Tabela 2.2. Prostorna i vremenska raspodjela sadržaja istaloženog gvožđa u aprilu 2002.

Datum Stanica		8/9	9/10	10/11	11/12	12/13	13/14	14/15
Žabljak	h (mm)	1.2		16.0	2.8	34.2	32.0	10.3
	C (mg/l)	2.81		0.160	0.06	0.145	4.1	3.71
Pljevlja	h (mm)	1.9		1.2		5.8		
	C (mg/l)	1.270		0.125		0.000		
B.Polje	h (mm)		2.4	3.2		26.8	4.6	
	C (mg/l)		2.150				3.98	
Berane	h (mm)	3.0	2.0	1.0		24.0	1.6	
	C (mg/l)		0.57				1.60	
Kolašin	h (mm)		9.4		9.2	68.1	29.6	
	C (mg/l)		0.11		0.05	0.12	0.50	
Nikšić	h (mm)				4.6	79.6	13.5	
	C (mg/l)				1.145	0.695	0.275	
Cetinje	h (mm)	3.0	16.8	47.0	8.2	202.1	25.3	
	C (mg/l)		0.200		1.17	2.00	4.32	
Podgorica	h (mm)		5.0	8.1	3.4	53.4	3.6	
	C (mg/l)		1.55	0.49	0.75	0.76	4.79	
Golubovci	h (mm)		4.0	9.0	4.6	55.0	1.8	
	C (mg/l)		1.15	0.25	1.81	0.37	4.27	
H.Novi	h (mm)	7.1	17.6	24.0	4.1	42.2	9.9	
	C (mg/l)		0.35			0.61	3.98	
Kotor	h (mm)	2.4	7.8	13.8	3.0	29.8	7.8	
	C (mg/l)		0.30			0.04	3.59	
Bar	h (mm)			3.8	49.9	2.1		
	C (mg/l)		1.10			0.25		
Ulcinj	h (mm)	1.1	4.1	1.3	1.4	46.0		
	C (mg/l)		0.50			0.21		

Izračunata je ukupna količina istaloženog gvožđa u ekstremnim danima i u ukupnom periodu, obračunato po danu. Dana 12/13.04. ukupna količina istaloženog gvožđa je na Cetinju iznosila 404.2mg/m²/dan. Drugog dana, 13/14.04., najveća količina gvožđa istaložena je na području Žabljaka, 131.2mg/m²/dan, zatim Herceg Novog 39.4mg/m²/dan.

U periodu 8.-14.04. ukupna količina istaloženog gvožđa po danu (u svim uzorcima kiše nije mjeren sadržaj gvožđa) je bila najveća na Cetinju 485.2mg/m²/dan za četiri dana,

zatim na Žabljaku 176.7 mg/m²/dan za šest dana, u Podgorici 122.6mg/m²/dan za pet dana itd. Najmanja depozicija gvožđa je bila u Pljevljima.

Uticaj ove depozicije (preko istaloženog gvožđa) na površinske vode rijeke Morače i Cijevne uzvodno od većih naselja, kao i vode Skadarskog jezera na lokalitetu Vranjina, provjeren mjerenjem sprovedenim 17.04., nije utvrđen. S druge strane, depozicija gvožđa na površinskim djelovima vegetacije je bila izražena na području Podgorice.

Tabela 2.3. Ukupna količina istaloženog gvožđa

Stanica	Broj dana (N)	MD Fe mg/m ² /N
Žabljak	6	176.7
Pljevlja	3	4.5
B.Polje	2	21.4
Berane	2	3.9
Kolašin	4	22.7
Nikšić	3	68.9
Cetinje	4	485.2
Podgorica	5	122.6
Golubovci	5	116.8
H.Novi	3	100.0
Kotor	3	59.5
Bar	1	1.1
Ulcinj	2	17.8

Gruba procjena depozicije Fe, bazirana na podacima depozicije PM, koju je dao DREAM model, kao i prosječnog procentualnog udjela Fe u Saharskoj prašini [209], u poređenju sa maksimalnom depozicijom Fe (slučaj Cetinja), ukazuje na veće vrijednosti depozicije simulirane modelom, u opsegu 0,6-1,5 puta.

2.3.6. Hemijski sastav padavina na području receptora

Za lokaciju Herceg Novi karakteristična je mediteranska klima sa relativnom biomasom, česti šumski požari i prisustvo morskog aerosola u vazduhu.

2.3.6.1. Istorijski podaci hemizma padavina na području receptora

Najraniji podaci o hemijskom sastavu padavina na području receptora prikazani su u Tabeli 2.4. Padavinski rastvori su bili pretežno slabo alkalni, sa umjerenom alkalnošću u martu 1982. Vrijednosti koncentracija mjerenih makrojona ne omogućuju relevantne zaključke o njihovoj uzajamnoj vezi. Jedino se može reći da postoji izvjesna veza natrijuma, hlora, pa i sulfata, kao doprinosna morske soli, što je očekivano, s obzirom na to da je lokacija mjernog mjesta pod neposrednim uticajem morskog spreja u periodu transporta vazdušnih masa sa juga.

Tabela 2.4. Hemizam padavina za period Novembar 1981-april 1982 za H. Novi

Mjesec	pH	Ep	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻
Nov 1981	6,40	17	-	-	6,80	0,78	-	-	-
Dec 1981	8,52	83	-	-	4,92	0,75	-	-	-
Jan 1982	7,82	110	16,00	2,99	2,81	0,85	7,50	12,87	51,85
Feb 1982	6,55	102	2,87	4,29	2,05	1,12	7,20	4,23	6,10
Mar 1982	8,99	29	5,60	10,11	3,38	0,42	8,80	17,16	48,80
Apr 1982	7,39	110	28,87	1,94	7,25	0,54	14,00	30,34	67,10

2.3.6.2. Karakteristike hemizma padavina u periodu 1998-2008

Sadržaj ekvivalentnih iznosa glavnih jona prema godinama, dat je u Tabeli 2.5.

Tabela 2.5. Srednje godišnje koncentracije jona u padavina po godinama, na stanici Herceg Novi

A _{sr}	H ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺
	μeq/l	μeq/l	μeq/l	μeq/l	μeq/l	μeq/l	μeq/l	μeq/l	μeq/l	μeq/l
1998	8.83	132.87	140.65	121.14	6.55	225.68	22.37	151.55	164.06	100.07
1999	1.54	120.52	204.53	128.17	8.19	171.41	34.38	166.85	178.32	104.21
2000	0.72	135.87	126.81	136.94	8.72	337.50	92.79	154.18	212.59	63.26
2001	0.31	237.03	97.08	167.38	11.40	236.13	95.37	236.76	141.58	38.96
2002	0.41	253.64	60.34	136.63	12.26	186.55	95.03	279.63	143.24	33.65
2003	0.27	233.65	79.19	157.92	7.36	235.92	62.18	243.34	147.65	58.43
2004	0.28	150.06	118.07	156.60	15.00	119.09	76.85	233.89	111.81	63.64
2005	69.21	155.04	115.73	197.31	22.12	200.88	54.01	205.70	125.84	55.33
2006	0.47	129.48	208.37	117.49	19.39	194.16	72.52	286.88	243.46	15.04
2007	3.49	221.81	241.41	250.63	29.68	326.18	70.25	283.40	147.24	62.47
2008	0.58	163.72	65.14	158.79	56.93	197.55	74.37	195.01	124.78	48.10

Vrijednosti pH su varirale između umjerene kisjelosti (niske vrijednosti pH), vrlo slabe kisjelosti (srednje vrijednosti) i slabe alkalnosti (visoke vrijednosti). Ekstremne vrijednosti pH su bile u rangu umjerene alkalnosti ($pH_{\max} = 9,76$) i relativno jake kisjelosti ($pH_{\min} = 3.11$). Mineralizacija je bila povećana, naročito visoke vrijednosti, ukazujući na visok jonski sadržaj padavina.

U masenim težinama, najviše je bilo anjona: sulfata (7,69mg/l), hlorida (7,75mg/l) i nitrata (4,29mg/l), dok je sadržaj natrijuma i kalcijuma bio isti, 3,51mg/l (Tabela 2.7.). Amonijuma ima više od kalijuma, a manje od magnezijuma.

U ekvivalentnim težinama, morske komponente, ili bar morski udio u njihovom sadržaju, bile su najveće: hloridi (216,93 μ eq/l) i sulfati (160,16 μ eq/l) od anjona, kalcijum (173,52 μ eq/l) i natrijum (152,54 μ eq/l), od katjona. Ovdje se jasnije vidi pojava zajedničkog transporta terigenih (kalcijum i sulfati) i morskih komponenti (natrijum i hloridi). Sadržaj amonijuma i kalijuma je najmanji u obije varijante koncentracija.

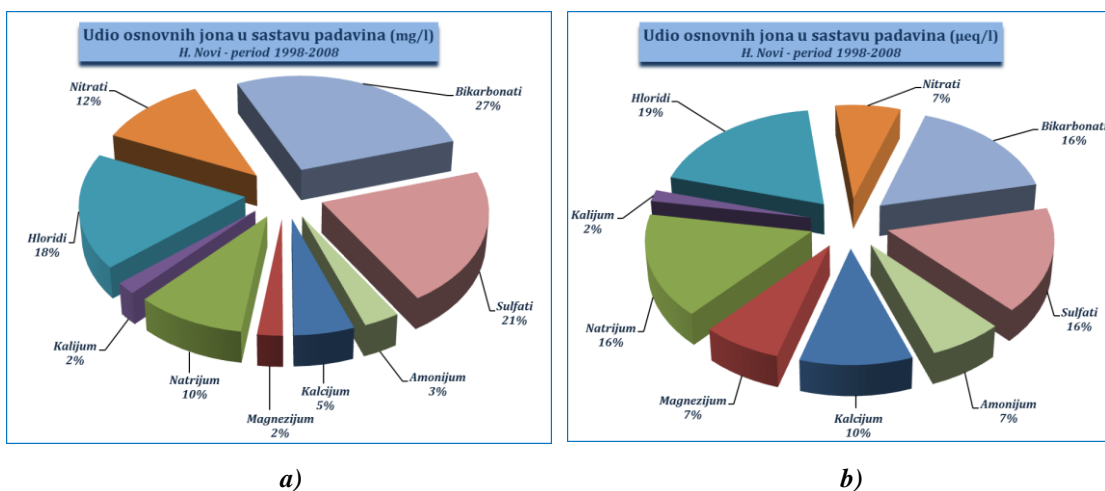
U padavinama manje mineralizacije, srazmjerno je veće prisustvo natrijuma i hlorida, a u padavinama veće mineralizacije, ima više kalcijuma i sulfata. Ovakvi odnosi mogu se objasniti da su niskomineralizovane padavine vezane za slabe padavine, koje većinom dolaze iz sjevernih pravaca, i pratećeg efekta spiranja lokalnog vazduha, obogaćenog morskom soli, odnosno natriju-hloridom (Slika 3.3 i Tabela 3.12.). U obilnim padavinama iz južnih smjerova dominantni su procesi washout, uz povećano prisustvo terigenih i vulkanskih jona. Za pouzdanu ocjenu nedostaju podaci za odgovarajuće vazdušne mase.

Prethodni podaci ukazuju na razliku hemijske kompozicije padavina u Primorju i u zaleđu, gdje su katjoni dominirali, a među njima kalcijum. Sastav padavina u Primorju reflektuje uticaj regionalnog transporta, gdje preovladava marinski doprinos. Prelaskom na kopno i usputnim taloženjem, one „trpe“ izvjesnu modifikaciju pod uticajem lokalnog doprinosa, što se vidi upoređenjem udjela jona u padavinama na području Herceg Novog i Podgorice, izraženim u masenim težinama.

Udio osnovnih jona u padavinama u ukupnom periodu 1998.-2008.g. dat je na Slici 2.8.

Analiza je izvršena na podacima, dobijenim u ZHMS i izraženim na dvojadi način: kao masene i ekvivalentne težine. Izraženo u masenoj težini, najveći udio imali su anjoni, redoslijedom bikarbonati, sulfati, hloridi i nitrati. Natrijum je imao dvostruko veći udio od

kalcijuma, a amonijum je bio veći od magnezijuma i kalijuma. U ekvivalentnim iznosima raspored je drugačiji. Hloridi su imali najveći udio u ukupnom sastavu padavina, a zatim slijede sulfati, bikarbonati i natrijum, sa istim udjelom. Kalcijum je bio veći od međusobno jednakih udjela amonijuma, magnezijuma i nitrata.



Slika 2.8.: Udio jona u sastavu padavina: a) koncentracije u mg/l; b) koncentracije u meq/l

Prema prosječnom učešću, redosljed jona u ukupnom periodu dat je na sljedećim listama:

-masene težine $SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^- > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > NH_4^+ > K^+$

-ekvivalentne težine $Cl^- > Ca^{2+} > Na^+ > SO_4^{2-} > Mg^{2+} > NO_3^- > NH_4^+ > K^+$

Udio pojedinih jona je bio relativno varijabilan tokom ovog perioda. Najveći udio najčešće su imali hloridi, a najmanji kalijum. Udio sulfata je veći od nitrata, u 2006.g. apsolutno maksimalni, a manji od hlorida, sem u 2006.g. i 1999.g. Od katjona, najveći udio je imao kalcijum (u 2001-2002 apsolutno najveći), pa onda natrijum. Međutim, udio natrijuma je često bio relativno vrlo nizak, kao 1998-1999, 2002.g. i 2006.g. S druge strane, povremeno je evidentiran izuzetno veliki sadržaj magnezijuma: u 1999.g. njegov sadržaj je bio apsolutno najveći, a povećan je u 1998.g., 2006.g., 2004.g. i 2007.g. Udio magnezijuma je bio relativno vrlo nizak u 2002.g. i 2008.g.

U apsolutnom iznosu, hlorida je bilo najviše u 2000.g. (337.50 μ eq/l) i 2007.g. (326.18 μ eq/l), sulfat u 2006.g. (243.46 μ eq/l), nitrata u 2000-2001 (92.37-95.37 μ eq/l), natrijuma u 2007.g. (250.63 μ eq/l), kalcijuma u 2002.g. (253.64 μ eq/l), magnezijuma u 2007.g. (241.41 μ eq/l), amonijuma u 1999.g. (104.21 μ eq/l) i kalijuma u 2008.g. (56.93 μ eq/l).

Redosljed ekvivalentnih udjela jona prema godinama, dat je niže.

1998	$Cl^- > SO_4^{2-} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Na^+ > NH_4^+ > NO_3^- > K^+$
1999	$Mg^{2+} > SO_4^{2-} > Cl^- > Na^+ > Ca^{2+} > NH_4^+ > NO_3^- > K^+$
2000	$Cl^- > SO_4^{2-} > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > NO_3^- > NH_4^+ > K^+$
2001	$Ca^{2+} > Cl^- > Na^+ > SO_4^{2-} > Mg^{2+} > NO_3^- > NH_4^+ > K^+$
2002	$Ca^{2+} > Cl^- > SO_4^{2-} > Na^+ > NO_3^- > Mg^{2+} > NH_4^+ > K^+$
2003	$Cl^- > Ca^{2+} > Na^+ > SO_4^{2-} > Mg^{2+} > NO_3^- > NH_4^+ > K^+$
2004	$Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Cl^- > SO_4^{2-} > NO_3^- > NH_4^+ > K^+$
2005	$Cl^- > Na^+ > Ca^{2+} > SO_4^{2-} > Mg^{2+} > NH_4^+ > NO_3^- > K^+$
2006	$SO_4^{2-} > Mg^{2+} > Cl^- > Ca^{2+} > Na^+ > NO_3^- > NH_4^+ > K^+$
2007	$Cl^- > Na^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} > SO_4^{2-} > NO_3^- > NH_4^+ > K^+$
2008	$Cl^- > Ca^{2+} > Na^+ > SO_4^{2-} > NO_3^- > Mg^{2+} > K^+ > NH_4^+$

Kompozicija padavina je svakako zavisila od njihovog udjela iz pojedinih pravaca, što ne možemo ovdje pouzdano utvrditi, zbog izostanka podataka o odgovarajućim pravcima vazdušnih masa. Generalno se može reći da su dominirale padavine iz pravaca SW i S, s obzirom na količinu padavina i udio karakterističnih jona (Cl^- , Ca^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+}). S druge strane, udio padavina iz kontinentalnih pravaca je bio relativno mali, na osnovu količine padavina i udjela NH_4^+ , NO_3^- i K^+ .

2.3.6.2.1. Statistička analiza podataka u periodu 1998-2008

Mjere centralne tendencije za količinu padavina po godinama i u ukupnom periodu, dati su u Tabeli 2.6.

Prosječna godišnja količina padavina u periodu 1998.-2008.g. bila je relativno ujednačena 13,70-21,28mm/dan. Međutim, realni režim padavina bio je vrlo varijabilan, na šta jasno ukazuju razlike aritmetičke i geometrijske sredine, vrijednosti percentila C95, C50, C5, kao i minimuma i maksimuma, u pojedinim godinama i u toku godine. U tom smislu, po ekstremno visokim dnevnim količinama padavina preko 100mm/dan ističu se 1998., 2008., 2010., 2005., 2004., 2000., a naročito 2006.g., sa čak 319mm taloga za 24h.

Tabela 2.6. Pregled statističkih podataka visine padavina (u mm za 24h) na području eceptora

God	1998	1999	2000	2010	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	1998-2008
Asr	18,80	13,70	17,88	15,16	16,58	17,68	19,02	16,62	21,28	16,84	16,87	17,37
Gsr	9,26	7,63	7,65	7,63	8,38	8,27	10,10	8,73	8,94	8,47	7,41	8,38
MED	9,60	9,30	7,80	8,80	8,70	11,50	10,70	10,60	10,20	10,60	7,85	9,30
C95	62,02	41,45	72,74	52,93	66,08	64,27	66,72	51,16	81,20	56,40	66,67	61,74
C50	9,60	9,30	7,80	8,80	8,70	8,90	10,70	10,60	10,20	10,60	7,85	9,30
C5	0,99	1,10	0,80	1,00	0,90	0,66	1,22	0,80	0,90	0,80	0,80	0,90
σ	25,52	14,32	22,71	18,40	19,49	21,06	20,47	19,90	37,60	17,56	27,87	23,40
Max	182,6	87,50	101,10	120,30	97,30	105,80	101,30	117,00	319,00	72,20	185,40	319,00
Min	0,50	0,80	0,30	0,40	0,70	0,40	0,50	0,70	0,60	0,60	0,50	0,30

Tabela 2.7. Statistički parametri za količinu i jonski sastav padavina u periodu 1998-2008, na stanici Herceg Novi

1998-2008	pH	El. prov.	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺
	25°C	25°C	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Asr	6,70	74	3,51	1,63	3,51	0,67	7,75	4,29	13,49	7,69	1,20
G	6,67	54	2,66	0,91	2,78	0,42	5,63	2,50	10,53	4,79	0,74
C95	7,60	195	10,09	4,24	9,57	1,73	20,32	14,64	33,86	21,00	3,88
C50	6,73	52	2,48	1,03	2,64	0,32	5,43	2,35	9,76	5,00	0,77
C5	5,59	16	0,96	0,09	1,02	0,18	1,71	0,44	4,27	0,90	0,12
σ	32,33	85	44,39	46,49	33,11	33,19	37,59	34,19	40,65	35,45	33,75
Max	9,76	1200	28,10	39,95	40,94	45,50	153,92	84,87	120,84	260,40	11,88
Min	3,11	1	0,12	0,01	0,21	0,03	0,18	0,02	1,00	0,20	0,01

U Tabelama 2.7. i 2.8. date su vrijednosti osnovnih statističkih pokazatelja hemizma padavina u periodu 1998-2008, za slučajeve kada su koncentracije jona izražene u masenim i ekvivalentnim težinama.

Svi nizovi podataka pokazuju veliku, do vrlo veliku varijaciju. Najveću varijaciju ima kalijum, a najmanju, elektroprovodljivost. Razlika aritmetičke sredine i ostalih parametara za mjeru prosječnih vrijednosti (G i C50), ukazuje na tip raspodjele (pomjerenost udesno), kod svih parametara. Takođe, evidentna je vrlo velika razlika mjerodavnih visokih i niskih vrijednosti, C95 i C5, i ekstremnih vrijednosti.

Tabela 2.8. Statistički parametri za glavne jone u padavinama u periodu 1998-2008, na stanici Herceg Novi

1998-2008	H^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Cl^-	NO_3^-	HCO_3^-	SO_4^{2-}	NH_4^+
	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$
Asr	1,56	173,52	133,03	152,54	17,05	216,93	69,23	219,61	160,16	66,72
G	0,20	130,91	74,86	121,00	10,70	156,35	40,25	169,85	99,68	40,92
C95	2,54	497,30	346,52	416,01	44,11	562,93	236,08	553,52	437,43	215,16
C50	0,18	123,75	82,67	114,62	8,31	152,05	37,91	159,97	104,15	42,97
C5	0,02	47,90	7,40	43,94	4,67	42,32	7,13	69,99	18,75	6,65
σ	32,54	44,13	46,08	33,07	33,14	36,30	33,80	38,92	33,55	33,74
Max	770,11	1402,19	3286,29	1780,89	1163,44	4342,08	1368,95	1980,57	5424,13	658,63
Min	0,00	5,99	0,82	9,14	0,77	5,08	0,32	16,39	4,17	0,55

Osim što je varijacija podataka ekvivalentnih težina jona mnogo manja od one u masenoj težini, i u ovom načinu izražavanja koncentracija važe već navedene konstatacije.

Prema navedenim vrijednostima statističkih pokazatelja, ova dva parametra imaju centralnu (pH), ili kvazi-centralnu raspodjelu (Ep).

2.3.6.3. Kisjelost padavina na području receptora u periodu 1998-2008

Detaljnija analiza godišnjih promjena pH vrijednosti data je u Tabeli 2.9. Srednje godišnje vrijednosti su bile relativno ujednačene (vrijednosti Asr, G, C50 i dr.) i u rangu vrlo slabe kisjelosti, iznad 6,47-6,89. Visoke vrijednosti pH, reprezentovane preko C95, bile su vrlo slabo bazne reakcije, a u 2007.g. umjereno bazne. S druge strane, niske

vrijednosti pH, predstavljene percentilom C5, bile su ispod 6 pH jedinica, sem u 2003.g. Najviši stepen kisjelosti su imale padavine u 2007.g. i 1998-1999, a alkalnosti, u 2003.g., kada ni minimalni pH nije pripadao kisjelim kišama. Kisjelost kiše je bila pretežno slaba, samo ponekad umjerena (2007-2008, 2005, 1998-2000). Apsolutni minimum pH=3,11 je izmjeren 1998.g.

Tabela 2.9. Pregled godišnjih statističkih podataka pH vrijednosti u padavinama na području receptora

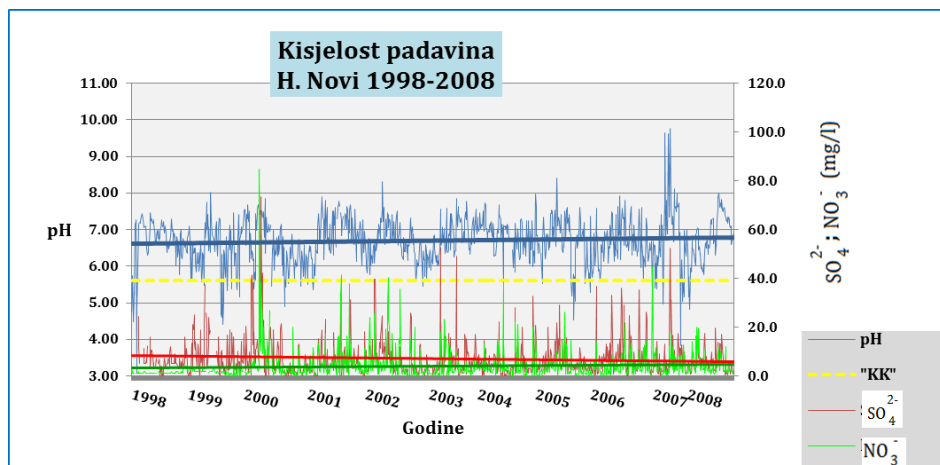
God	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	1998-2008
<i>Asr</i>	6,69	6,47	6,59	6,89	6,64	6,80	6,84	6,67	6,63	6,82	6,77	6,70
<i>Gsr</i>	6,64	6,44	6,55	6,87	6,62	6,78	6,82	6,63	6,61	6,73	6,74	6,67
<i>C95</i>	7,29	7,41	7,57	7,72	7,44	7,58	7,47	7,60	7,60	9,55	7,74	7,60
<i>C50</i>	6,81	6,50	6,52	6,91	6,64	6,70	6,95	6,76	6,59	6,83	6,71	6,73
<i>C5</i>	5,19	5,17	5,49	5,84	5,80	6,04	5,99	5,27	5,76	5,05	5,78	5,59
σ	0,67	0,65	0,64	0,55	0,49	0,48	0,45	0,69	0,54	1,09	0,63	0,64
<i>Max</i>	7,46	8,01	7,84	7,91	8,31	7,86	7,73	8,41	7,92	9,76	8,00	9,76
<i>Min</i>	3,11	4,42	4,89	5,35	5,44	5,88	5,35	4,54	5,32	3,83	4,83	3,11

Analiza sugerije da morski uticaj favorizuje baznu reakciju padavinskog rastvora, dok je kisjelost posljedica uticaja antropogne emisije iz razvijenih djelova Evrope [213].

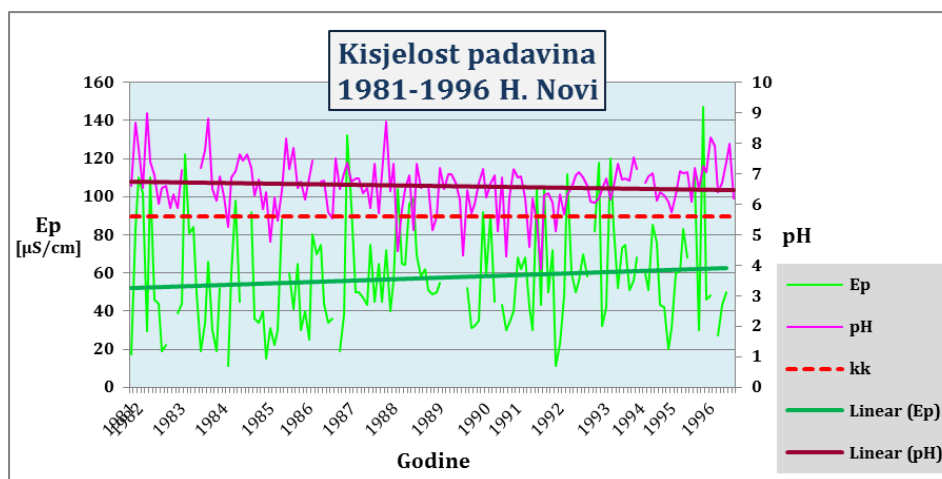
U izvjesnoj mjeri potvrda dominirajućeg doprinosa morske soli vidi se u rezultatima u Tabeli 2.10. Od ukupno 1088 slučajeva padavina, svega 53 je imalo karakteristike „kisjele“ kiše.), ili manje od 5% slučajeva. U pregledu po godinama, kisjele kiše su bile zastupljene sa 1-11%, s tim što u 2003.g. kisjele kiše nijesu evidentirane. Minimalna kisjelost je bila u granicama 3.11-5.44. Srednja minimalna vrijednost u periodu 1998.-2008.g. iznosila je 4,28. Može se reći da je pojava kisjelih kiša relativno rijetka, tada kada doprinos regionalnih antropogenih izvora nadvladava u dovoljnoj mjeri neutralizatorsko dejstvo baznih komponenti, porijeklom pretežno od prirodnih izvora.

Tabela 2.10. Pojava „kisjelih“ kiša na mjernoj stanici Herceg Novi u periodu 1998-2008

godine	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	1998-2008
Broj padavina	98	98	111	101	111	85	101	96	109	96	82	1088
broj kisjelih kiša	6	11	6	2	1	0	1	11	3	10	2	53
% kisjelih kiša	6	11	5	2	1	0	1	11	3	10	2	5
Minimalni pH	3,11	4,42	4,89	5,35	5,44	0	5,35	4,54	5,32	3,83	4,83	4,28



Slika 2.9. Promjena parametara kisjelosti padavina u periodu 1998-2008 (Herceg Novi)



Slika 2.10. Promjena parametara kisjelosti padavina u periodu 1981-1996 (Herceg Novi)

Grafički prikaz parametara kisjelosti na Slici 2.9. pokazuje da je pojava veće kisjelosti padavina u regionu receptora, u datom periodu, uglavnom sporadična pojava. Linearni trend vrijednosti pH i nitrata je slabo rastući, a sulfata, slabo opadajući. U prethodnom 15-godišnjem periodu (Slika 2.10.), takođe su padavine bile pretežno alkalne, mada pH vrijednosti pokazuju slabo opadajući trend.

Koeficijenti linearne korelacije parametara kisjelosti padavina dati su u Tabeli 2.11. Uporedni podaci za korelaciju parametara kisjelosti padavina u ranijem mjernom periodu prikazani su u Tabeli 2.12.

Utvrđena je korelacija pH i sulfata, kao glavnog nosioca kisjelosti u padavinama, u većini perioda. Veličina korelacije nije suviše velika, maksimalna vrijednost $r=0,58$ je bila u 2006.g., što je uobičajeno za kompleksni hemizam padavina. Izvjesna protivurečnost sa trendovima pH i sulfata na Slici 2.7. ukazuje na varijaciju podataka iz godine u godinu, koja je markirana prosječnim vrijednostima za ukupni period.

Tabela 2.11. Korelacija parametara kisjelosti i visine (P) padavina u periodu 1998-2008

r	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	1998-2008
<i>pH-P</i>	-0,06	-0,18	-0,37	-0,36	-0,30	-0,26	-0,24	-0,24	-0,23	-0,07	-0,09	-0,19
<i>pH-SO₄²⁻</i>	-0,10	0,14	0,36	0,51	0,26	0,44	0,06	0,42	0,58	0,40	0,13	0,26
<i>pH-NO₃⁻</i>	-0,10	0,11	0,34	0,31	0,29	0,27	-0,05	0,29	0,14	0,02	0,10	0,18
<i>SO₄-NO₃⁻</i>	0,01	0,23	0,78	0,69	0,51	0,63	0,63	0,64	0,40	0,47	0,67	0,53
<i>P-SO₄²⁻</i>												-0,22
<i>P-NO₃⁻</i>												-0,22

Tabela 2.12. Korelacija parametara kisjelostipadavina na području receptora

1981-1996	r
<i>pH- SO₄²⁻</i>	0,19
<i>pH- NO₃⁻</i>	0,05
<i>SO₄²⁻- NO₃⁻</i>	0,00
<i>pH-Ep</i>	0,12

Korelacija pH i nitrata bila je mnogo manja. Korelacija je utvrđena samo u 2000.g. i 2001.g., a nešto niža u 2002.g., 2003.g. i 2005.g. Znatno jača korelacija je nađena za sulfate i nitrate: jaka korelacija je bila u 2000.g., 2001.g., 2003.-2005.g. i 2008.g. Umjerena korelacija je utvrđena u 2006.-2007.g., a slaba korelacija u 1999.g.

Rezultati korelacije pH, sulfata i nitrata mogu da ukažu na slično porijeklo jona, ali i na njihov različiti hemijski status u tečnoj fazi.

Korelacija para pH-P bila je negativna: umjerena u periodu 2000.-2002.g., a slaba u periodu 2003.-2006.g. Korelacija sulfata i nitrata sa visinom padavina u ukupnom periodu, bila je slaba i takođe negativna. U godinama veće uzajamne veze pH i količine padavina, uglavnom je utvrđen jači uticaj sulfata i nitrata na pH. Ovakva pojava je moguća posljedica

uticaja nekog regionalnog izvora, uz srazmjerni doprinos morske vode i vulkanske emisije (za sulfate), mada je pouzdanija ocjena onemogućena izostankom informacije o pravcu vazdušnih masa, za koje je ova pojava karakteristična.

Korelacija odgovarajućih parova za period 1981.-1996.g. još je slabija (Tabela 2.12.), što je posljedica dodatnih faktora, kao mjesečnog sakupljanja uzorka, veće vjerovatnoće kontaminacije uzoraka i sl. Svakako, i ovdje je utvrđena korelacija pH i sulfata, mada relativno niska, dok korelacija sulfata i nitrata nije nađena.

III NAŠI RADOVI

3.1. Opis zadatka

Predmet istraživanja ove disertacije su padavine u graničnoj oblasti kontinentalnog i morskog uticaja. Sakupljeno je 606 uzoraka padavina u periodu 1995-2000. U sakupljenim uzorcima padavina će se analizirati glavne jonske vrste prirodnog i antropogenog porijekla, koje se mogu prenositi kroz atmosferu na velike udaljenosti.

Predviđeno je da se istraživanje sprovodi na osnovu uzoraka padavina sakupljenih na definisan način, na mjernoj stanici u Herceg Novom. Predviđeno je da se primjenjuju sledeći složeni parametri: a) hemijska priroda padavina, b) biogehemijski faktor obogaćivanja pojedinih jonskih vrsta u padavinama, c) karakteristični kvantitativni odnosi pojedinih jona, d) glavne moguće trajektorije prenosa materija na osnovu meteoroloških uslova i, e) testiranje postojećih i razvoj novih matematičkih modela transporta polutanata u vazduhu.

Primjenom modela hemijskog bilansa masa na dobijene rezultate mjerenja glavnih jonskih vrsta u padavinama, potrebno je razdvojiti primarne i sekundarne uticaje prirodnih i antropogenih izvora emisija zagađujućih vrsta u njima. Pored diferencijacije različitih izvora emisija, potrebno je razdvojiti lokalne uticaje od onih iz udaljenih oblasti.

Osim osnovnog, dodatni zadatak disertacije je da se prikaže istorijska vertikalna problematika sadržaja, transporta, transmisije i depozicije padavina na području Crne Gore, posebno u oblasti Južnog Jadrana, na osnovu podataka postojeće baze podataka o hemizmu padavina ZHMS, i obrade ovih podataka. Upoređenje podataka rutinskog monitoringa šireg perioda mjerenja, sa podacima detaljnog ispitivanja padavina u periodu 1995-2000., je takođe tema disertacije. Orografija i regionalna pozicija nevelikog područja Crne Gore uslovljava značajno velike promjene fizičkih i hemijskih karakteristika prizemnog sloja atmosfere, kompleksnu sinergiju i komplementarnost emisije (prirodne i antropogene, lokalne i regionalne) zagađujućih materija, atmosferskih procesa transformacije, transporta i depozicije, na pozadini prelaza režima padavina, maritimnog na kontinentalni. Postavljeni

zadaci treba da daju doprinos upoznavanju ovih procesa i modela njihovog optimalnog praćenja, na primjeru mjerenja na jednoj mikrolokaciji, kao moguću reperkusiju na problematiku regionalnog značaja. Uopšte, očekuje se da će planirano istraživanje doprinijeti evaluaciji postojećih i razvoju novih modela za istraživanja u fizičko-hemijskim procesima atmosfere.

3.2. METODOLOGIJA RADA

Metodološki pristup istraživanja sadržaja tragova glavnih jonskih vrsta u padavinama, i identifikacije doprinosa različitih izvora emisije je dugoročno praćenje. Uzimanje uzoraka se sprovodi svakodnevno u danima sa padavinama. Uzorci reprezentuju 24-časovne usrednjene vrednosti. Karakterizacija jonskih vrsta sadržanih u padavinama je izvršena metodama: spektrofotometrijski, FAAS- i FAES-spektrometrije. Metodologija uzorkovanja i analize padavina je usklađena sa međunarodnim zahtjevima i standardima [73; 172; 205; 218] i detaljnije je opisana u odjeljcima, koji slijede.

3.2.1. Uzorkovanje padavina

Uzorci padavina su uzeti ručno. Sedimentator se sastoji od lijevka, boce i cijevi koja ih spaja, izrađenih od inertnog PE (Slika 3.1.). Na dnu lijevka, između boce i cijevi postoji mreža, radi sprečavanja eventualne grube kontaminacije uzoraka (lišće, grančice, insekti itd.). Uzorci padavina se sakupljaju u toku 24 sata, u meteorološkom terminu od 8.00h prethodnog, do 8.00h narednog dana. Period sakupljanja padavina je bio januar 1995 - decembar 2000. Uzorci su sakupljeni samo kada je u prethodnih 24h bilo padavina, visine preko 0.1mm. Površina lijevka je tokom 24h otvorena, tako da su uzorci stalno izloženi spoljašnjem vazduhu. Stoga uzorci sadrže i izvjestan procenat suve depozicije.



Slika 3.1: Oprema za „bulk“ uzorkovanje padavina na mjernoj stanici ZHMS (foto P.Đ.)

Površina sakupljačkog lijevka se nalazi na visini od 1.5m iznad tla [55; 133]. Prije upotrebe, svi plastični elementi sedimentatora se potapaju u vodu tokom 24h, zatim peru deterđentom i toplom vodom, radi mehaničkog uklanjanja grube prljavštine, i na kraju ispiraju dejonizovanom vodom, sve dok elektroprovodljivost vode poslije ispiranja, ne bude manja od $2\mu\text{S}/\text{cm}$ [55]. Uzorci se do analize duboko zamrzavaju, da bi se spriječila mikrobiološka aktivnost, ili moguća promjena hemijskog sastava.

3.2.2. Mjerenje sadržaja jona u padavinama

Metode mjerenja pojedinih jona date su u Tabeli 3.1.

Preciznost je izračunata tako da je standard od 1ppm mjeren odgovarajućom tehnikom za svaki jon, 9 puta uzastopno. Preciznost je izražena kao relativna nesigurnost, tj. količnik standardne devijacije ukupnih podataka i srednje vrijednosti, pomnožen sa 100. Statistički način prikazivanja nesigurnosti sugerisan je velikim brojem podataka. Limit detekcije, preciznost i tačnost metoda dati su u Tabeli 3.2.

Tabela 3.1. Metode analize sadržaja jona u padavinama

jon	Metoda/reagens	Tehnika
Hloridi – Cl ⁻	Živa tiocijanat-gvožđe	VIS
Sulfati – SO ₄ ²⁻	Thorin - sa barijum perhloratom	UV
Nitrati – NO ₃ ⁻	Griess-ova	VIS
Amonijum – NH ₄ ⁻	Indofenol plavo	VIS
Natrijum – Na ⁻	FAES	Emisiona spektroskopija
Kalijum – K ⁻	FAES	Emisiona spektroskopija
Kalcijum – Ca ²⁻	FAAS	Atomska apsorpcija
Magnezijum – Mg ²⁻	FAAS	Atomska apsorpcija

Tabela 3.2. Granica detekcije, preciznost i tačnost mjerenja rastvornih glavnih jona

Jon	Limit detekcije µeq/l	Preciznost %	Tačnost %
Hloridi – Cl ⁻	0.6	0.8	4.3
Sulfati – SO ₄ ²⁻	2.1	1.2	5.4
Nitrati – NO ₃ ⁻	1.6	1.2	4.2
Amonijum – NH ₄ ⁻	1.1	9.1	4.8
Natrijum – Na ⁻	2.2	4.7	2.0
Kalijum – K ⁻	0.1	1.9	0.8
Kalcijum – Ca ²⁻	5.0	12.4	6.6
Magnezijum – Mg ²⁻	0.2	4.5	2.7

Kontrola kvaliteta rezultata mjerenja je sprovedena direktnim upoređenjem sa laboratorijskim analitičkim postupkom. Utvrđeno je da laboratorijska nesigurnost nije značajno učestvovala u razlikama podataka uzorkovanja. Tokom istraživačkog perioda, laboratorija je učestvovala u međulaboratorijskoj kalibracionoj vježbi u okviru EMEP i WMO-GAW [49; 50] za mjerenje sadržaja glavnih jona (Na⁺, Mg²⁺, K⁺, Ca²⁺, NH₄⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻ i Cl⁻).

Ponderisana vrijednost (*VWM*) sadržaja mjerenih jonskih vrsta u padavinama na području jugoistočnog Jadrana je izračunata prema sljedećoj jednačini:

$$VWM (\mu eq/L) = \frac{\sum_{i=1}^{n=604} C_i P_i}{\sum_{i=1}^{n=604} P_i} \quad (3.1)$$

gdje je C_i koncentracija pojedine jonske vrste u µeq/l, a P_i odgovarajuća količina padavina u mm [220].

Mokra depozicija (WD) je računata po jednačini:

$$\mathbf{WD} = \mathbf{VWM} \times \mathbf{P} \quad (3.2)$$

gdje je VWM ponderisana vrijednost za svaku jonsku vrstu, a P srednja visina padavina u mjernom periodu [220].

3.2.3. Diferencijacija izvora

Osnovni problem je bio određivanje broja izvora, kao i njihov sastav i doprinos. Tehnika analize glavnih komponenti (Principal Component Analysis) je zasnovana na proračunu faktora, koji su izraženi preko sopstvenih vrijednosti, kao konstituenti sopstvenih vektora. Sopstveni vektori su korelisani sa specifičnom kombinacijom izvora emisija elemenata koje izazivaju [178]. U cilju diferenciranja doprinosa izvora emisija sadržaju glavnih jonskih vrsta u padavinama, korišćena je tehnika analize faktora (PCA), zasnovana na proračunu faktora [12; 117]. PCA je modelski faktor u kome su faktori zasnovani na sumiranju ukupne varijanse. PCA podrazumijeva linearnu kombinaciju varijabli, tako da je maksimum varijanse (σ^2) izdvojen iz varijabli, koje predstavljaju doprinos izvora. Matrica podataka se sastoji od mjerenja p hemijskih specija u n slučajeva. U ovoj aplikaciji je korišćena je matrica podataka za koncentraciju jona Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- i Cl^- . Glavna matrica podataka je podijeljena u 6 podsetova podataka, koje reprezentuju svaku kategoriju trajektorija. PCA je primijenjena za svaki podset podataka i standardizovana glavna komponenta je rotirana prema varimax, u cilju identifikovanja glavnih mogućih izvora u svakom regionu, razmatranom u okviru kategorija trajektorija. Multivarijantne tehnike su osjetljive za vrijednosti koje znatno odskaču od ostalih podataka. U analiziranoj matrici podataka nema ovakvih podataka, koji bi mogli proizvesti pogrešne rezultate. Set podataka je obrađen korišćenjem statističkog programa SPSS 11.5.

3.2.4. Određivanje pravca vazdušnih masa HYSPLIT modelom

U svrhu ispitivanja izvora vazdušnih masa korišćen je Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT) model [45; 46; 47]. Program omogućuje računsko utvrđivanje trajektorija vazdušnih masa iz jednog regiona u drugi [105; 155; 180]. Model (verzija 4.8) je dizajniran da podrži široki opseg simulacija, koje se odnose na regionalni ili daleki transport, disperziju i depoziciju zagađujućih materija u vazduhu.

Proračun trajektorija je postignut preko vremenske integracije pozicije jednog paketa u vazduhu, kao što je transportovana 3D vjetrom [45].

Korišćenjem modelske komponente CDC1 - globalna reanaliza meteoroloških podataka, izračunate su trajektorije vazdušnih masa koje dolaze do Herceg Novog, za 3 dana unazad, na 500, 1.000 i 1.500m, za dane sa padavinama iznad 0.5mm visine (jedna trajektorija za pojedinu pojavu kiše). Prethodne trajektorije (backward trajectories) su kalkulirane za vremenski period od 72 sata prije sakupljanja svakog uzorka, sa početnim vremenom od 00:00 (lokalno vrijeme). Ovaj vremenski period je izabran, jer je utvrđeno da period od 72 sati dozvoljava adekvatnu identifikaciju područja izvora padavina za većinu uzoraka. U svrhu utvrđivanja izvora vazdušnih masa i istorije slučajeva padavina uzorkovane za potrebe ove studije, modeliranje prethodne trajektorije vazdušnih masa je izvršeno za svaki od 606 uzoraka padavina [55]. Trajektorije su klasifikovane u 6 kategorija (589 slučajeva), na bazi pravca njihovog prilaza Herceg Novom (Sl. 3.2.), sa 17 nedefinisanih slučajeva.

Model vrši proračun vertikalnog miješanja i stabilnosti i prilagođavanje svih važnih mehanizama uklanjanja, kao gravitacionu sedimentaciju, suhu i mokru depoziciju i radioaktivni raspad. Gornja granica domena modela je bila 14 km. Vertikalno miješanje polutanata je simulirano da prati koeficijent zagrijavanja. Koeficijenti vertikalnog miješanja u graničnom sloju su izračunati prema [203] i [103]. Prema [18], miješanje kroz inverzioni sloj tokom konvektivnih uslova je izračunato na osnovu parametara površinskog fluksa i jačine inverzije.

Miješanje polutanata iznad graničnog sloja u ostatku atmosfere definisano je preko vertikalne difuzivnosti za toplotu korišćenjem teorije dužine miješanja.

3.3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.3.1. Meteorološki elementi

3.3.1.1. Analiza prethodnih trajektorija

Trajektorije vazdušnih masa u prethodna 72 časa, koje dolaze do izabrane lokacije za svaki dan uzorkovanja, izračunate su jednom dnevno u 00:00 časova po lokalnom vremenu i kategorisane u 7 grupa (Slika 3.2.), razmatranjem njihovih izvora i putanja. Razmatrani su sljedeći izvori vazdušnih masa: Sjeverna Evropa (NE), Istočna Evropa-Sjeveroistočna Evropa (EE-NEE); Istočno Sredozemlje-Jugoistočna Evropa (EM-SEE); Afrika-Centralno Sredozemlje (S); Zapadno Sredozemlje (WM); Zapadna Evropa-Centralna Evropa (WE-CE) i nedefinisani.

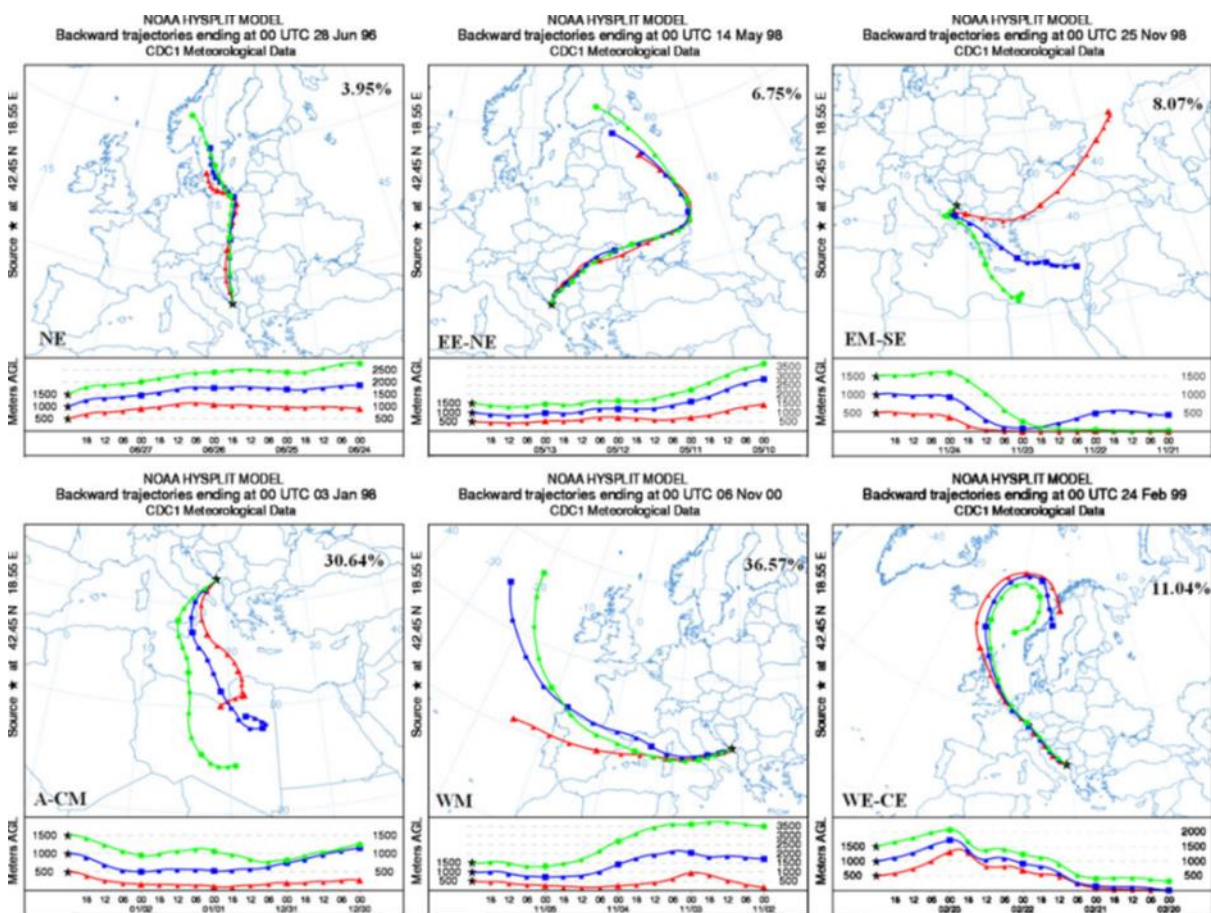
NE – kategorija kontinentalnih vazdušnih masa koje dolaze iz Sjeveroistočne Evrope. Ovo je kategorija hladnih vazdušnih masa, koje dolaze sa područja velikih geografskih širina, sa niskom relativnom vlažnošću i malom količinom kiše.

EE-NEE – kontinentalne vazdušne mase ove kategorije dolaze sa sjeveroistoka, prolazeći uglavnom preko kopna Istočne Evrope.

EM-SEE – kategorija vazdušnih masa koje potiču iz Istočnog Sredozemlja ili Jugoistočne Evrope, prelazeći preko Grčke i Jadranskog mora.

S (A-CM) - kategorija vazdušnih masa koje potiču iz Centralnog Sredozemlja ili Sjeverne Afrike. U ciklonskoj cirkulaciji, prašina se podiže iznad afričkog tla i pomjera preko Sredozemlja, ka području Jadrana, odnosno Herceg Novog.

WM – kategorija marinskih vazdušnih masa, koja potiče sa Atlantika, prolazeći preko Zapadnog Sredozemlja, Italije i Jadranskog mora. Ova kategorija ima najveću učestanost od svih posmatranih sedam kategorija, čineći 36.6% od svih razmatranih vazdušnih masa.



Slika 3.2. Klasifikacija prethodnih trajektorija za Herceg Novi korišćenjem HYSPLIT modela: NE (sjeverna Evropa), EE-NEE (istočna Evropa-sjeveroistočna Evropa), EM-SEE (istočno Sredozemlje-jugoistočna Evropa), S (A-CM - Afrika-Centralno Sredozemlje), WM (zapadno Sredozemlje) i WE-CE (zapadna Evropa-centralna Evropa) sa pridruženim frekvencijama (%) u gornjem desnom uglu

WE-CE – kontinentalne vazdušne mase ove kategorije dolaze sa sjeverozapada, prolazeći uglavnom preko kopna Zapadne ili Centralne Evrope.

Nedefinisani pravac - Sedmu kategoriju čine slučajevi nedefinisanih trajektorija. U procesu proračuna, dobijene su neke trajektorije na različitim visinama i iz različitih pravaca. Ako trajektorije sijeku više od jedne kategorije, one su okarakterisane kao nedefinisane. Slabi gradijent polja pritiska takođe pripada ovoj kategoriji. Ovakvih slučajeva je bilo 17.

3.3.1.2. Količina padavina iz definisanih pravaca vazdušnih masa

Mnogi autori ukazuju na prirodno povoljne uslove za razvijanje ciklona na prostoru Sredozemlja. Geografija regiona, zapravo visoka orografija uske obalne zone Sredozemnog mora i postojanje zatvorenih mora (kakvo je Jadransko), određuju relativno ograničena područja, pogodna za pojavu ciklogeneza [162; 202]. Tokom zime ovo je bitno duž jako barokliničke sjeverne obale: na zavjetrenoj strani Alpa, kada je gornja dolina blokirana planinskim lancem; iznad Egejskog i Crnog mora, kada gornja dolina prelazi preko relativno toplog vodenog basena. U proljeće, jačanje meridionalnog temperaturnog gradijenta duž sjevernoafričke obale favorizuje razvoj Saharskih depresija. One teže da se pojave na zavjetrenoj strani planinskog lanca Atlas, unutar regiona sa vrlo slabom statičkom stabilnošću.

Tabela 3.3. Čestina pojave određenog pravca vjetra u određenom intervalu brzine, za Herceg Novi

<i>pravac / klasni intervali (m/s)</i>	<i>0.1 - 0.5</i>	<i>0.5 - 1.0</i>	<i>1.0 - 3.0</i>	<i>3.0 - 5.0</i>	<i>5.0 - 10.0</i>	<i>≥ 10.0</i>	<i>ukupno</i>
<i>N</i>	1.3%	3.0%	2.7%	0.3%	0.1%	0.0%	7.3%
<i>NNE</i>	0.9%	3.1%	7.5%	1.1%	0.2%	0.0%	12.8%
<i>NE</i>	0.5%	1.6%	2.0%	0.4%	0.0%	0.0%	4.6%
<i>ENE</i>	0.4%	1.9%	5.5%	0.7%	0.1%	0.0%	8.7%
<i>E</i>	0.2%	0.6%	2.7%	1.2%	0.3%	0.0%	5.1%
<i>ESE</i>	0.3%	0.7%	3.6%	1.8%	0.2%	0.0%	6.6%
<i>SE</i>	0.2%	0.4%	1.2%	0.7%	0.1%	0.0%	2.5%
<i>SSE</i>	0.3%	0.7%	2.4%	0.9%	0.1%	0.0%	4.4%
<i>S</i>	0.3%	0.6%	1.1%	0.6%	0.1%	0.0%	2.8%
<i>SSW</i>	0.4%	1.1%	3.7%	2.7%	0.4%	0.0%	8.3%
<i>SW</i>	0.2%	0.4%	1.4%	0.8%	0.1%	0.0%	2.9%
<i>WSW</i>	0.4%	1.0%	2.7%	1.0%	0.1%	0.0%	5.2%
<i>W</i>	0.4%	0.8%	1.0%	0.5%	0.0%	0.0%	2.6%
<i>WNW</i>	1.2%	3.2%	2.1%	0.8%	0.2%	0.0%	7.5%
<i>NW</i>	0.7%	1.9%	0.7%	0.1%	0.0%	0.0%	3.4%
<i>NNW</i>	1.6%	4.2%	2.0%	0.1%	0.0%	0.0%	7.8%
<i>podsuma</i>	9.1%	25.2%	42.3%	13.7%	2.1%	0.0%	85.1%
<i>tišine</i>							7.0%
<i>podaci koji nedostaju</i>							8.0%
<i>ukupno podataka</i>							100.0%

Termalni forsing igra rastuću ulogu u genezi i održavanju Sredozemne depresije tokom proljeća i, naročito, tokom ljeta. [5; 129] takođe izučavaju pojavu ciklona u tri regiona sa povećanom ciklonskom aktivnošću: Đenovski zaliv (Zapadno Sredozemlje), Južna Italija (Centralno Sredozemlje) i Kipar. Oni su našli da je, za region Đenove, minimum ciklonskog pritiska smješten iznad zaliva, dok za ciklone koji se javljaju u Južnoj Italiji, minimum pritiska je prilično široko situiran, naročito tokom zime, pokrivajući široki region, uključujući i Jadransko more.

Za vazdušne mase iz sjevernih pravaca karakteristični su najveći maksimalni dnevni udari vjetra (Tabela 3.3.; Slika 2.2.).

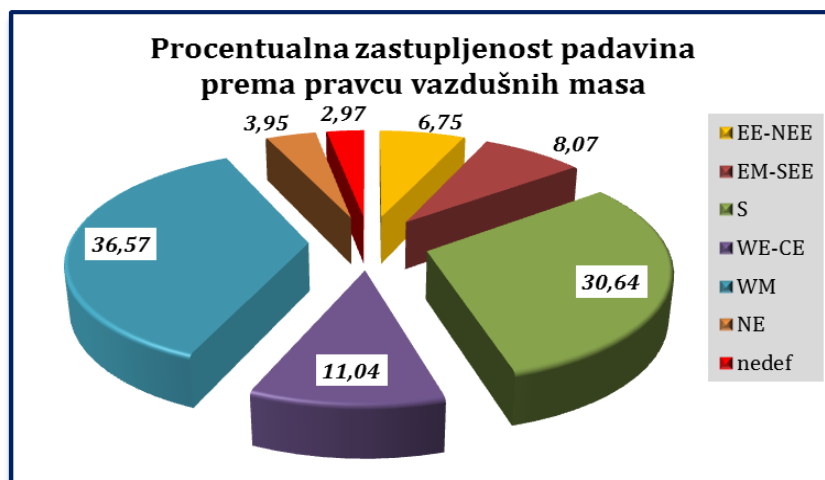
Padavine su najčešće osmotrene uz južne pravce vazdušnih masa (Tabela 3.4.). U ispitnom periodu 235 slučaja padavina je bilo iz pravaca S i SEE, što u našoj nomenklaturi odgovara pravcima Afrika-Centralno Sredozemlje (S) i Jugoistočno Sredozemlje (EM-SEE). Kada se tome doda maksimalni broj padavina iz jugozapadno-zapadnog pravca (222 slučaja), ili prema našim oznakama WM- Zapadno Sredozemlje, ispada da je preko 3/4 evidentiranih padavina bilo iz SW-S-SEE pravaca (475 slučajeva, ili oko 78%).

Tabela 3.4. Broj padavina u definisanim pravcima vazdušnih masa

<i>Pravac vazdušnih masa</i>	<i>Broj slučajeva padavina</i>
<i>EE-NEE</i>	41
<i>EM-SEE</i>	49
<i>S</i>	186
<i>WE-CE</i>	67
<i>WM</i>	222
<i>NE</i>	24
<i>Nedefinisan</i>	17

Procentualni udio padavina iz pojedinog pravca prikazan je na Slici 3.3. Najveći udio padavina je bio iz pravca WM (36,57%), a najmanji iz pravca sjeveroistočne Evrope – NE (oko 3,95%).

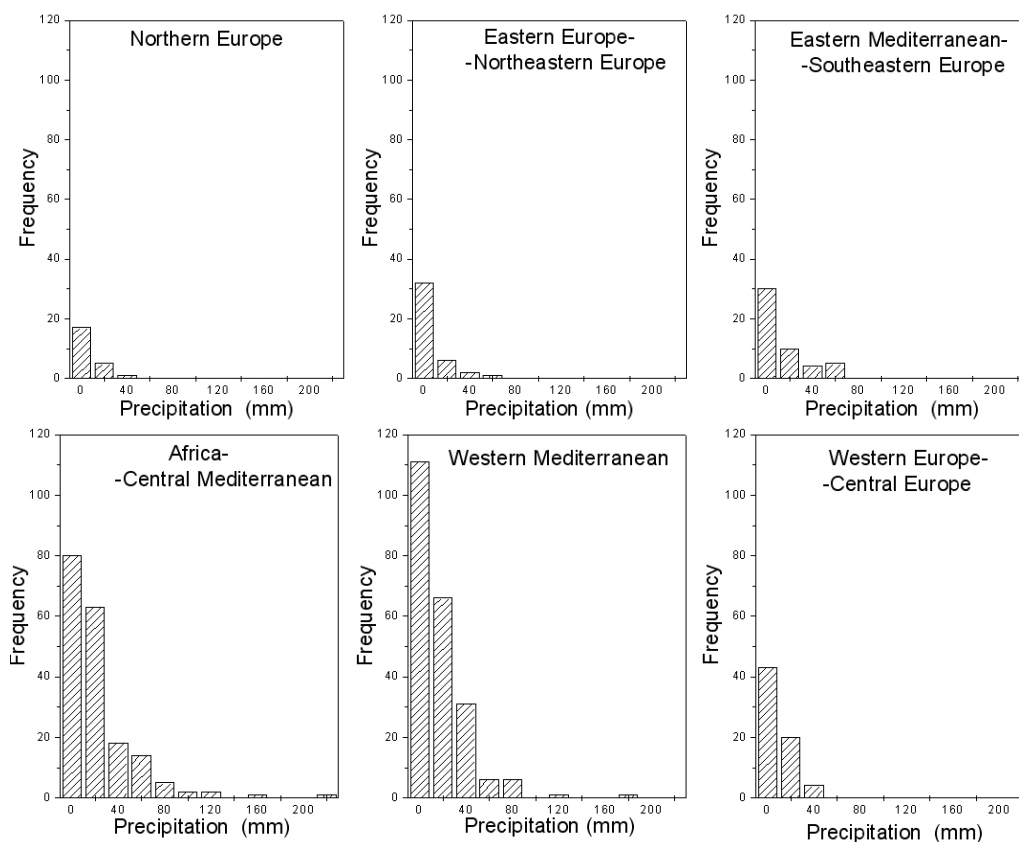
Rezultati prikazani na Slikama 3.4. -3.6. ukazuju da su visina i čestina najmanje za padavine, koje potiču od vazdušnih masa, koje dolaze iz oblasti Sjeverna Evropa i Istočna - Sjeveroistočna Evropa. S druge strane, visina i čestina su najveće za padavine, koje dolaze vazdušnim masama iz oblasti Zapadno i Centralno Sredozemlje i Sjeverna Afrika.



Slika 3.3. Procentualna zastupljenost padavina prema pravcu vazdušnih masa u periodu 1995-2000

Najveća apsolutna čestina je evidentirana za padavine iz Zapadnog Sredozemlja (110 slučajeva). Najveća 24-časovna količina padavina je registrovana za vazdušne mase, koje dolaze iz Afrike i Centralnog Sredozemlja (220 mm) i Zapadnog Sredozemlja (180 mm). Relativna čestina (Slika 3.5.) ukupnog broja dana sa količinom kiše, većom ili jednakom 0,5 mm (Slika 3.5a.) je prouzrokovana dvijema preovladavajućim ciklonskim cirkulacijama: iz Zapadnog Sredozemlja WM, (36.6%) i iz Centralnog Sredozemlja, S (30.6%). U ostalim slučajevima, 82.6% je bilo pod uticajem blizine Afrike.

U pregledu prema godinama, opet je najveći broj padavina bio iz WM pravca. Učestanost padavina iz S pravca je bila takođe velika, za nijansu manja od onih iz WM pravca, dok je u 1996.g. njihov broj bio najveći. Period 1995-1996 je bio najkišovitiji i karakterističan po većem udjelu padavina iz EM-SEE, EE-NEE i NE pravaca, u odnosu na ostali dio perioda, kada je dominirala čestina padavina iz južnih pravaca. Najmanje padavina je bilo 1997.g. i 2000.g., na šta je uticao manji broj padavina iz WM i S pravaca.



Slika 3.4. Frekvencija visine padavina (mm) iz vazдушnih masa različitih pravaca

Tabela 3.5. Raspodjela broja padavina prema godinama i pravcima vazдушnih masa

godina	WM	WE-CE	S	EM-SEE	EE-NEE	NE	nedef	Σ
1995	48	12	28	10	11	8	1	118
1996	32	9	43	15	13	7	5	124
1997	27	9	26	5	3	3	5	78
1998	37	13	35	9	7	1	3	105
1999	40	17	32	5	3	4	2	103
2000	38	7	22	5	4	1	2	78
Σ	222	67	186	49	41	24	18	606

Raspodjela količine padavina po godinama ispitivanog perioda data je u Tabeli 3.6. Uvjedljivo najveća količina kiše je evidentirana u 1996.g. iz S pravca, skoro dvostruko veća od sekundarnog maksimuma. Ovome je doprineo najveći broj padavina u ovoj godini iz istog pravca. I inače, količina padavina iz ovog pravca je bila velika, odmah iza

maksimalne iz WM pravca, što se poklapa i sa brojem padavina iz ovih pravaca. U periodu 1995-1996, a naročito u 1998.g. relativno je povećan udio količine padavina iz EM-SEE pravca. U 1996.g. je relativno povećan i udio količine padavina iz EE-NEE pravca. Najveća količina padavina (sa najvećim brojem padavina) izmjerena je u 1996.g. Po količini padavina slijedi 1998.g., dok je najmanje padavina bilo u 2000.g.

Tabela 3.6. Raspodjela količine padavina (u mm) prema godinama i pravcima vazdušnih masa

godina	WM	WE-CE	S	EM-SEE	EE-NEE	NE	nedef	Σ
1995	730	143	479	186	43	48	14	1643
1996	660	83	1375	137	161	88	36	2540
1997	651	97	479	32	50	33	84	1425
1998	732	105	743	205	44	2	36	1866
1999	607	161	521	82	18	10	25	1423
2000	636	46	539	81	16	4	9	1330
Σ	4017	634	4136	722	331	185	203	10227

Učestanost pojave padavina je dominantno doprinijela količini padavina u 1996.g., što pokazuje najveća vrijednost odnosa količine i broja padavina. Najmanja vrijednost ovog odnosa u 1995.g. i 1999.g. ukazuje da su u ovim godinama padavine bile srazmjerno rjeđe, ali obilnije.

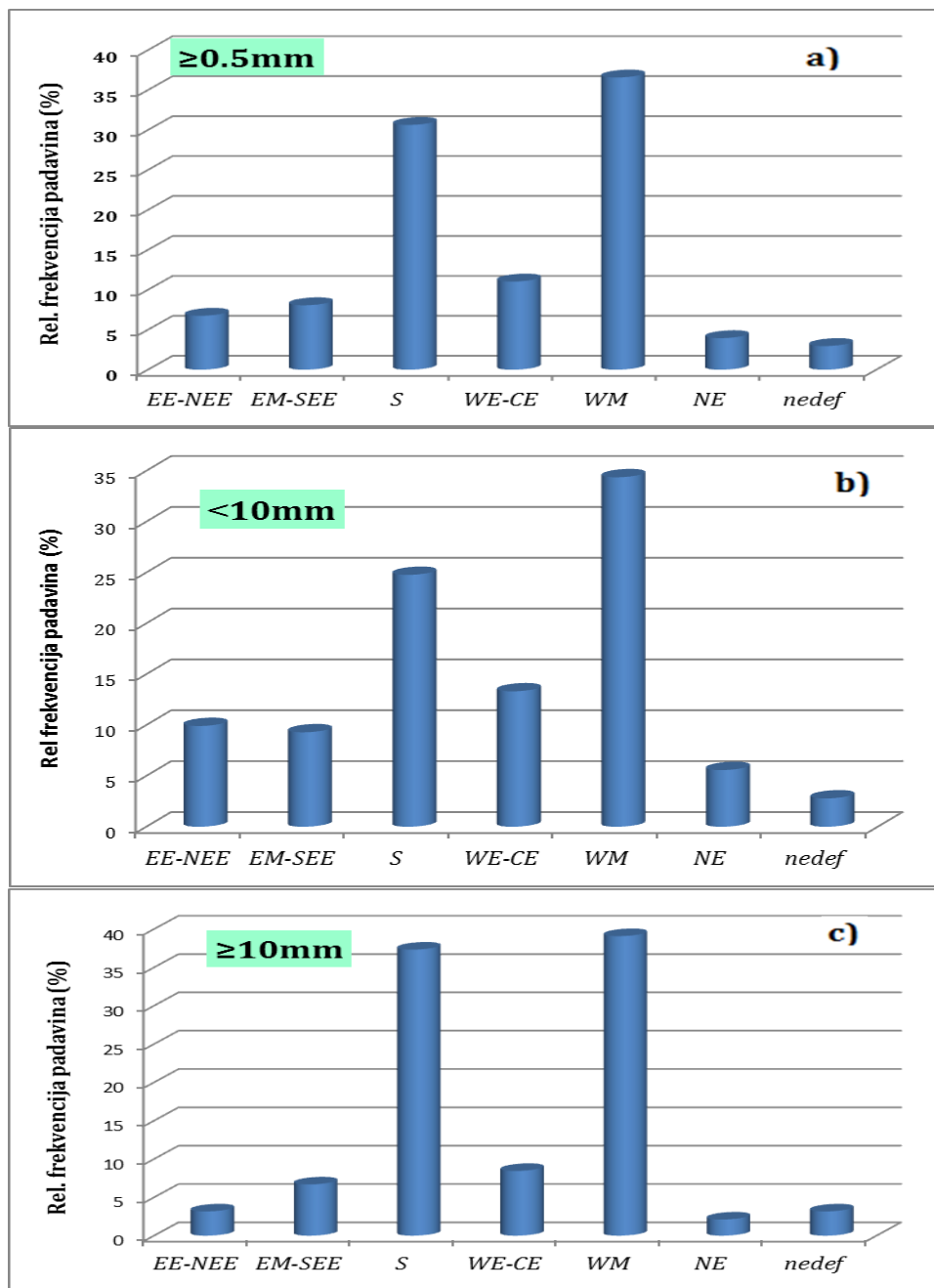
Analizirani su slučajevi relativne čestine dana sa kišom, manjom od 10 mm (Slika 3.5.b), i većom ili jednakom od 10mm (Slika 3.5.c). Ovaj prag je odabran, jer kiša koja prelazi 10mm je slučaj velikih padavina, koji najvjerojatnije izaziva kratkotrajne (iznenadne) poplave. I ovdje je cirkulacija iz Zapadnog i Centralnog Sredozemlja bila dominantna. Relativna čestina dana sa vrlo jakim padavinama (76.4%) je bila veća, nego u slučaju kada je količina kiše bila manja od 10 mm (59.1%), za vazdušne mase, formirane iznad Zapadnog i Centralnog Sredozemlja. Ipak, relativna čestina dana sa kišom manjom od 10 mm bila je skoro 20% za cirkulaciju sa istoka (EE-NEE i EM-SEE) i manja od 10% za kišu preko 10 mm.

Interesantno je da je učestanost minimalne i maksimalne količine padavina vezana za vazdušne mase dospjele iz zapadnog i južnog Sredozemlja, što je uslovljeno učestanošću i magnitudom zapadnosredozemne ciklogeneze, koja presudno utiče na pluviografski režim

u predmetnom području. U cilju analize udjela količine padavina, izvršena je raspodjela prema visini 24-časovnih padavina i odgovarajućem pravcu vazdušnih masa, u dva razreda, >10mm i <10mm. Rezultati su prikazani u Tabeli 3.7. Slabije padavine (<10mm) su bile nešto češće (323 slučaja), nego jače (284). Slabije padavine su najređe iz NE pravca (18), a najčešće iz WM pravca (111). Čestina pojave slabih padavina iz južnih smjerova (WM + EM-SEE + S) je iznosila 68%. Slično je rangiranje visine jakih padavina prema pravcu vazdušnih masa. Najobilnije i najčešće su jake padavine iz pravca WM (111), pa zatim S (109), a najređe iz pravca NE (svega 6 slučajeva). Jake padavine iz južnih smjerova čine čak 84% ukupnog broja padavina. Iz pravca S češće su jače, nego slabije padavine, dok su iz pravaca EM, EE-NEE i WE-CE, češće slabije padavine.

Tabela 3.7. Raspodjela broja slabih i jakih padavina prema pravcima vazdušnih masa

<i>Pravac vazdušnih masa</i>	<i>Visina padavina <10mm</i>	<i>Visina padavina >10mm</i>
<i>EE-NEE</i>	32	9
<i>EM-SEE</i>	30	19
<i>S</i>	80	106
<i>WE-CE</i>	43	24
<i>WM</i>	111	111
<i>NE</i>	18	6
<i>Nedefinisan</i>	9	9



Slika 3.5. Relativna frekvencija ukupnog broja dana sa padavinama a) većim ili jednakim sa 0.5 mm, b) manjim od 10 mm, i c) većim ili jednakim sa 10 mm, za Herceg Novi

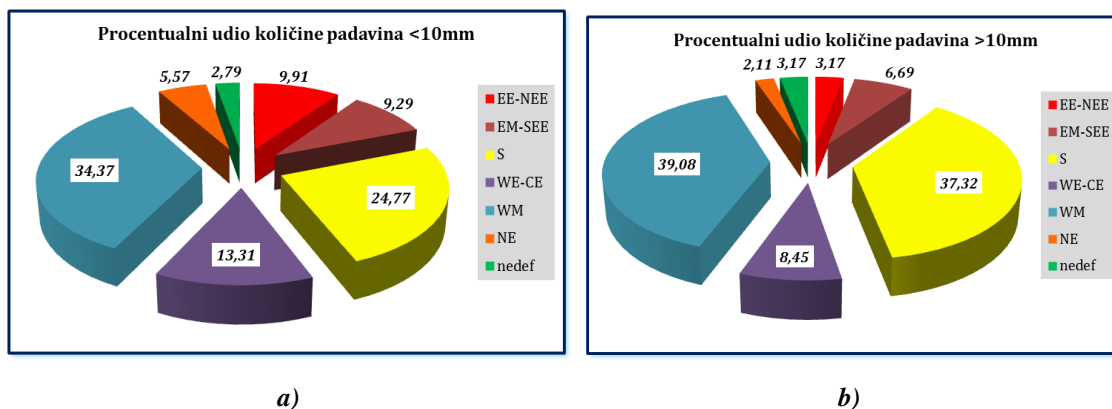
Ekstremno visoke padavine, vezane za intenzivna po količini i vrlo kratka po trajanju, pražnjenja ciklonskih vazdušnih masa iz južnih pravaca, karakteristične su za region receptora. Jake padavine, veće od 20mm/24h, javile su se 153 puta i uglavnom su dolazile iz južnih pravaca. Vrlo jakih padavina, većih od 60mm bilo je u 20 slučajeva.

Ekstremnih slučajeva, preko 100mm, bilo je 6, sa pojedinačnim maksimalnim vrijednostima, od 155mm (2. April), 183mm (28.Avgust), 220mm (27. Mart).

Jake padavine iznad 20mm javljale su se i u serijama, trodnevnim – 9 puta, četvorodnevni – jednom.

Udio slabijih i jačih padavina iz određenih pravaca prikazani su na Slici 3.6. a i b. Udio slabijih padavina iz pravca WM iznosio je oko 34%, a iz pravca S oko 25%, dok je udio padavina iz pravca NE iznosio svega oko 6%.

Udio jačih padavina (>10mm) iz pravca WM je iznosio oko 39%, a iz pravca S oko 37%, što čini oko 76% ukupnih jačih padavina. Jače padavine iz pravca NE su činile svega oko 2%.



Slika 3.6. Procentualni udio količine slabih (a) i jačih (b) padavina u periodu 1995-2000

Svi ovi podaci o količini i čestini padavina iz odgovarajućih pravaca u predmetnom periodu su, sa izvjesnim godišnjim varijacijama, karakteristični i za ukupni mjerni period na meteorološkoj stanici Herceg Novi [222].

Sumarno, najčešće su padavine, nastale u ciklonima iznad Zapadnog i Centralnog Sredozemlja (pravci WM i S). Takođe, cikloni formirani iznad centralne Italije šire se do Sjeverne Afrike i Sahare. Stoga, u ciklonalnoj cirkulaciji prašina biva zahvaćena i usmjerena ka Jugoistočnoj Evropi, pa prema tome, u odgovarajućoj cirkulaciji, i u područje Herceg Novog. Zahvaljujući specifičnoj orografiji u okolini Herceg Novog, padavine se pretežno izlučuju u navjetrenoj strani planina, dakle na području obale.

3.3.2. Hemijski sastav padavina u regionu receptora

Analiza hemijskog sastava padavina u periodu 1995-2000 izvršena je u odnosu na koncentracije glavnih vodorastvornih jona, izraženih u masenim (mg/l) i ekvivalentnim ($\mu\text{eq/l}$) težinama, kao i prema definisanim pravcima vazdušnih masa.

3.3.2.1. Koncentracija jona u ekvivalentnim težinama

U Tabeli 3.8 date su srednje vrijednosti i standardna devijacija (σ) dnevnih temperatura, visine padavina, pH i jonske koncentracije ispitivanih jona u padavinama, uzorkovanim na jugoistočnoj obali Jadranskog mora, za 588 uzoraka, koji su razvrstani prema izvorima nastanka vazdušnih masa i 16 neidentifikovanih slučajeva. Najveća čestina padavina bila je iz vazdušnih masa iz pravaca WM i S, a najmanja, iz pravca NE.

Broj slučajeva „n“ je različit za podnizove podataka i posljedično statističke težine nijesu jednake. U podnizu NE n=24, EE-NEE n=41, EM-SEE n=49, S n=186, WM n=222 i u podnizu WE-CE n=67 (Tabela 3.8.). Najčešće su padavine iz pravaca WM i S, a najređe iz pravca NE. Srednje godišnje koncentracije jona u padavinama ($\mu\text{eq/l}$) u vazdušnim masama iz definisanih pravaca, zastupljene su po sljedećem redosljedu:

iz NE pravca: $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+}$;

iz EE-NE pravca: $\text{K}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^-$;

iz EM-SE pravca: $\text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$;

iz S pravca: $\text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+$;

iz WM pravca: $\text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Mg}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+$;

iz WE-CE pravca: $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+$

Iz Istočne i Zapadne Evrope dolazi najviše kalijuma, iz industrijskih i poljoprivrednih izvora ovih regiona, a najmanje amonijuma i nitrata. Najviše natrijuma i hlorida dolazi iz zapadnog i centralnog Sredozemlja, a kombinacije natrijum-sulfati-hloridi,

iz istočnog Sredozemlja. Za ove pravce je vezano najmanje prisustvo kalijuma. Kalcijum je uglavnom mineralnog porijekla (resuspenzija sa tla i pustinjska prašina), što se manifestuje kroz njegovo umjereno prisustvo iz različitih pravaca vazдушnih masa. Prisustvo magnezijuma je umjereno do malo, a najveće je u vazдушnim masama, koje prelaze iznad mora (WM i S, ali ne i EM-SEE).

Tabela 3.8. Srednja vrijednost i standardna devijacija (σ) dnevne temperature (T), visine padavina (P), pH i jonske koncentracije (u $\mu\text{eq/l}$) za svaku kategoriju

Godina	NE	EE-NE	EM-SE	S	WM	WE-CE
Br. događaja "n"	24	41	49	186	222	67
$A_{sr} \pm \sigma$						
T ($^{\circ}\text{C}$)	15.5 \pm 3.5	15.3 \pm 5.2	13.2 \pm 3.5	15.3 \pm 4.0	14.9 \pm 3.8	15.1 \pm 5.1
P (mm)	7.9 \pm 6.5	8.1 \pm 6.8	14.7 \pm 13.7	722.2 \pm 19.3	18.1 \pm 15.0	9.5 \pm 7.3
pH	6.26 \pm 0.54	6.39 \pm 0.65	6.38 \pm 0.61	6.2 \pm 0.6	6.24 \pm 0.54	6.22 \pm 0.60
$A_{sr} \pm \sigma$ VWM						
H^+ ($\mu\text{eq/l}$)	4.5 \pm 6.9 19.,8	2.4 \pm 3.2 2.6	2.3 \pm 3.2 4.1	2.9 \pm 3.8 3.7	2.2 \pm 2.7 3.6	2.6 \pm 3.2 3.5
SO_4^{2-} ($\mu\text{eq/l}$)	121.8 \pm 74.9 111.9	205.1 \pm 150.8 185.0	104.9 \pm 69.3 68.7	134.5 \pm 87.7 96.8	151.0 \pm 106.3 95.2	143.2 \pm 98.4 113.1
NO_3^- ($\mu\text{eq/l}$)	39.1 \pm 20.3 38.9	41.4 \pm 17.4 35.9	40.1 \pm 14.7 32.7	47.2 \pm 16.8 39.5	52.8 \pm 20.9 41.6	49.8 \pm 18.7 42.8
NH_4^+ ($\mu\text{eq/l}$)	44.0 \pm 27.2 42.4	55.8 \pm 41.8 62.7	53.4 \pm 34.6 37.7	42.6 \pm 29.6 29.7	42.4 \pm 30.5 27.8	41.1 \pm 30.0 32.7
Na^+ ($\mu\text{eq/l}$)	196.4 \pm 119.0 209.5	153.6 \pm 70.3 148.0	162.2 \pm 129.7 63.2	222.6 \pm 144.7 203.4	346.3 \pm 293.9 295.8	349.8 \pm 281.5 274.7
Mg^{2+} ($\mu\text{eq/l}$)	41.8 \pm 27.1 25.2	190.0 \pm 280.5 84.4	24.0 \pm 13.8 13.5	62.5 \pm 52.2 53.7	82.3 \pm 68.4 70.9	86.0 \pm 73.7 64.8
Ca^{2+} ($\mu\text{eq/l}$)	149.0 \pm 96.2 126.8	160.5 \pm 113.2 130.7	105.3 \pm 95.8 53.0	143.4 \pm 114.5 87.2	151.6 \pm 122.3 99.8	187.9 \pm 167.3 101.3
Cl^- ($\mu\text{eq/l}$)	115.6 \pm 67.6 88.9	105.0 \pm 57.6 115.8	80.5 \pm 47.7 61.0	141.0 \pm 75.7 146.3	174.3 \pm 94.9 148.4	142.6 \pm 71.6 128.7
K^+ ($\mu\text{eq/l}$)	30.2 \pm 36.2 41.7	83.8 \pm 119.0 207.0	15.8 \pm 15.4 7,1	17.9 \pm 14.9 12.5	26.2 \pm 23.3 16.7	285.6 \pm 517.3 280.2

Vrijednosti srednjih jonskih koncentracija ($\mu\text{eq/l}$) daju sljedeći redosljed zastupljenosti jona:

1995.g.: $\text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{K}^+$;

1996.g.: $\text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+$;

1997.g.: $\text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Mg}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+$;

1998.g.: $\text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+$;

1999.g.: $\text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+$;

2000.g.: $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+$

1995-2000: $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+$

U pregledu prema godinama istražnog perioda, stanje je prikazano u Tabeli 3.9.

Tabela 3.9. Srednje godišnje vrijednosti i standardna devijacija (σ) mjerenih parametara

Godina	1995	1996	1997	1998	1999	2000
Br. događaja	118	124	78	105	103	78
$A_{sr} \pm \sigma$						
Dnevna $T(^{\circ}\text{C})$	14.5 ± 5.1	14.2 ± 4.7	14.5 ± 4.1	16.1 ± 5.2	14.9 ± 5.4	15.1 ± 4.8
P (mm)	14.8 ± 18.3	19.7 ± 29.8	18.4 ± 21.2	17.8 ± 25.3	13.8 ± 14.1	16.8 ± 21.1
pH	6.24 ± 0.71	6.35 ± 0.85	6.10 ± 0.71	6.39 ± 0.69	6.28 ± 0.79	6.04 ± 0.66
Ep ($\mu\text{S/cm}$)	91.7 ± 120.7	96.2 ± 195.5	90.3 ± 118.2	91.6 ± 161.0	87.4 ± 146.4	99.5 ± 116.7
	$A_{sr} \pm \sigma$ VWM	$A_{sr} \pm \sigma$ VWM	$A_{sr} \pm \sigma$ VWM	$A_{sr} \pm \sigma$ VWM	$A_{sr} \pm \sigma$ VWM	$A_{sr} \pm \sigma$ VWM
SO_4^{2-} ($\mu\text{eq/l}$)	137.3 ± 134.7 89.9	140.6 ± 143.1 105.4	147.1 ± 142.2 112.10	134.6 ± 169.2 75.1	114.3 ± 86.5 94.5	3193.7 ± 296.6 115.7
NO_3^- ($\mu\text{eq/l}$)	36.8 ± 18.7 31.0	50.4 ± 16.9 44.6	53.9 ± 38.1 40.30	46.4 ± 17.9 39.1	54.2 ± 17.3 51.7	249.8 ± 50.6 31.7
NH_4^+ ($\mu\text{eq/l}$)	51.3 ± 36.5 39.1	55.8 ± 40.8 39.8	48.6 ± 42.8 28.20	30.5 ± 26.4 21.4	34.0 ± 31.6 27.7	844.6 ± 42.9 27.3
Na^+ ($\mu\text{eq/l}$)	164.6 ± 103.8 131.8	157.5 ± 87.4 174.9	174.1 ± 100.1 147.6	2148.6 ± 83.8 107.3	131.5 ± 76.9 111.0	2163.8 ± 92.0 106.6
Mg^{2+} ($\mu\text{eq/l}$)	48.7 ± 49.5 39.4	32.0 ± 38.8 42.5	82.9 ± 104.6 84.2	965.8 ± 79.1 35.9	133.2 ± 429.3 114.7	6166.6 ± 622.8 81.3
Ca^{2+} ($\mu\text{eq/l}$)	93.3 ± 85.4 62.1	79.9 ± 78.9 61.0	296.8 ± 336.6 189.5	7166.5 ± 208.8 82.2	125.9 ± 121.4 97.0	8185.6 ± 200.1 97.3
Cl^- ($\mu\text{eq/l}$)	116.2 ± 63.4 105.5	115.5 ± 70.4 124.5	122.0 ± 77.4 113.2	2119.6 ± 74.8 93.1	136.8 ± 83.9 140.10	163.6 ± 79.6 113.0
K^+ ($\mu\text{eq/l}$)	19.2 ± 16.5 13.5	11.6 ± 14.5 12.3	285.3 ± 1834.7 197.26	23.6 ± 52.8 8.7	21.0 ± 37.9 16.8	223.3 ± 26.4 13.7

U 1995, 1996 i 1998 najveću zastupljenost imaju natrijum i hloridi, a u 1999, hloridi i magnezijum. Sulfati i hloridi su najzastupljeniji u 2000. U 1997 ističe se ekstremno prisustvo kalijuma, koji je na prvom mjestu, a poslije njega su drugi katjoni, kalcijum i natrijum. Kalijum je u ostalim godinama na posljednjem mjestu, a ispred njega najčešće amonijum. Magnezijum i nitrati se smjenjuju iz godine u godinu u zadnjem dijelu liste, sem

u 1999.g., kada je učešće magnezijuma značajno veće. Hloridi su ispred sulfata (sem u 2000.g.), a natrijum ispred kalcijuma (sem u 1997.g.).

Statistička karakterizacija nizova podataka jonskih vrsta data je u Tabeli 3.10. Sulfate karakteriše značajna razlika ekstremnih i prosječnih vrijednosti. Zbog toga je i varijacija niza podataka velika. Ovakvo obilježje karakteriše i nizove koncentracija natrijuma, magnezijuma, a naročito kalijuma. Razlika u vrijednostima statističkih pokazatelja (max, A, mediana i C95, standardna devijacija i KV) ukazuje da je prisustvo kalijuma u padavinama regiona receptora prostorno i meteorološki uslovljeno i specifično. Najhomogeniji su podaci za nitrata i amonijum. Asimetrija je izražena kod svih jona, osim kod hlorida, nitrata i kalcijuma. Raspodjela podataka je asimetrična udesno.

Tabela 3.10. Statistička karakterizacija hemizma padavina u periodu 1995-2000

1995-2000	H^+	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl	K^+
	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$
A	2,64	142,17	48,13	44,55	270,23	82,53	147,80	144,59	55,10
G	0,56	92,93	41,01	26,99	160,75	37,58	85,51	109,17	11,39
C95	13,71	408,34	79,22	119,70	854,24	227,95	500,32	320,99	91,74
C5	0,04	20,63	12,85	2,14	37,36	6,58	15,97	31,03	1,16
MED	0,50	96,91	47,10	32,06	160,50	34,55	81,09	117,90	11,51
Mod	0,76	60,02	39,97	2,14	130,49	27,97	25,95	100,98	2,56
MAX	79,43	2219,58	342,56	156,04	6589,82	5429,42	1741,5	2573,83	16062,
MIN	0,00071	3,13	2,85	1,42	6,52	1,65	3,99	7,90	0,26
Kurt	41,52	48,82	26,97	-0,32	74,78	238,04	17,00	122,64	552,85
Skew	5,82	5,32	3,44	0,86	7,20	14,48	3,52	8,66	23,35
σ	7,42	167,85	27,98	37,93	459,62	293,42	193,25	150,99	675,59
KV (%)	281	118	58	85	170	356	131	104	1226

Tabela 3.11. Mjere centralne tendencije za jake kiše u periodu 1995-2000

	H^+	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	K^+
	$\mu\text{eq/l}$	$\mu\text{eq/l}$	$\mu\text{eq/l}$	$\mu\text{eq/l}$	$\mu\text{eq/l}$	$\mu\text{eq/l}$	$\mu\text{eq/l}$	$\mu\text{eq/l}$	$\mu\text{eq/l}$
A	3,47	87,15	38,83	27,83	226,29	56,86	73,24	126,96	26,67
G	1,14	62,15	34,22	17,75	126,05	26,82	50,88	95,68	6,79
Med	1,00	60,02	38,54	19,24	123,53	25,09	55,39	100,98	6,65
Mod	0,93	60,02	39,97	8,55	118,75	18,10	31,44	87,44	2,56
Kurt	31,40	17,03	-0,64	2,37	34,67	56,73	10,63	15,76	135,12
Skew	4,90	3,34	0,14	1,53	5,52	6,68	2,77	2,83	11,38
MAX	60,26	670,25	85,64	125,40	3601,57	1206,00	478,54	860,29	1808,3
C95	15,14	241,34	67,51	85,14	708,00	213,68	219,44	308,22	57,37
C90	9,77	165,06	60,66	60,99	348,06	128,33	152,20	246,81	30,28
C5	0,12	16,88	11,42	2,14	25,14	3,29	10,73	25,67	0,95
SD	7,03	82,99	17,28	25,29	425,55	119,81	71,31	102,95	149,04
KV %	202	95	45	91	188	211	97	81	559

Prosječno su najviše prisutni joni natrijuma, kalcijuma, hlorida i sulfata. Najmanje su vrijednosti za nitrate i amonijum.

U jakim kišama ($P > 20\text{mm}/24\text{h}$) dominiraju natrijum i hloridi (Tabela 3.11.), s obzirom na to da jake kiše dolaze vazдушnim masama iznad mora, iz južnih pravaca (Tabela 3.7.). Takođe je relativno veći udio sulfata i kalcijuma (pustinjski aerosol), kao i magnezijuma (maritimni izvor). Kriva raspodjele podataka je relativno spljoštena, najviše za kalijum, magnezijum i natrijum, kod kojih je varijabilnost podataka najveća, a najmanje za nitrate i amonijum. Izražena je zakrivljenost na desno (najviše kod kalijuma), jedino kod nitrata nalijevo. Razlika između maksimalne vrijednosti i C95 je izražena kod svih jona, najviše kod kalijuma ($\text{Max}/\text{C95} = 1808/57$), natrijuma ($\text{Max}/\text{C95} = 3602/708$), magnezijuma ($\text{Max}/\text{C95} = 1206/214$) i hlorida ($\text{Max}/\text{C95} = 860/308$). Kod kalijuma je to posljedica diskretnih ekstrema (uticaj antropogenih kontinentalnih izvora), koji determinišu sve analize o učešću ovog jona u padavinama. Kod ostalih navedenih jona, konstituenta morske soli, ovaj slučaj može biti posljedica ispiranja materija obilnom oblačnom vodom (rainout), u višednevnim kišnim serijama, kao lokalni doprinos primarnom sastavu padavina u regionalnoj skali (vrijednosti C95 i C90 u Tabeli 3.11.). U prvom kišnom danu sastav padavina je mnogo bogatiji ovim „morskim“ jonima iz lokalne atmosfere [69].

Tabela 3.12. Mjere centralne tendencije za slabe kiše u periodu 1995-2000

	H^+	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	K^+
	µeq/l	µeq/l	µeq/l	µeq/l	µeq/l	µeq/l	µeq/l	µeq/l	µeq/l
A	2.19	184.54	47.85	54.33	301.11	91.22	142.98	145.67	78.99
G	0.36	124.38	36.90	54.30	300.92	91.22	143.23	145.57	79.21
Med	0.33	140.05	47.10	54.35	301.38	91.38	143.46	145.76	79.41
Mod	0.19	60.02	52.81	54.39	302.00	91.59	143.75	146.06	79.62
Kurt	50.80	36.20	34.16	54.49	302.71	91.82	144.08	146.39	79.86
Skew	6.66	4.74	4.22	54.58	303.30	92.06	144.41	146.65	80.11
MAX	79.43	2219.58	342.56	156.04	6589.82	5429.42	1387.23	2573.83	16062
C95	9.39	511.75	79.93	54.49	302.25	92.20	144.62	146.12	80.15
C90	3.02	390.15	73.51	54.52	302.22	91.72	144.60	146.00	80.32
C5	0.02	20.63	12.85	54.59	302.59	91.97	144.97	146.15	80.50
SD	7.81	205.08	30.00	54.62	302.68	92.16	145.23	146.38	80.69
KV %	356	111	63	101	101	101	102	100	102

U slučajevima slabih kiša (Tabela 3.12.), najčešćih iz sjevernih pravaca, prosječno je najviše amonijuma, kalcijuma, magnezijuma i kalijuma, a najmanje sulfata i hlorida. Za razliku od jakih kiša, ovdje je spljoštenost krive rapodjele podataka najveća za natrijum, kalcijum i hloride. Zakrivljenost je kod svih jona nadesno, manje ili više izražena. Varijabilnost podataka je ujednačena, jedino se ističe relativno niža vrijednost za nitrata. I u ovom slučaju su izraženi washout procesi za komponente morske soli: magnezijum (Max/C95 = 5429/92), natrijum (Max/C95 = 6589.82/302.25), hloride i ss-sulfate, kojima je obogaćen lokalni vazduh u danima prije pojave kiše. Razlika u ekstremnim vrijednostima, koja se takođe postoji za kalijum (Max/C95 = 16062/80) može se objasniti ekstremnim sadržajem ovog jona u vrlo rijetkim padavinama iz karakterističnog pravca (najčešće EE-NEE). Gotovo istovjetne vrijednosti C95 i C90 za skoro sve jona potvrđuju iznesenu tvrdnju da slabe padavine, po svojoj prirodi, nemaju sposobnost udarnog ispiranja lokalnog vazduha prisutnim jonima, prvog dana pojave padavina, te da održavaju sastav u dužem periodu padanja.

3.3.2.2. Koncentracija jona u masenim težinama

Stanje hemizma padavina na osnovu analize sadržaja osnovnih, vodorastvornih jona, izraženih u masenim težinama, ima očekivano drugačije karakteristike.

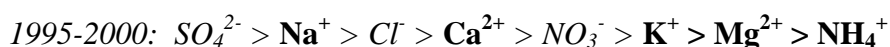
Karakteristike hemijskog sastava padavina u masenim težinama predstavljene su u Tabelama 3.13. i 3.33.

Podaci centralne tendencije pokazuju da najmanju varijaciju imaju podaci pH, svega 12%, a najveću kalijum (čak 1226%) i magnezijum (355%). Zakrivljenost raspodjele podataka je na desno, a za amonijum na lijevo. Najveću zakrivljenost pokazuje raspodjela podataka za kalijum, magnezijum i hloride, a najmanju pH i amonijum. Izražena je spljoštenost krive raspodjele, najveća za kalijum, magnezijum i hloride, a najmanja za amonijum.

Tabela 3.13. Mjere centralne tendencije za parametre padavina u periodu 1995-2000

	pH	El.prov.	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	K^+
		μS/cm	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
A	6,25	93	6,83	2,98	0,80	6,21	1,00	3,00	5,13	2,15
G	6,20	55	4,46	2,41	0,48	3,70	0,46	1,72	3,87	0,45
Med	6,30	50	4,65	2,92	0,58	3,69	0,42	1,63	4,18	0,45
Mod	6,12	22	2,88	2,48	0,04	3,00	0,34	0,52	3,58	0,10
Kurt	0,86	57	48,82	26,78	-0,32	74,78	238,04	16,48	122,64	552,85
Skew	-0,04	6	5,32	3,42	0,86	7,20	14,48	3,52	8,66	23,35
C95	7,39	303	19,95	4,95	2,16	19,72	2,79	10,19	11,38	3,62
C90	7,10	205	14,32	4,65	1,89	10,63	1,87	7,06	9,30	1,95
C5	4,86	14	0,99	0,76	0,04	0,85	0,08	0,32	1,09	0,04
σ	0,75	149	8,06	1,74	0,68	10,57	3,57	3,98	5,35	26,41
KV %	12	161	118	58	85	170	355	132	104	1226

Srednje vrijednosti sadržaja jona, izražene u masenoj težini, prezentuju sljedeći redosljed jona:



Ovaj redosljed se prilično razlikuje od onog, dobijenog preko ekvivalentnih težina. Ovdje su sulfati ispred hlorida, hloridi ispred kalcijuma. Udio nitrata je veći, a magnezijuma manji, nego u prethodnoj raspodjeli.

S ciljem da se procijeni eventualni doprinos spiranja ispod oblaka u prizemnom vazduhu oblasti receptora, izvršena je analiza odabranih uzoraka padavina. Formirane su dvije grupe podataka: (A₁) padavine, koje su se desile poslije sušne pauze od najmanje 10 dana, ili padavine prvog dana u kišnoj seriji; (A₂) padavine trećeg dana i kasnije, u kišnoj seriji od najmanje 3 dana, koja je pripadala istom pravcu vazdušnih masa. Analiziran je sadržaj jona, izražen kao aritmetička sredina masene težine, u ukupnom periodu i prema pravcu vazdušnih masa, iz kojih su ove padavine osmotrene, kao i procentualni udio jona.

Tabela 3.14. Udjeli jona u padavinama iz grupe (A₁)

	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl	K^+
WM	28,35	11,70	2,59	16,02	3,07	14,20	16,59	7,48
EE-NEE	46,45	11,67	2,75	8,34	1,28	9,08	16,21	4,22
WE-CE	5,77	1,63	0,72	5,19	0,74	6,65	2,55	76,75
S	26,13	11,14	3,53	19,43	3,62	15,53	16,19	4,43
EM-SEE	18,83	18,56	4,88	14,09	2,52	15,02	24,29	1,81
A ₁ (mg/l)	9,46	3,61	0,96	5,57	1,01	5,23	5,15	15,28
Udio u A₁ %	20	8	2	12	2	11	11	33

U grupi padavina (A₁), sulfati su imali najveći udio iz pravca EE-NEE, što potvrđuje nalaze da je njihova preovladavajuća frakcija „nss“, porijeklom od antropogenih izvora sjeveroistočne Evrope (Tabela 3.14.). Dalje, slijedi približno jednaki doprinos iz južnih pravaca vazdušnih masa, gdje značajno mjesto zauzima „ss“-frakcija. Najveći doprinos nitrata i amonijuma je iz jugoistočnog pravca (poljoprivredne aktivnosti u Turskoj), a natrijuma, magnezijuma i kalcijuma iz centralnog Sredozemlja (morski i terigeni doprinos). Doprinos natrijuma i magnezijuma je značajan i iz WM pravca, a kalcijuma iz EM-SEE pravca, što takođe potvrđuje njegovo terigeno porijeklo (pustinje sjeveroistočne Afrike i Bliskog istoka). Skoro ukupna količina kalijuma je vezana za WE-CE pravac i početni period pražnjenja atmosferskog taloga. Ostali slučajevi su zanemarljivi.

U grupi (A_2) padavina, sulfata je najviše bilo iz pravca EM-SEE i opet EN-EE, što indicira da je njihov sadržaj u padavinama dominantno u oblačnoj vodi, bez ozbiljnijeg uticaja spiranja lokalnog vazduha ispod oblaka, a porijeklo iz antropogenih i terigenih izvora (Tabela 3.15.). Najveći sadržaj nitrata je i dalje iz jugoistočnog pravca, a kod amonijuma, doprinosu iz ovog pravca se dodaje sličan doprinos iz sjeveroistočnog pravca (NE). Zadržava se najveći doprinos natrijuma i hlorida iz južnih pravca, što je posljedica uticaja morskog spreja, povučenog vjetrom do receptora. Treba napomenuti da je sličan udio hlorida i iz NE pravca. Najveći doprinos kalcijuma i magnezijuma je iz istočnog i sjeveroistočnog pravca, što nije bio slučaj u padavinama prvog dana. Udio kalijuma je za više od reda veličine manji, nego u setu A_2 , a najveći doprinos je iz sjevernog i istočnog pravca.

U setu A_1 najveći doprinos ukupnom sastavu padavina imali su, osim kalijuma, sulfati, a u setu A_2 , sulfati, natrijum i hloridi (Tabela 3.16.).

Tabela 3.15. Udjeli jona u padavinama iz grupe (A_2)

	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	K^+
WM	27,98	10,16	1,68	24,08	2,41	4,96	26,73	2,00
S	27,10	16,02	2,83	20,26	2,37	6,19	23,43	1,81
NE	27,43	3,94	9,02	16,60	3,68	7,69	28,19	3,45
EM-SEE	35,98	21,81	7,89	13,72	1,17	4,72	13,53	1,18
EE-NEE	31,38	10,32	2,30	14,68	3,39	23,67	10,92	3,35
A_2 (mg/l)	7,54	3,15	0,63	5,77	0,63	1,75	6,38	0,53
Udio u A_2 (%)	28,58	11,94	2,41	21,87	2,38	6,62	24,18	2,01

Odnos A_1/A_2 pokazuje da su padavine prvog dana opterećenije jonima, čemu svakako doprinosi i spiranje ispod oblaka. Ovaj odnos je ujednačen za većinu jona i obogaćenje se kreće oko 15-60% (Tabela 3.16.). Osim izuzetnog i specifičnog slučaja kalijuma, ističe se velika vrijednost za kalcijum, oko 200%. Za razliku od većine ostalih jona, sadržaj natrijuma i hlorida je veći na kraju kišne serije, doduše ne u većem iznosu, što može biti posljedica doprinosa morskog spreja podignutog vjetrom južnih smjerova i uticaja na blisku lokaciju receptora.

Tabela 3.16. Odnos sadržaja jona (mg/l) iz grupe A₁/A₂, ukupno i iz definisanih pravaca

	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	K ⁺
Ukupni (A₁/A₂)	1.25	1.15	1.52	0.97	1.60	2.99	0.81	28.83
WM (A ₁ /A ₂)	1.00	1.13	1.52	0.66	1.25	2.82	0.61	3.69
NE (A ₁ /A ₂)	3.33	6.57	1.27	4.95	3.21	13.72	1.43	352.37
EM-SEE (A ₁ /A ₂)	1.78	1.25	1.09	3.46	7.57	8.05	2.92	9.19
EE-NEE (A ₁ /A ₂)	0.18	0.54	0.63	0.29	0.22	0.19	0.66	0.16
S (A ₁ /A ₂)	3.80	1.61	2.15	0.91	1.20	3.25	1.53	5.15
F %	11	7	21	-2	23	50	-11	93

Procjena obogaćenja jonskog sastava efektima spiranja ispod oblaka izvršena je preko empirijskog faktora $F=(A_1-A_2)/(A_1+A_2)$. Vrijednost ovog faktora je bila najveća za kalcijum (50%), zatim magnezijum i amonijum (23% i 21% respektivno), pa za nitrate (11%) i na kraju za sulfate (7%), što ukazuje na obogaćenje sadržaja ovih jona procesom spiranja lokalnog vazduha. Ubjedljivo najveću vrijednost ovog faktora ima kalijum, 93%, tako da se najveća količina ovog jona izluči na početku kišne serije. Negativne vrijednosti faktora su imali natrijum (-2%) i hloridi (-11%), što ukazuje na odgovarajući procenat obogaćenja ovih jona putem pomenutih procesa tokom kišne serije.

Da postoji lokalni doprinos spiranjem ispod oblaka vidi se i po podacima odnosa koncentracija korespondentnih jona u padavinama na početku i kraju kišne serije iz različitih pravaca vazдушnih masa. Za većinu jona njihov sadržaj je obogaćen lokalnim prisustvom u prizemnom vazduhu. Za natrijum i hloride, gdje je ovaj odnos manji od 1 samo iz WM i S pravca, postoji stalni uticaj na receptor morskog spreja, podignutog vjetrom iz južnih pravaca. Podatak da je ovaj odnos manji od 1 za sve jone iz sjeveroistočnog pravca, može se tumačiti orografskim i meteorološkim uslovima mikrolokacije receptora: otvorenošću receptora prema ovom pravcu, bliznom mora, kao i relativno dugim kontaktom vazduha sa morskom vodom u Bokokotorsko zalivu, neposredno prije nailaska iznad lokacije receptora i jačinom vjetra iz ovog pravca.

3.3.2.3. Mjere centralne tendencije za definisane pravce vazdušnih masa

Proračun, čiji su rezultati prikazani u Tabeli 3.17., pokazuje da je najveća mineralizacija padavina bila iz oblasti sjeveroistočne i istočne Evrope, gdje industrijski objekti, na bazi zastarele tehnologije, predstavljaju jaki izvor emisije zagađenja u vazduh. Zbog toga u padavinama iz ovog pravca evidentirani su maksimalne prosječne vrijednosti za nekoliko jona: sulfate, magnezijum i amonijum, i povećane vrijednosti za ostale jone. Iza ove, po veličini mineralizacije, nalaze se padavine iz pravca centralne i zapadne Evrope, takođe razvijene industrijske oblasti, sa maksimumima srednjih vrijednosti za kalijum, natrijum i kalcijum.

Po redosljedu, utvrđenom i na osnovu drugih analiza, sprovedenih u ovom radu, na trećem mjestu po veličini mineralizacije su padavine iz WM pravca, sa maksimumima srednjih vrijednosti za hloride i nitrate. Doprinos sadržaju većine jona je kombinacija kontinentalnog, antropogenog i južnog, morskog uticaja. Interesantno je da u padavinama iz nedefinisanog pravca sadržaj jona je relativno veliki, a srednja elektroprovodljivost minimalna u istraživačkom periodu.

Tabela 3.17. Aritmetička sredina parametara hemizma padavina prema pravcima vazdušnih masa

Pravac	pH	Ep	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl	K ⁺
		μS/cm	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
WM	6,24	97	7,25	3,27	0,76	7,96	1,00	3,04	6,18	1,03
WE-CE	6,22	104	6,88	3,09	0,73	8,04	1,05	3,77	5,14	11,17
S	6,20	84	6,46	2,93	0,77	5,12	0,76	2,87	5,00	0,70
EM-SEE	6,39	54	5,02	2,50	0,97	3,83	0,29	2,13	3,01	0,62
NE	6,30	95	6,02	2,46	0,85	4,42	0,53	2,98	4,05	1,26
EE-NEE	6,39	153	9,85	2,66	1,01	3,53	2,31	3,22	3,72	3,36
Nedef.	6,21	47	4,15	2,32	0,87	4,08	2,96	1,70	3,52	1,72

Vrijednosti pH su u velikoj mjeri homogenizovane, što potvrđuju vrijednosti aritmetičke i geometrijske sredine, percentila i medijane u Tabeli 3.18. Ipak, ekstremne vrijednosti značajno odstupaju od uobičajenih. Parametri, koji indiciraju uobičajene

vrijednosti koncentracija, pripadaju vrlo slabo kisjeloj zoni, mada znatno iznad nivoa „kisjelih kiša“. Elektroprovodljivost je bila relativno povećana u odnosu na uobičajene vrijednosti za padavine (Godišnji izvještaji ZHMS o kvalitetu vazduha u mreži stanica, dostupni na <http://www.meteo.co.me/>), što je posljedica, osim jona, koje vazdušne mase inače nose, neposrednog uticaja morskog spreja na mjerno mjesto u blizini obale. Ponekad se radi i o mogućoj kontaminaciji uzorka, kao u slučaju maksimalne vrijednosti (2000 $\mu\text{S/cm}$). Prema prosječnom sadržaju, najviše su zastupljeni sulfati, zatim natrijum i hloridi. U sljedećoj grupi, za oko 2 puta nižeg sadržaja, nalaze se kalcijum, nitrati i kalijum, i na kraju, magnezijum i amonijum. Najviše variraju koncentracije kalijuma, čije prisustvo je vezano za specifične, prirodne i antropogene izvore (karakter izvora je identifikovan odgovarajućim pravcem vazdušnih masa), pa zatim magnezijuma, iz istih razloga. Najmanju varijabilnost podataka imaju joni nitrata i amonijum.

Tabela 3.18. Statistička karakterizacija hemizma padavina iz WM pravca vazdušnih masa

Pravac WM	<i>pH</i>	<i>Ep</i>	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	<i>Cl</i>	K^+
		$\mu\text{S/cm}$	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>
<i>G</i>	6,20	61	4,51	2,76	0,47	4,45	0,57	1,79	4,64	0,52
<i>C95</i>	7,31	355	21,05	4,96	2,04	24,48	2,91	10,49	11,81	3,52
<i>C5</i>	5,07	16	0,99	0,97	0,04	1,04	0,11	0,41	1,25	0,10
<i>Med</i>	6,26	55	5,00	3,05	0,53	4,19	0,56	1,66	4,76	0,48
<i>Max</i>	9,05	1080	106,61	21,24	2,81	151,50	14,66	34,90	91,25	18,90
<i>Min</i>	4,23	12	0,15	0,27	0,03	0,29	0,03	0,08	0,45	0,02
σ	0,73	125	10,14	2,22	0,66	14,68	1,47	4,03	7,51	1,87
<i>K var. (%)</i>	12	128	140	68	86	184	147	133	122	182

Najveći prosječni sadržaj sulfata je bio u padavinama iz pravaca EE-NEE i WM (kombinacija morskog/prirodnog i antropogenog doprinosa), natrijuma, iz pravaca WE-CE i WM, hlorida i nitrata, iz pravaca WM i WE-CE, kalcijuma i kalijuma, iz pravaca WE-CE i EE-NEE, magnezijuma, iz pravaca EE-NEE i WE-CE i amonijuma, iz pravaca EE-NEE i EM-SEE. Sadržaj kalijuma u kišama iz pravca WE-CE je za red veličine veći od prosječnih vrijednosti u padavinama iz ostalih pravaca. U ovakvom pregledu hemijskog sastava padavina, uočava se najveći doprinos zagađenja iz kontinentalnih djelova Evrope, pa

morski doprinos iz Zapadnog Sredozemlja. Doprinos izvora emisije direktno utiče na povećavanje mineralizacije (jonskog bilansa) padavina.

Detaljnija analiza sastava padavina iz definisanih pravaca vazdušnih masa data je u nastavku.

Padavine iz pravca WM karakterišu se visokim maksimumima za sulfate, natrijum, hloride, što može biti posljedica neposrednog uticaja morskog spreja, velikom varijacijom sadržaja natrijuma, kalijuma, magnezijuma, sulfata, kalcijuma i hlorida, dominantnim udjelom natrijuma, sulfata i hlorida.

Tabela 3.19. Statistička karakterizacija hemizma padavina iz WE-CE pravca vazdušnih masa

Pravac WE-CE	<i>pH</i>	<i>Ep</i>	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	<i>Cl</i>	K^+
		$\mu S/cm$	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>
<i>G</i>	6,17	65	4,54	2,61	0,42	4,73	0,58	2,00	4,13	0,59
<i>C95</i>	7,30	284	20,49	4,86	1,93	25,80	3,23	13,50	11,12	3,81
<i>C5</i>	4,92	15	1,01	0,72	0,04	1,02	0,10	0,35	1,17	0,10
<i>Med</i>	6,20	58	4,35	3,01	0,48	4,41	0,53	1,82	4,65	0,54
<i>Max</i>	8,02	780	32,19	12,88	2,44	68,85	8,78	22,36	16,00	628,00
<i>Min</i>	4,32	6	0,15	0,18	0,01	0,46	0,02	0,16	0,45	0,03
σ	0,74	124	6,62	1,73	0,65	10,78	1,39	4,67	3,28	79,64
<i>K var.(%)</i>	12	119	96	56	90	134	133	124	64	713

Tabela 3.20. Statistička karakterizacija hemizma padavina iz S pravca vazdušnih masa

Pravac S	<i>pH</i>	<i>Ep</i>	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	<i>Cl</i>	K^+
		$\mu S/cm$	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>
<i>G</i>	6,16	50	4,45	2,58	0,49	3,53	0,42	1,70	3,91	0,37
<i>C95</i>	7,31	249	19,19	4,94	2,15	15,67	2,02	8,85	12,50	2,28
<i>C5</i>	4,81	14	0,99	0,97	0,08	1,00	0,08	0,29	1,16	0,04
<i>Med</i>	6,28	46	4,65	2,94	0,58	3,66	0,38	1,61	4,18	0,39
<i>Max</i>	9,15	1250	41,32	7,08	2,56	52,40	17,10	27,80	30,50	6,87
<i>Min</i>	4,10	6	0,15	0,18	0,03	0,26	0,03	0,09	0,45	0,02
σ	0,73	140	6,35	1,27	0,65	6,03	1,45	3,73	3,74	0,94
<i>K var.(%)</i>	12	166	98	43	85	118	190	130	75	135

Padavine iz pravca WE-CE se karakterišu relativno homogenim vrijednostima sadržaja jona i umjerenom varijacijom podataka, osim za kalijum, gdje odskaču visoke vrijednosti, kao i dominantnim udjelom jona kalijuma, natrijuma, sulfata i hlorida.

Padavine iz pravca S karakterišu se visokim ekstremima i odgovarajućom većom varijacijom podataka za sadržaj jona magnezijuma, kalcijuma, kalijuma i natrijuma, kao i dominacijom jona sulfata, natrijuma i hlorida.

Tabela 3.21. Statistička karakterizacija hemizma padavina iz EM-SEE pravca vazdušnih masa

Pravac EM-SEE	<i>pH</i>	<i>Ep</i>	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	<i>Cl</i>	K^+
		$\mu S/cm$	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
<i>G</i>	6,34	35	3,58	2,20	0,62	2,08	0,20	1,08	2,33	0,25
<i>C95</i>	7,60	181	13,34	4,08	2,13	8,12	0,62	7,82	7,08	2,51
<i>C5</i>	4,84	10	0,99	0,74	0,04	0,29	0,03	0,17	0,79	0,02
<i>Med</i>	6,41	28	3,21	2,37	0,70	2,38	0,24	1,04	2,42	0,29
<i>Max</i>	8,01	225	18,74	4,73	2,30	49,00	1,52	17,00	12,50	4,41
<i>Min</i>	4,51	10	0,81	0,35	0,04	0,17	0,02	0,15	0,59	0,01
σ	0,80	55	4,33	1,09	0,72	7,03	0,25	3,35	2,35	0,96
<i>K var.(%)</i>	13	101	86	44	74	183	87	157	78	155

Padavine iz pravca EM-SEE karakterišu se ujednačenim vrijednostima i relativno malom varijacijom podataka, osim za natrijum, kalcijum i kalijum, i dominantnim sadržajem sulfata, zatim ujednačenim prisustvom jona natrijuma, kalcijuma, hlorida i nitrata.

Padavine iz pravca NE karakterišu se homogenim nizovima svih podataka (homogeni hemijski sastav), osim za sadržaj kalijuma, i dominantnim prisustvom sulfata, zatim natrijuma i hlorida.

Padavine iz pravca EE-NEE karakterišu se većom baznošću, povećanom varijacijom podataka za sadržaj magnezijuma i kalijuma (izuzetno povećane visoke vrijednosti: razlika MAX i C95), zatim kalcijuma, kao i dominantnim učešćem sulfata, dok je sadržaj ostalih jona višestruko niži i relativno međusobno ujednačen.

Tabela 3.22. Statistička karakterizacija hemizma padavina iz NE pravca vazdušnih masa

Pravac NE	<i>pH</i>	<i>Ep</i>	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	<i>Cl</i>	K^+
		$\mu S/cm$	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>
<i>G</i>	6,25	62	4,12	1,89	0,51	3,07	0,39	2,10	3,30	0,41
<i>C95</i>	7,02	297	15,90	4,38	2,27	10,63	1,10	7,70	10,23	3,11
<i>C5</i>	4,68	22	0,99	0,49	0,04	0,72	0,10	0,53	1,60	0,05
<i>Med</i>	6,52	53	4,65	2,57	0,67	3,73	0,34	2,53	2,68	0,32
<i>Max</i>	7,24	315	18,23	4,69	2,69	14,26	1,25	11,41	10,87	11,72
<i>Min</i>	4,22	18	0,15	0,35	0,04	0,20	0,09	0,27	1,48	0,02
σ	0,73	92	4,71	1,40	0,70	3,45	0,38	2,57	2,84	2,53
<i>K var.(%)</i>	12	97	78	57	82	78	71	86	70	200

Tabela 3.23. Statistička karakterizacija hemizma padavina iz EE-NEE pravca vazdušnih masa

Pravac EE-NEE	<i>pH</i>	<i>Ep</i>	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	<i>Cl</i>	K^+
		$\mu S/cm$	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>	<i>mg/l</i>
<i>G</i>	6,33	61	6,27	2,18	0,51	2,75	0,42	2,02	2,80	0,62
<i>C95</i>	7,65	740	21,89	4,87	2,40	6,88	2,76	7,24	9,08	8,46
<i>C5</i>	5,02	12	1,47	0,27	0,04	0,58	0,06	0,33	0,77	0,04
<i>Med</i>	6,44	58	6,73	2,72	0,81	3,42	0,42	2,33	3,21	0,49
<i>Max</i>	8,48	2000	45,59	5,04	2,81	10,62	66,00	22,92	12,69	70,70
<i>Min</i>	4,44	6	0,81	0,18	0,04	0,15	0,03	0,26	0,28	0,02
σ	0,83	338	9,76	1,29	0,84	2,22	10,49	3,80	2,66	11,76
<i>K var.(%)</i>	13	220	99	49	84	63	454	118	72	350

Padavine iz nedefinisanog pravca pokazuju neku prosječnu sliku sastava „kontinentalnih“ i „morskih“ padavina. Vrijednosti pH imaju relativno široki opseg vrijednosti, od umjereno kisjelih do slabo alkalnih, relativno su dobro grupisane, sa maom tendencijom ka višim pH. U ovim padavinama preovlađuju sulfati, natrijum, magnezijum, hloridi i kalijum. Razlika u sadržaju jona i niskoj elektroprovodljivosti ukazuje na moguću povećan molekularni status konstituenata.

Tabela 3.24. Statistička karakterizacija hemizma padavina iz nedef. pravca vazdušnih masa

Pravac Nedef.	<i>pH</i>	<i>Ep</i>	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	<i>Cl</i>	K^+
		$\mu S/cm$	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
<i>G</i>	6,15	36	3,28	2,11	0,51	2,49	0,33	1,11	2,78	0,39
<i>C95</i>	7,09	101	9,63	3,69	2,17	11,58	8,31	5,20	7,51	8,87
<i>C5</i>	5,07	11	0,97	1,03	0,07	0,56	0,06	0,24	1,09	0,03
<i>Med</i>	6,53	38	3,36	2,17	0,69	2,74	0,27	1,17	2,83	0,47
<i>Max</i>	7,33	110	11,41	3,85	2,26	21,10	47,00	6,13	11,00	15,49
<i>Min</i>	4,21	6	0,81	0,71	0,04	0,15	0,06	0,10	0,95	0,03
σ	0,80	32	2,83	0,91	0,74	4,71	10,69	1,58	2,50	3,75
<i>K var.(%)</i>	13	67	68	39	85	115	361	93	71	218

Tabela 3.25. Prosječne vrijednosti parametara hemizma padavina prema pravcima vazdušnih masa

Pravac	H^+	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	<i>Cl</i>	K^+
	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$
<i>WM</i>	2,20	150,98	52,79	42,40	346,32	82,34	151,62	174,31	26,23
<i>WE-CE</i>	2,61	143,23	49,83	41,11	349,82	85,97	187,90	144,88	285,62
<i>S</i>	2,93	134,49	47,21	42,59	222,60	62,53	143,37	140,98	17,88
<i>EM-SEE</i>	2,35	104,91	40,08	53,42	165,62	23,96	105,26	84,17	15,78
<i>NE</i>	4,27	125,31	39,72	46,91	192,17	43,60	148,80	114,17	32,33
<i>EE-NEE</i>	2,37	205,14	42,98	55,77	153,62	190,01	160,49	104,99	86,02
<i>Nedef.</i>	4,60	89,55	38,86	50,27	187,60	257,34	88,79	102,08	46,50

Konstituenti padavina iz WM i S pravca pokazuju asimetričnu raspodjelu udesno, u čemu se ističu natrijum, kalcijum i kalijum. Konstituenti iz pravaca WE-CE, EM-SEE i NE imaju izraženiju asimetriju udesno, naročito kalijum. Nizovi podataka za pravac EE-NEE takođe imaju asimetriju udesno, naročito magnezijum i kaliju, međutim nitrati imaju slabu asimetriju ulijevo.

Maksimalne vrijednosti prosječnih koncentracija jona u periodu 1995-2000 ravnomjerno su raspoređene u kišama iz tri pravca: WM, WE-CE i EE-NEE. Maksimum sulfata, amonijuma i magnezijuma je evidentiran u vazdušnim masama iz EE-NEE pravca, maksimum kalijuma i kalcijuma, u vazdušnim masama iz WE-CE pravca, maksimum

natrijuma podjednako iz WM i WE-CE pravca, a maksimum hlorida i nitrata, u vazдушnim masama iz WM pravca.

Padavine iz pravca WM karakteriše preovladavajuće prisustvo natrijuma, zatim kalcijuma i sulfata; iz pravca WE-CE, preovladavajuće prisustvo natrijuma i kalijuma, zatim kalcijuma, hlorida i sulfata; iz pravca S, preovladavajuće prisustvo natrijuma, zatim kalcijuma, hlorida i sulfata; iz pravca EM-SEE, preovladavajuće prisustvo natrijuma, kalcijuma i sulfata; iz pravca NE, preovladavajuće prisustvo natrijuma, kalcijuma, hlorida i sulfata; iz EE-NEE pravca, preovladavajuće prisustvo sulfata, zatim magnezijuma, kalcijuma, natrijuma i hlorida.

Tabela 3.26. Statistička karakterizacija hemizma padavina iz WM pravca vazдушnih masa

Pravac WM	H^+	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	K^+
	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$
A	2,20	150,98	52,79	42,40	346,32	82,34	151,62	174,31	26,23
G	0,57	93,94	44,54	25,83	193,70	46,99	89,11	130,98	13,25
C95	8,51	438,32	79,93	112,90	1064,64	239,68	523,45	333,05	89,90
C5	0,05	20,63	15,63	2,14	45,08	9,05	20,26	35,26	2,43
MED	0,55	104,10	49,24	29,21	182,25	46,07	82,83	134,12	12,28
MAX	58,88	2219,58	342,56	156,04	6589,82	1205,99	1741,52	2573,83	483,40
MIN	0,00	3,13	4,28	1,42	12,61	2,47	3,99	12,69	0,51
σ	5,70	211,06	35,84	36,60	638,74	121,34	201,00	211,93	47,84
KV (%)	260	140	68	86	184	147	133	122	182

Varijabilnost podataka je značajna za vazdušne mase iz pravca WM (većina jona, osim nitrata i amonijuma), WE-CE (kalijum, magnezijum, natrijum i kalcijum), S (natrijum, kalijum, kalcijum), EE-NEE (kalijum i kalcijum), EM-SEE (natrijum, kalcijum i kalijum) i NE (kalijum). Izražena je asimetrija udesno raspodjele koncentracija za većinu jona i pravaca vazдушnih masa, gdje se izdvajaju: kalijum, kalcijum i magnezijum za WM, kalijum za WE-CE i NE, kalijum i kalcijum za S i EM-SEE, magnezijum i kalijum za EE-NEE. Asimetrija je najmanje izražena za nitrata, koji za neke pravce, npr. S i WE-CE, imaju centratlnu raspodjelu.

Tabela 3.27. Statistička karakterizacija hemizma padavina iz WE-CE pravca vazdušnih masa

Pravac WECE	H^+	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	K^+
	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$
A	2,61	143,23	49,83	41,11	349,82	85,97	187,90	144,88	285,62
G	0,61	94,54	42,08	24,36	205,69	47,53	100,02	116,55	15,20
C95	12,34	426,54	78,33	107,73	1122,23	265,55	673,55	313,60	97,45
C5	0,05	21,01	11,60	2,14	44,37	7,82	17,42	33,06	2,56
MED	0,63	90,66	48,53	26,36	191,82	43,60	90,82	131,16	13,81
MAX	47,86	670,25	207,68	135,37	2994,78	722,28	1115,77	451,30	16062
MIN	0,01	3,13	2,85	2,14	20,01	1,65	7,98	12,69	0,77
σ	6,71	137,75	27,91	36,22	468,92	114,37	233,15	92,52	2036,88
KV (%)	257	96	56	88	134	133	124	64	713

Tabela 3.28. Statistička karakterizacija hemizma padavina iz S pravca vazdušnih masa

Pravac S	H^+	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	K^+
	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$
A	2,93	134,49	47,21	42,59	222,60	62,53	143,37	140,98	17,88
G	0,63	92,69	41,68	26,89	153,66	34,93	84,94	110,16	9,46
C95	15,40	399,53	79,75	119,27	681,38	166,50	441,72	352,58	58,43
C5	0,05	20,63	15,70	4,27	43,50	6,58	14,40	32,72	1,02
MED	0,52	96,91	47,46	32,06	159,20	30,85	80,09	117,90	9,97
MAX	79,43	860,32	114,19	141,79	2279,25	1406,71	1387,23	860,29	175,71
MIN	0,00	3,13	2,85	1,42	11,31	2,47	4,49	12,69	0,51
σ	8,20	132,18	20,41	36,13	262,16	118,94	186,14	105,43	24,04
KV (%)	280	98	43	85	118	190	130	75	135

Tabela 3.29. Statistička karakterizacija hemizma padavina iz EE-NEE pravca vazdušnih masa

Pravac EE-NEE	H^+	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	K^+
	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$
A	2,37	205,14	42,98	55,77	153,62	190,01	160,49	104,99	86,02
G	0,41	130,51	35,10	28,40	119,54	34,52	100,73	78,95	15,87
C95	9,55	455,80	78,54	133,24	299,26	227,09	361,03	256,24	216,28
C5	0,02	30,64	4,28	2,14	25,32	4,94	16,59	21,80	0,97
MED	0,36	140,05	43,89	44,89	148,76	34,14	116,02	90,54	12,53
MAX	36,31	949,11	81,36	156,04	461,94	5429,42	1143,71	357,94	1808,26
MIN	<GD	16,88	2,85	2,14	6,52	2,47	12,97	7,90	0,51
σ	6,00	203,12	20,88	46,74	96,61	863,07	189,70	75,16	300,84
KV (%)	253	99	49	84	63	454	118	72	350

Tabela 3.30. Statistička karakterizacija hemizma padavina iz EM-SEE pravca vazdušnih masa

Pravac EM-SEE	H^+	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	K^+
	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$
A	2,35	104,91	40,08	53,42	165,62	23,96	105,26	84,17	15,78
G	0,42	75,25	35,20	34,44	90,65	16,79	53,98	65,53	6,41
C95	14,48	275,98	65,80	117,70	348,59	50,67	379,52	199,05	63,62
C5	0,03	20,63	11,99	2,14	12,77	2,51	8,68	22,28	0,60
MED	0,39	68,78	37,82	42,04	105,70	20,57	51,90	64,17	7,42
MAX	30,90	390,15	76,36	127,54	2131,36	125,04	848,30	352,58	112,79
MIN	0,01	16,88	5,71	2,14	7,39	1,65	7,49	16,64	0,26
σ	5,65	89,30	17,58	39,41	302,68	20,59	165,49	65,65	24,17
KV (%)	240	85	44	74	183	86	157	78	153

Tabela 3.31. Statistička karakterizacija hemizma padavina iz NE pravca vazdušnih masa

Pravac NE	H^+	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	K^+
	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$
A	4,27	125,31	39,72	46,91	192,17	43,60	148,80	114,17	32,33
G	0,50	85,87	30,52	28,53	133,35	31,86	104,84	93,20	10,51
C95	23,22	331,12	70,73	125,61	462,37	90,49	384,23	288,54	79,62
C5	0,10	20,63	7,85	2,14	31,32	8,23	26,45	45,00	1,24
MED	0,30	96,91	41,39	37,05	162,24	27,97	126,25	75,59	8,18
MAX	60,26	379,52	75,65	148,91	620,27	102,83	569,36	306,60	299,76
MIN	0,06	3,13	5,71	2,14	8,70	7,40	13,47	41,75	0,51
σ	12,80	98,14	22,61	38,69	150,10	30,89	128,15	80,11	64,59
KV (%)	300	78	57	82	78	71	86	70	200

Tabela 3.32. Statistička karakterizacija hemizma padavina iz nedef. pravca vazdušnih masa

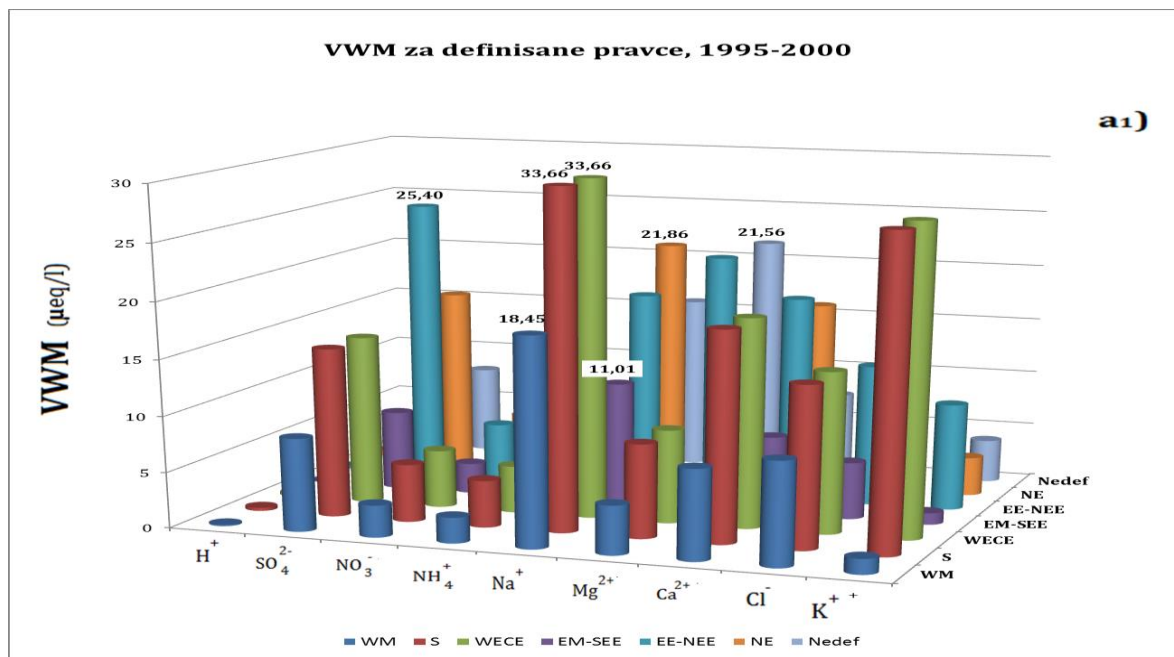
Pravac Nedef.	H^+	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	K^+
	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$	$\mu eq/l$
A	4,60	89,55	38,86	50,27	187,60	257,34	88,79	102,08	46,50
G	0,55	71,34	36,23	29,45	127,82	30,02	60,59	80,59	11,49
C95	15,13	202,51	59,66	120,55	528,06	870,68	261,98	217,25	236,79
C5	0,08	20,07	18,34	3,95	38,89	6,91	15,37	30,39	0,97
MED	0,27	75,34	36,40	39,19	130,06	24,68	60,38	83,63	13,30
MAX	61,66	237,59	62,09	125,40	917,79	3866,40	305,89	310,27	396,18
MIN	0,05	16,88	17,13	2,14	27,40	4,94	4,99	26,80	0,77
σ	13,97	59,02	13,64	41,01	206,53	902,72	79,28	71,55	98,07
KV (%)	303	66	35	82	110	351	89	70	211

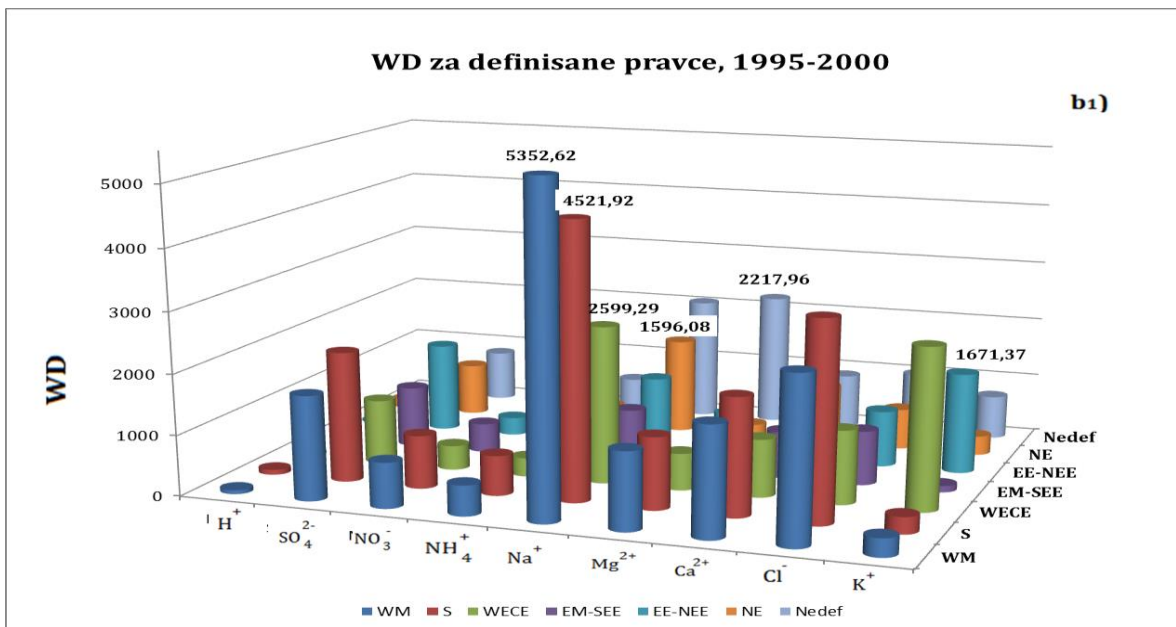
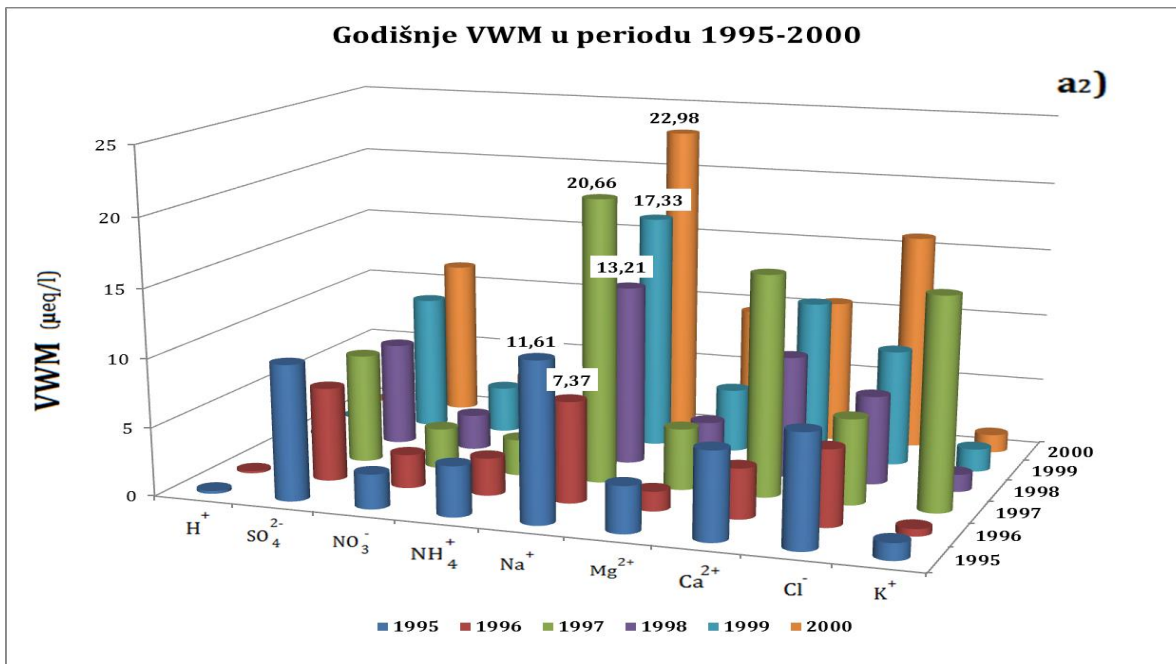
3.3.2.4. Ponderisane vrijednosti koncentracija

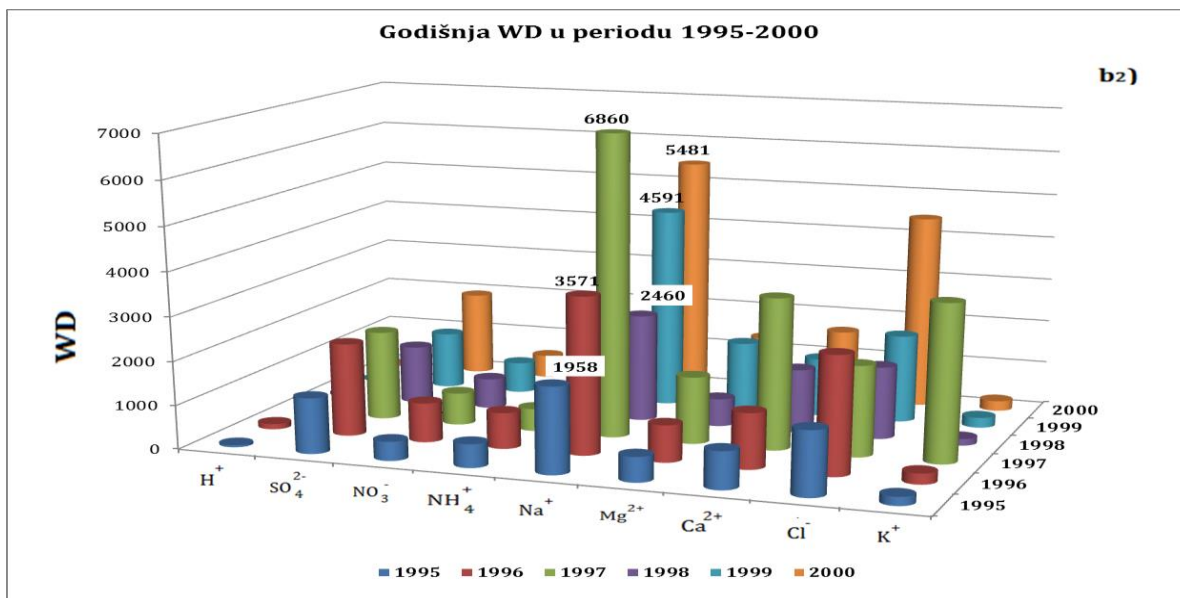
Ponderisane vrijednosti, kao koncentracije normirane prema ukupnoj količini padavina, daju reprezentativniju informaciju o jonskom sastavu padavina.

Hemijski sastav padavina, izražen preko ponderisanih vrijednosti (Volume-Weighted Mean - VWM), izračunatih u mg/l i $\mu\text{eq/l}$ prema jednačini (3.1), prikazan je na Slici 3.7. i u Tabelama 3.33. i 3.35.

Prosječno godišnje, u 6-godišnjem ispitnom periodu, najveći sadržaj, izražen u mg/l, imao je natrijum (3,18-8,64 mg/l), koji je bio najzastupljeniji katjon, zatim sulfati (3,60-5,56mg/l) i hloridi (3,31-9,39mg/l) od anjona (Tabela 3.33.). Ukupni redosljed ponderisanih vrijednosti (VWM) koncentracija (mg/l) jonskih vrsta u padavinama dat je niže.







Slika 3.7. VWM i WD u preovladavajućim vazdušnim masama (a_1 i a_2) i godišnje (b_1 i b_2)

Tabela 3.33. Ponderisane vrijednosti (VWM) jonskog sastava padavina (u mg/l)

Godine	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	K^+
1995	4,40	1,98	0,69	3,24	0,50	1,22	3,71	0,55
1996	4,98	2,72	0,73	4,01	0,50	1,24	4,64	0,47
1997	5,37	2,50	0,51	8,64	1,02	3,78	4,02	7,66
1998	3,60	2,42	0,39	3,18	0,44	1,65	3,31	0,34
1999	4,54	3,21	0,50	7,64	1,40	1,95	5,17	0,66
2000	5,56	1,96	0,64	7,49	0,99	1,95	9,39	0,53
1995-2000	4,70	2,48	0,59	5,34	0,75	1,86	4,85	1,50

Tabela 3.34. Redosljed jona prema sadržaju u mg/l i godinama u periodu 1995-2000

1995	$SO_4^{2-} > Cl^- > Na^+ > NO_3^- > Ca^{2+} > NH_4^+ > K^+ > Mg^{2+}$
1996	$SO_4^{2-} > Cl^- > Na^+ > NO_3^- > Ca^{2+} > NH_4^+ > Mg^{2+} > K^+$
1997	$Na^+ > K^+ > SO_4^{2-} > Cl^- > Ca^{2+} > NO_3^- > Mg^{2+} > NH_4^+$
1998	$SO_4^{2-} > Cl^- > Na^+ > NO_3^- > Ca^{2+} > Mg^{2+} > NH_4^+ > K^+$
1999	$Na^+ > Cl^- > SO_4^{2-} > NO_3^- > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > NH_4^+$
2000	$Cl^- > Na^+ > SO_4^{2-} > NO_3^- > Ca^{2+} > Mg^{2+} > NH_4^+ > K^+$
1995-2000	$Na^+ > Cl^- > SO_4^{2-} > NO_3^- > Ca^{2+} > K^+ > Mg^{2+} > NH_4^+$

Redosljed jona iz Tabele 3.34. određen je vrijednostima prosječne količine jona, navedene u Tabeli 3.33. Uočava se fluktuacija sadržaja jona iz godine u godinu. U prve dvije godine 1998.g. anjoni dominiraju u težinskom sastavu: najviše je sulfata i hlorida. Zatim slijede natrijum, nitrati pa kalcijum. Na posljednjem mjestu smjenjuju se

magnezijum, kalijum i amonijum. U 1997. g. dominiraju kationi, naročito kalijum, koji sa posljednjih pozicija dolazi na drugo mjesto, iza natrijuma. Tada je u sulfata bilo više od hlorida, a kalcijuma od nitrata. U posljednje dvije godine dominira morski uticaj: na prve dvije pozicije smjenjuju se natrijum i hloridi, a poslije njih su sulfati i nitrati. Ostali kationi su na kraju ove rang-liste, s tim što maksimalne hloride prati minimalni kalijum, a maksimalne nitrata, minimalni amonijum. Sastav padavina prema težinskim VWM vrijednostima u ukupnom periodu, odgovara onom u 1999.g., sa najvećim učešćem natrijuma i hlorida, a najmanjim, magnezijuma i amonijuma.

Sulfati, natrijum, kalijum i kalcijum su imali apsolutni maksimum sadržaja u 1997.g., hloridi u 2000.g., nitrati i magnezijum u 1999.g., amonijum u 1996.g.

Godišnja varijacija prosječnog težinskog sadržaja pojedinog jona, izražena odnosom max/min, bila je najveća za sadržaj kalijuma, zbog vrijednosti u 1997.g., čak 22,5 (sa izuzetkom ove godine – samo 1,94). Za ostale jone, varijacija je bila za nijansu veća za katione (magnezijum 3,2; kalcijum 3,1; natrijum 2,7; amonijum 1,9), nego za anjone (hloridi 2,8; sulfati 1,5; nitrati 1,6).

Godišnji maksimumi kation-anjon vezani su većinom za kombinaciju natrijum-sulfati, a u posljednje dvije godine natrijum-hloridi.

Najveća prosječna mineralizacija bila je u posljednjim godinama perioda: 2000.g. 77,53mg/l i 1999.g. 59,59mg/l, najviše zbog udjela natrijuma i hlorida, što takođe potvrđuje preovladavajući morski uticaj na sastav padavina. Najmanja mineralizacija je bila 1996-1997, kada su povećani udio imali sulfati (najvjerovatnije nss-frakcija) i kalijum (očigledno kontinentalnog porijekla).

Učešće jona u padavinama regiona receptora razlikuje se od onoga u neposrednom kontinentalnom zaleđu, tako što je u zaleđu najveće učešće kationa kalcijuma (umjesto natrijuma u Primorju), a povećano je učešće amonijuma, što može biti lokalni uticaj resuspenzije sa tla i izopstanak neposrednog uticaja morskog spreja na poziciju receptora. Učešće sulfata je veće u zaleđu, a hlorida u Primorju. Prema podacima iz Tabele 3.33., u našem ispitnom periodu 1995-2000 udio kationa je gotovo identičan, a udio hlorida je najveći, za razliku od podataka ZHMS, gdje je u periodu 1998-2008 udio sulfata najveći.

Ako se koncentracije jona izraze u ekvivalentima, redosljed u zastupljenosti jona je nešto drugačiji (Tabela 3.35.).

Tabela 3.35. Ponderisane vrijednosti (VWM) parametara kvaliteta padavina (u $\mu\text{eq/l}$)

Joni Godine	H^+	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl	K^+
1995	0,21	9,90	2,53	3,69	11,61	3,40	6,43	8,20	1,23
1996	0,16	6,87	2,46	2,74	7,37	1,43	3,67	5,57	0,53
1997	0,17	8,00	2,94	2,64	20,66	4,49	16,06	6,26	15,42
1998	0,11	7,57	2,58	1,68	13,21	3,56	8,92	6,51	1,27
1999	0,15	9,93	3,39	2,21	17,33	4,67	11,70	8,54	1,67
2000	0,16	11,51	2,96	2,48	22,98	9,52	10,61	15,98	1,33
Ukupno	0,21	9,90	2,53	3,69	11,61	3,40	6,43	8,20	1,23

Redosljed ponderisanih vrijednosti (VWM) koncentracija ($\mu\text{eq/l}$) jonskih vrsta u padavinama, bio je:

Tabela 3.36. Redosljed jona prema sadržaju u $\mu\text{eq/l}$ i godinama u periodu 1995-2000

1995	$Na^+ > SO_4^{2-} > Cl > Ca^{2+} > NH_4^+ > Mg^{2+} > NO_3^- > K^+$
1996	$Na^+ > SO_4^{2-} > Cl > Ca^{2+} > NO_3^- > NH_4^+ > Mg^{2+} > K^+$
1997	$Na^+ > Ca^{2+} > K^+ > SO_4^{2-} > Cl > Mg^{2+} > NO_3^- > NH_4^+$
1998	$Na^+ > Ca^{2+} > SO_4^{2-} > Cl > Mg^{2+} > NO_3^- > NH_4^+ > K^+$
1999	$Na^+ > Ca^{2+} > SO_4^{2-} > Cl > Mg^{2+} > NO_3^- > NH_4^+ > K^+$
2000	$Na^+ > Cl > SO_4^{2-} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > NO_3^- > NH_4^+ > K^+$
1995-2000	$Na^+ > Cl > SO_4^{2-} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > NO_3^- > K^+ > NH_4^+$

Po uzajamnoj zastupljenosti jona razlikuju se dva pod-perioda: 1995-1996 i 1998-1999. Najviše je zastupljen natrijum, i po godinama i u ukupnom periodu. Natrijum prate kalcijum, sulfati i hloridi. Najmanje zastupljeni jon je kalijum, a samo u karakterističnoj 1997.g., amonijum. Sadržaj amonijuma je bio relativno veći u prvom dijelu perioda, naročito u 1995.g., kada je njegovo učešće ispred magnezijuma i nitrata. Učešće magnezijuma je najčešće veće od nitrata. U periodu 1995-1996 relativno je povećano učešće anjona, za razliku od period 1991998-1999, a naročito u 1997.g., kada su dominirali katjoni. Tek 2000.g. relativno učešće anojna raste, po rangi odmah iza natrijuma, s tim što sada hloridi ispred sulfata. Situacija u 1997.g. je u izvjesnom smislu drugačija u odnosu na ostale godine. Tada je učešće kalijuma značajno povećano u odnosu na ostale godine, a najmanje su zastupljeni nitrati mi amonijum. Prema podacima za ukupni istražni periodu,

relativno učešće jona je najbližije onom u 2000.g. kada je izražen morski uticaj na sastav padavina. Najizrazitiji je skok udjela magnezijuma na treću poziciju u 1999.g. Inače, pozicija magnezijuma je značajno viša, nego u redosljedu prema težinskom sadržaju, ali ona ipak ilustruje doprinos marinskog uticaja ukupnom sastavu padavina, bilo iz kog pravca da dolazi (WM, S, EM-SEE).

Najveća mineralizacija je bila u 1997.g. i 2000.g., a najmanja u 1996.g. Maksimalnu katjon-anjon kombinaciju su imali joni natrijuma i sulfata, a samo 2000.g. natrijuma i hlorida, kada je marinski uticaj (lokalni i regionalni) bio najveći. Odgovarajuće vrijednosti u ukupnom periodu indiciraju na preovlađujući uticaj godina sa manjom mineralizacijom, što nije slučaj sa težinskim koncentracijama, gdje sve godine ravnomjerno doprinose ukupnom sastavu padavina.

Pojedinačno, najveći sadržaj sulfata, hlorida, natrijuma i magnezijuma, dakle pretežno morskih komponenti, je bio u 2000.g., nitrata u 1999.g., kalcijuma i kalijuma u 1997.g., a amonijuma u 1995.g. Ovakav doprinos potvrđuje marinski uticaj u 2000.g. i terigeni u 1997.g.

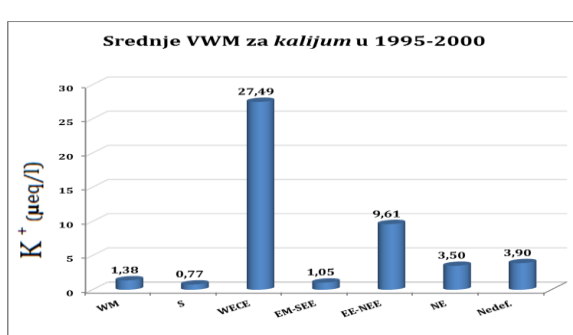
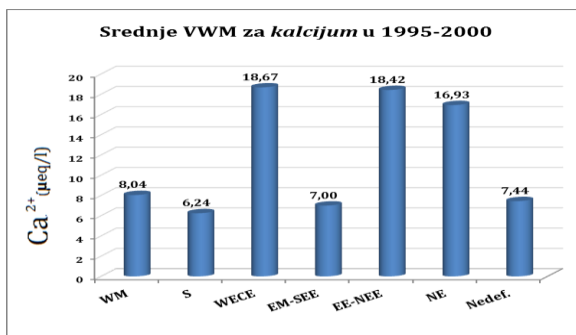
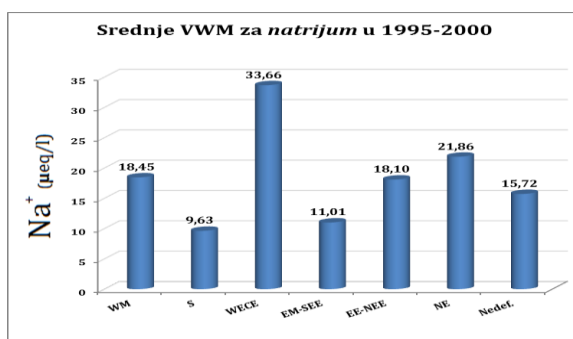
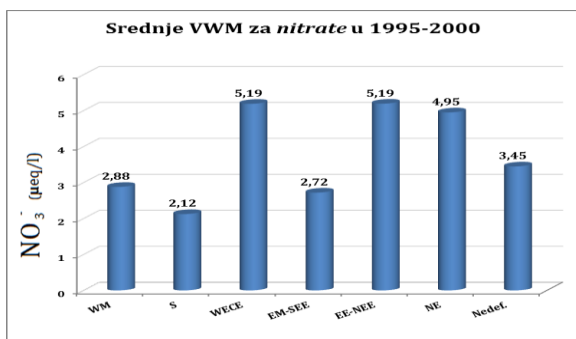
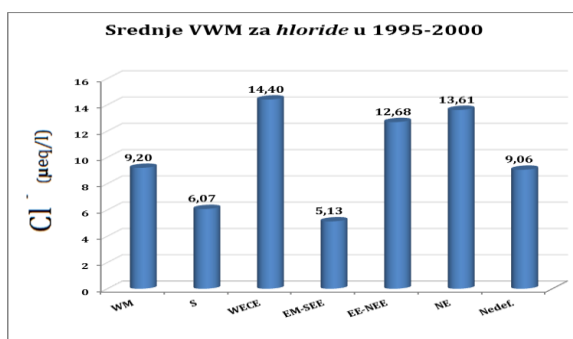
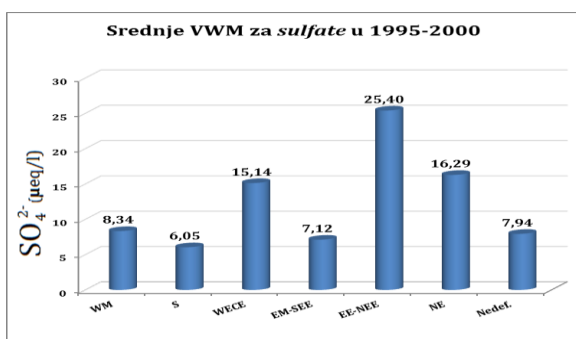
Odnos maksimalnih i minimalnih količina pojedinih jona je značajno varirao za mnoge jone i približno iznosio: za H^+ 1,9; za Na^+ 3,1; za K^+ 29,1 (bez 1997.g. – 3,1); za Ca^{2+} 4,3; za Mg^{2+} 6,7; za NH_4^+ 2,2; za Cl^- 2,9; za SO_4^{2-} 1,7; za NO_3^- 1,4. Godišnja varijabilnost sadržaja jona u oba načina izražavanja koncentracija, je dosta ujednačena, veća za Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} i Cl^- , od one za NH_4^+ , SO_4^{2-} i NO_3^- . Izuzetak je izrazito veliki odnos max/min za kalijum, što je uslovljeno visokom vrijednošću u 1997.g. Svakako, to je posljedica izvora emisije iz različitih pravaca vazdušnih masa i pridružene količine padavina na lokaciji receptora.

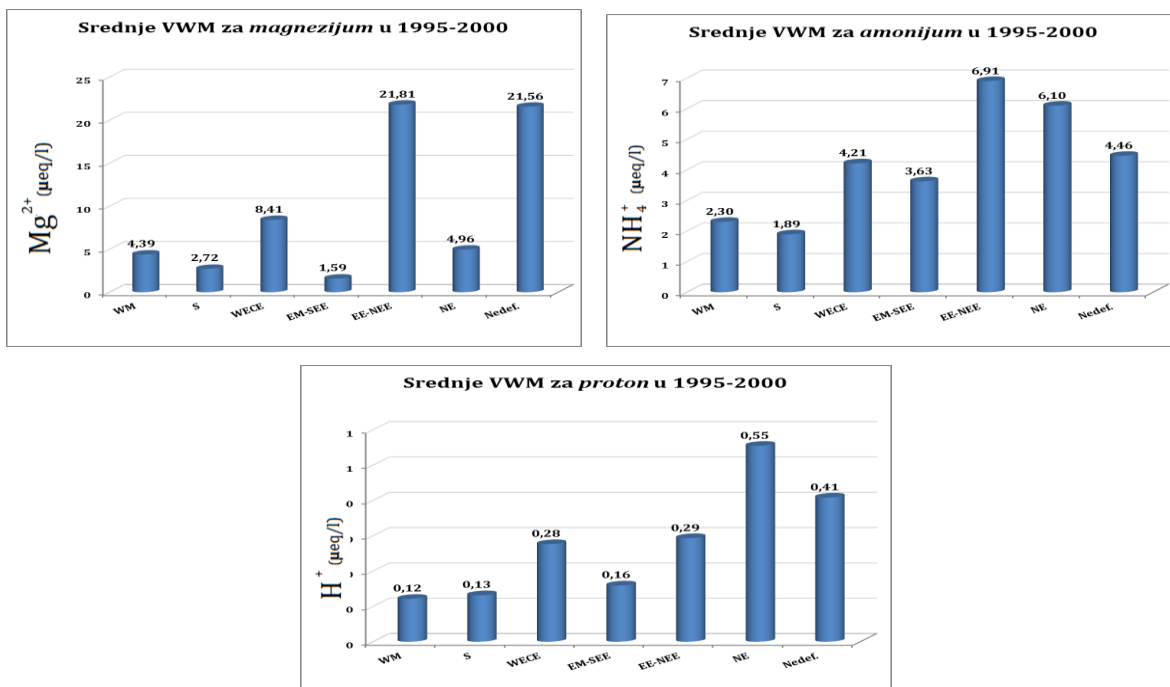
Vrijednosti VWM za pojedine ispitivane jone prezentuju njihov doprinos iz različitih pravaca vazdušnih masa i odgovarajući uticaj regionalnih izvora emisije (Slika 3.8.). Uočljiv je preovladavajući doprinos VWM sulfata iz sjevernih i sjeveroistočnih regiona Evrope, kroz nemorsku frakciju (25,40 μ eq/l, 16,29 μ eq/l i 15,14 μ eq/l, respektivno). Najmanje vrijednosti su bile iz južnih pravaca, S i EM-SEE. To ukazuje na antropogenu prirodu njihovog izvora, zasnovanu na korišćenju uglja (termoelektrane) i tečnog goriva sa

visokim sadržajem sumpora, kao i stare tehnologije, pri kojima nema kontrole emisije, koje se još koriste u regionu.

Isti tip raspodjele VWM prema pravcima vazдушnih masa bio je i za hloride i nitrate, samo sa nižim apsolutnim iznosima VWM. Kod hlorida, maksimalni VWM bio je iz WE-CE pravca, 14,40 μ eq/l, a za nitrate iz WE-CE i EE-NEE pravca, po 5,19 μ eq/l.

Kod natrijuma ističe se maksimalna ponderisana vrijednost iz pravaca WE-CE (33,66 μ eq/l), kao i za hloride. I ovdje je značajan doprinos iz sjevernih pravaca, a od





Slika 3.8. Srednje ponderisane vrijednosti (VWM) za pravce vazdušnih masa, razvrstane u šest kategorija, kao i vrijednosti neidentifikovanog pravca za period ispitivanja 1995-2000

južnih pravaca, srazmjerno je značajan doprinos WM pravca (18,45μeq/l). VWM za kalcijum prati tip raspodjele doprinosa iz odgovarajućih pravaca vazdušnih masa, kao i natrijum i hloridi, najveći iz pravaca WE-CE (18,67μeq/l), EE-NEE (18,42μeq/l) i NE (16,93μeq/l), a od južnih pravaca, iz WM (8,04μeq/l).

Za razliku od ostalih, najveći VWM za kalijum je vezan za pravac WE-CE (56% od ukupnog doprinosa), a u manjoj mjeri i za pravac EE-NEE. Doprinos iz ova dva pravca čini 78% od ukupnog. Doprinos iz ostalih, naročito južnih pravaca, je zanemarljiv. Magnezijum ima najveće vrijednosti VWM iz sjeveroistočnih regiona Evrope (21,81 μeq/l) i iz nedefinisanog pravca (21,56μeq/l), koji su značajno veći od ostalih doprinosa.

U slučaju amonijuma, doprinos je najujednačeniji, gdje se ističe doprinos ponderisanim vrijednostima iz EE-NEE (6,91μeq/l) i NE pravca (6,10μeq/l). Srednja vrijednost odnosa Na^+/Cl^- i $(\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)/\text{NH}_4^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+$ su 1.090 i 0.904, respektivno [133], u ukupnom mjernom periodu.

Srednje godišnje ponderisane vrijednosti (VWM) koncentracija mjerenih jona u regionu receptora uglavnom su u saglasnosti sa rezultatima u susjednim oblastima [92], u

okviru godišnjih varijacija. Generalno, VWM za SO_4^{2-} je viša nego ona, mjerena u wet-only padavinama u obalnim područjima Sredozemlja, u Patrasu, Grčka (89.9, 105.4, 112.1, 75.1, 94.5 i 115.7 $\mu\text{eq/l}$ u 1995, 1996, 1997, 1998, 1999 i 2000 respektivno), dok su VWM za Ca^{2+} u 1995 (62.1 $\mu\text{eq/l}$) i 1996 (61.0 $\mu\text{eq/l}$) niže, ali su u 1998 (82.2 $\mu\text{eq/l}$), 1999 (97.1 $\mu\text{eq/l}$) i 2000 (97.3 $\mu\text{eq/l}$) u saglasnosti sa rezultatima za Patras. U 1997.g. VWM za Ca^{2+} (189.6 $\mu\text{eq/l}$) bila je dvostruko viša, nego u drugim periodima, kao i od rezultata za Patras. Takođe, VWM za Mg^{2+} u 1997 (84.3 $\mu\text{eq/l}$), 1999 (114.8 $\mu\text{eq/l}$) i 2000 (81.3 $\mu\text{eq/l}$) bile su značajno više, nego u 1995 (39.4 $\mu\text{eq/l}$), 1996 (42.5 $\mu\text{eq/l}$) i 1998 (35.9 $\mu\text{eq/l}$), takođe u Patrasu. Klifovi u ovom regionu su uglavnom krečnjačkog ili dolomitskog sastava.

Morski uticaj na sastav padavina na području Soluna je evidentiran u slučaju Ca^{2+} i Mg^{2+} , antropogeni uticaj na sve konstituente je potvrđen studijom jonskih odnosa i analizom korelacija [6]. Kopneni izvori, kao krečnjački kamenolomi, šume i spaljivanje biomase, kao i poljoprivredne aktivnosti, ostvaruju doprinos u regionalnoj i sub-regionalnoj skali, uz dodatnu lokalnu emisiju iz industrijskih izvora.

U odnosu na period 1998-2008, gdje je najzastupljeniji katjon kalciju, u ovom periodu najveći udio ima natrijum, pa kalcijum. Redosljed anjona je isti, gdje hlorida ima aviše od sulfata.

3.3.3. Jonski balans

Izračunavanje jonskog bilansa jedna je od metoda provjere kvaliteta podataka. Jonski bilans (JB) je izračunat prema jednačini 3.3. Vrijednost jonskog bilansa za koncentracije jona, izražene u $\mu\text{eq/l}$, dat je u Tabeli 3.37.

$$JB = \frac{\sum K - \sum A}{\sum A + K} \quad (4.3)$$

gdje je: $\sum K$ - suma katjona; $\sum A$ - suma anjona; $\sum A + K$ – suma anjona i katjona

Tabela 3.37. Proračun jonskog bilansa za ekvivalentne koncentracije jona, 1995-2000

Suma jona		Jonski balans = $(\sum K - \sum A) / \sum A + K$
$\sum A$ ($\mu\text{eq/l}$)	198653,69	0,28
$\sum K$ ($\mu\text{eq/l}$)	349859,94	
$\sum A + K$ ($\mu\text{eq/l}$)	548513,63	

Ekvivalentni udio katjona bio je veći od anjona, što je posljedica izostanka uključenja sadržaja drugih jona u proračun jonskog bilansa, kao hidrokarbonata, fosfata i drugih, koji su realni konstituenti padavina, ali za koje nije bilo podataka u ovom periodu. Zbog toga vrijednost jonskog bilansa u izvjesnoj mjeri prekoračuje optimalnu vrijednost ($\pm 10\%$), što ukazuje na to da u realnom sastavu padavina učestvuju još neki joni, koji nijesu uzeti u proračun bilansa, prije svega hidrokarbonati, joni organskih kiselina, neorganski anjoni i katjoni.

3.3.4. Mokra depozicija

Ukupna mokra depozicija ispitivanih jona (WD), izračunata po jednačini 3.2., prikazana je po pojedinim godinama i u ukupnom istraživačkom periodu, na dva načina: u masenim i ekvivalentnim težinama, u Tabelama 3.38. i 3.39., a prema definisanim pravcima vazdušnih masa, na Slici 3.9.

Tabela 3.38. Mokra depozicija padavina u periodu 1995-2000.

WD	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	K^+
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
1995	61,30	27,55	9,66	45,09	7,00	17,04	51,68	7,72
1996	98,34	53,70	14,31	79,11	9,90	24,50	91,56	9,23
1997	98,63	45,89	9,32	158,71	18,73	69,43	73,86	140,81
1998	64,65	43,42	6,92	57,07	7,82	29,56	59,33	6,09
1999	61,49	43,43	6,79	103,50	18,89	26,35	70,06	8,91
2000	94,62	33,44	10,93	127,54	16,84	33,19	159,96	9,10
1995-2000	79,25	41,86	9,87	89,90	12,63	31,27	81,76	25,20

Najveća WD sulfata je izmjerena u 1996.g. i 1997.g. (98mg/l i 99mg/l, odnosno 2047 μ eq/l i 2054 μ eq/l). I većina ostalih jona imali su najveću depoziciju u ovim dvijema godinama: amonijum i nitrati u 1996.g. (796 μ eq/l i 866 μ eq/l), a natrijum i kalcijum u 1997.g. (6903 μ eq/l i 3465 μ eq/l). Kalijum je takođe imao najveću vrijednost u ovoj godini, 3601 μ eq/l, znatno veću od vrijednosti depozicije u ostalim godinama. Mokra depozicija

magnezijuma je bila najveća u 1999.g. (1554 μ eq/l), ali za nijansu manja u 1997.g. (1541 μ eq/l). Jedino je maksimum mokre depozicije hlorida bio u 2000.g. (4511 μ eq/l). Ove i 1999.g. evidentirano je povećano učešće morskog uticaja na sastav padavina, pa su relativno velike vrijednosti WD izmjerene i za natrijum i magnezijum.

Tabela 3.39. Mokra depozicija padavina u periodu 1995-2000.

WD	H^+ μ eq/l	SO_4^{2-} μ eq/l	NO_3^- μ eq/l	NH_4^+ μ eq/l	Na^+ μ eq/l	Mg^{2+} μ eq/l	Ca^{2+} μ eq/l	Cl^- μ eq/l	K^+ μ eq/l
1995	47,57	1276,26	435,17	535,68	1961,44	575,69	850,37	1457,74	197,56
1996	115,40	2047,43	866,18	793,50	3441,04	814,05	1221,78	2582,67	236,18
1997	107,35	2053,53	740,18	516,41	6903,41	1540,85	3464,79	2083,24	3601,44
1998	35,65	1346,08	700,36	383,44	2482,39	642,96	1474,59	1673,58	155,84
1999	27,97	1280,29	700,47	376,22	4501,78	1554,25	1314,82	1976,13	227,77
2000	58,88	1969,97	539,41	465,36	5544,92	1384,98	1656,13	4511,92	232,83
1995-2000	65,95	1650,10	673,41	529,00	3910,25	1038,62	1560,13	2306,22	644,45

Mokra depozicija pojedinih jona, u padavinama iz različitih definisanih pravaca vazdušnih masa, prikazana je na Slici 3.9.

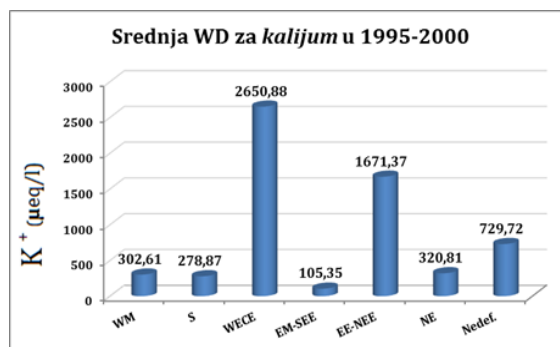
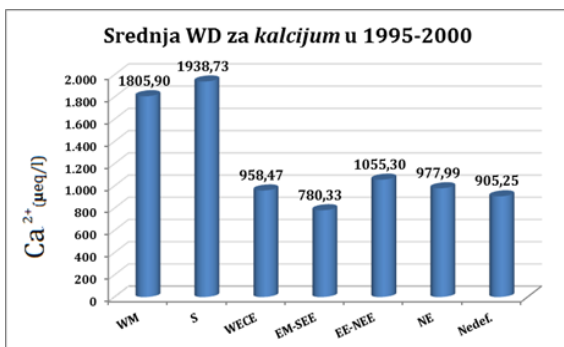
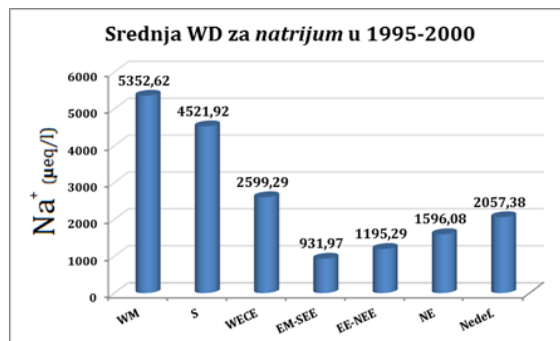
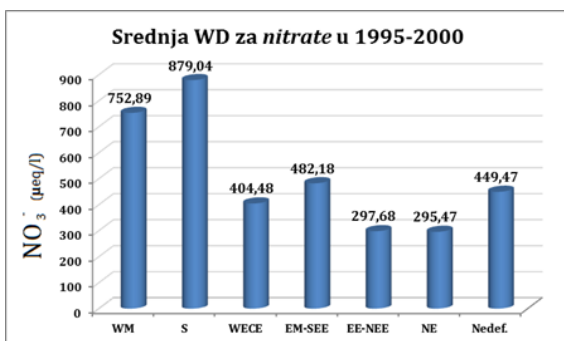
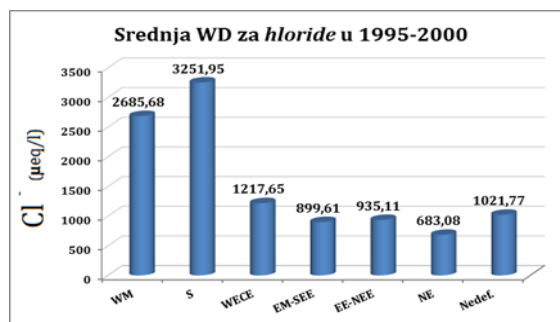
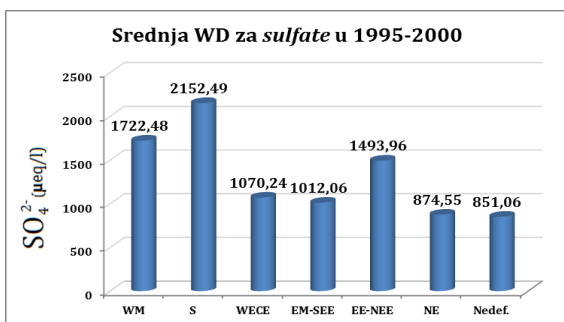
Maksimalna depozicija je vezana za padavine iz pravca Centralnog Sredozemlja (sulfati, hloridi, kalcijum, nitrati, amonijum), zatim iz pravca Zapadnog Sredozemlja (maksimum za natrijum i sekundni maksimum za sulfate, hloride, nitrata i kalcijum).

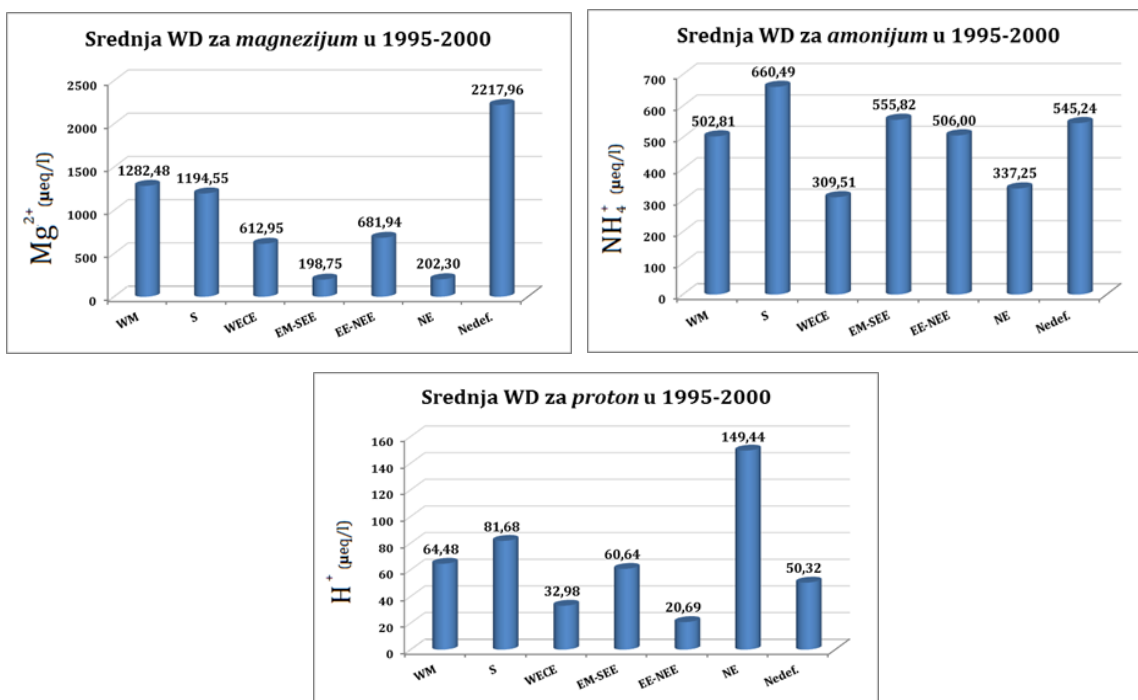
Ukupna mokra depozicija sulfata, u padavinama iz pravca Sjeverne Evrope (875 μ eq/l) i Istočne-Sjeveroistočne Evrope (1493 μ eq/l) je značajna. Ipak, najveća mokra depozicija sulfata bila je iz pravca S (2152 μ eq/l), a zatim iz pravca WM (1722 μ eq/l). U regionu Centralnog Sredozemlja postoji nekoliko vulkana, lociranih u Južnoj Italiji. Vezuv, Etna i Stromboli, kao prirodni izvori, emituju sumpor-dioksid. Pored toga, ovi vulkani emituju azotne okside, hloride itd. Nemorska frakcija sulfata uglavnom potiče iz pravca EE-NEE.

Mokra depozicija hlorida je bila znatno veća iz pravca S (3252 μ eq/l) i WM (2686 μ eq/l), nego iz ostalih pravaca. Najmanji doprinos iz pravca NE je oko 5 puta manji od onog iz pravca S.

Mokra depozicija nitrata je bila najveća iz južnih pravaca, S, WM i EM-SEE. Mokra depozicija iz ova tri pravca čini oko 67% ukupne mokre depozicije. Ističe se srazmjerno značajna vrijednost iz nedefinisanog pravca.

I natrijum i kalcijum imaju isti tip doprinosa mokroj depoziciji, kao i sulfati, hloridi i nitrati: najveći doprinos je iz S ili WM pravca. S tim što je doprinos ostalih pravaca za kalcijum srazmjerno veći u odnosu na natrijum, što je posljedica većeg terigenog uticaja. Ostali joni imaju drugačiji tip raspodjele mokre depozicije prema definisanim pravcima vazdušnih masa. Kalijum pretežno dolazi iz pravca WE-CE, a u manjoj mjeri i iz pravca EE-NEE. Doprinos iz pravca WE-CE čini oko 44% ukupnog doprinosa, a iz ova dva pravca, oko 71% ukupnog doprinosa.





Slika 3.9. Mokra depozicija jona (WD) za pravce vazдушnih masa, razvrstane u šest kategorija, kao i vrijednosti neidentifikovanog pravca za period ispitivanja 1995-2000

Magnezijum ima najveće vrijednosti WD u padavinama iz nedefinisanog pravca. Oko dvostruko manja je mokra depozicija iz južnih pravaca WM i S, koji su osnovni pravci morskog doprinosa. U ujednačenoj raspodjeli doprinosa amonijuma, ističe se doprinos mokroj depoziciji iz S pravca. Zanimljivo je da je iz ovog pravca VWM najmanja. U sljedećem rangu doprinosa je čitav niz pravaca: WM, EE-NEE, EM-SEE, neidentifikovani. Najnižem rangu doprinosa mokroj depoziciji pripadaju pravci WE-CE i NE.

U apsolutnom iznosu, najveća je mokra depozicija natrijuma (WM) i hlorida (S), zatim kalijuma (WE-CE), magnezijuma (neidentifikovani pravac) i sulfata (S).

3.3.5. Kisjelost padavina

Evidentirano je 105 slučajeva kisjelih padavina (pH<5,6) u ukupnom periodu, što čini 17% od ukupnog broja padavina. Raspored kisjelih padavina po godinama je prikazan u Tabeli 3.40. Broj slučajeva se kretao 13-22, ili u procentima 12-21%, tj. prosječno 17% za

ukupni period. To je značajno veći broj, nego za širi period 1998-2008. Osim toga, ovdje je i trend pH u ukupnom periodu izrazito rastući, mada treba uzeti u obzir varijaciju podataka i trenda pH iz godine u godinu.

Tabela 3.40. Godišnji pregled broja i procenta događaja „kisjelih“ kiša

Godine	1995	1996	1997	1998	1999	2000	1995-2000
Broj slučajeva	14	22	19	13	16	21	105
Procentat	13	21	18	12	15	20	17

Tabela 3.41. Godišnji pregled srednjih i ekstremnih vrijednosti parametara kisjelosti padavina

		1995	1996	1997	1998	1999	2000	1995-2000
pH	Asr	4,89	5,03	5,09	5,09	5,24	5,19	5,09
	Min	4,32	4,21	4,51	4,10	4,42	4,65	4,10
SO ₄ ²⁻ (µeq/l)	Asr	6,35	3,88	5,19	2,83	6,72	5,53	5,08
	Max	16,25	9,52	19,34	12,88	20,72	12,91	20,72
NO ₃ ⁻ (µeq/l)	Asr	2,26	3,04	2,82	2,60	3,71	2,45	2,84
	Max	4,29	4,96	4,96	4,03	4,96	5,31	5,31
Ep (µS/cm)	Asr	202	65	60	26	125	50	83
	Max	865	425	355	56	900	165	900

Najviše slučajeva pojave kisjelih kiša je bilo 1996.g. (22 slučaja; 21%), a najmanje 1998.g. (13 slučaja; 12%). Najviše procentualnog odstupanja od vrijednosti za period 1995-2000 je bilo u 1998.g. i 1995.g., odnosno u 1996.g.

U 23 slučaja kisjelost se javljala u višednevnim serijama. Najčešće su to bile dvo- ili trodnevne epizode. Apsolutni minimum pH od 4,10, izmjeren 1998.g., ukazuje da je u posmatranom periodu veličina kisjelosti bila umjerena do slaba. Kisjele padavine su se najčešće javljale u periodu decembar-mart, tj. u decembru.

Prosječne godišnje vrijednosti komponenata kisjelosti, sulfata i nitrata, zatim pH i elektroprovodljivosti, date su u Tabeli 3.41.

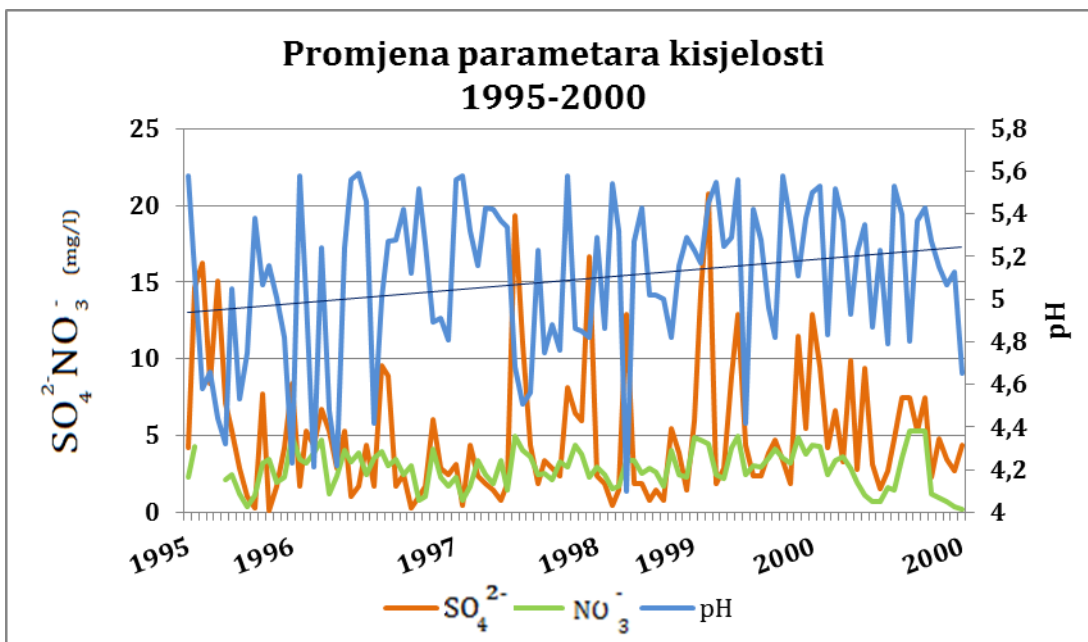
Godišnji minimumi pH kretali su se u opsegu 4,10-4,65, a srednje vrijednosti u opsegu 4,89-5,24. U 1999.g. izmjerene su povećane vrijednosti sulfata i naročito nitrata, prosječne i maksimalne, što koincidira sa povećanim brojem kisjelih kiša. Povećana je i elektroprovodljivost, kao najvjerojatnija posljedica prisustva ovih jona. Međutim, pH, srednja i minimalna su relativno visoke, u odnosu na ostale godine. S druge strane, u 2000.g., kada je broj kisjelih kiša bio najveći, sadržaj sulfata i nitrata, kao i

elektroprovodljivost, su bili relativno niski, a pH relativno visoka za rang kisjelih kiša (Tabela 3.41.). U objašnjenje ove kompleksne pojave svakako treba uključiti činjenicu da u ukupnom sadržaju sulfata iz WM pravca (pa i iz WE-CE), doprinos imaju i industrijski izvori iz Jugozapadne Evrope [213], preko nss-SO₄²⁻ frakcije, osim prisutne ss-SO₄²⁻ frakcije. Opravdanost uključivanja ovih činjenica zasniva se i na komparativnoj analizi kisjelosti padavina iz vazdušnih masa, koje prelaze preko Sredozemlja iz različitih pravaca. Nalaz da je najveći broj kisjelih padavina iz WM, S i WE-CE pravaca, dakle u vazдушnim masama, koje su imale kontakt sa emisijom zagađenja iz industrijskih izvora Zapadne i Jugozapadne Evrope, a među najmanjima iz Jugoistočnog Sredozemlja (EM-SEE) (Tabela 3.42.), upućuje na zaključak da su nemorske frakcije sulfata porijeklom iz antropogenih izvora odgovorne za niski pH u padavinama, za razliku od morskih frakcija, nastalih doprinosom mora (morska so, DMS), koje povećavaju pH. Doprinos kisjelosti padavina svakako se očekuje i od vulkanske emisije u centralnom Sredozemlju, koji se vezuje za padavine iz definisanog pravca S.

Maksimalne prosječne vrijednosti sulfata evidentirane su 1999.g. i 1995.g., a maksimalne godišnje (24h) vrijednosti, 1999.g. i 1997.g. Najveće prosječne vrijednosti nitrata su takođe bile 1999.g., a godišnji maksimum 2000.g. Ove povećane vrijednosti obično prati povećana mineralizacija padavina. U 1995.g. i 1999.g. prosječna mineralizacija „kisjelih“ padavina je bila značajno veća od odgovarajućih ponderisanih vrijednosti.

Tabela 3.42. Broj slučajeva pojave „kisjelih“ kiša iz definisanih pravaca, u peiodu 1995-2000

<i>pravac godine</i>	<i>WM</i>	<i>S</i>	<i>WE-CE</i>	<i>NE</i>	<i>EE-NEE</i>	<i>EM-SEE</i>	<i>nedef.</i>
1995	4	4	2	1	1	2	bez
1996	7	8	bez	3	1	2	1
1997	8	7	2	bez	bez	1	1
1998	3	5	1	bez	3	1	bez
1999	6	5	3	bez	1	bez	1
2000	8	6	4	bez	1	1	1
Σ	36	35	12	4	7	7	4



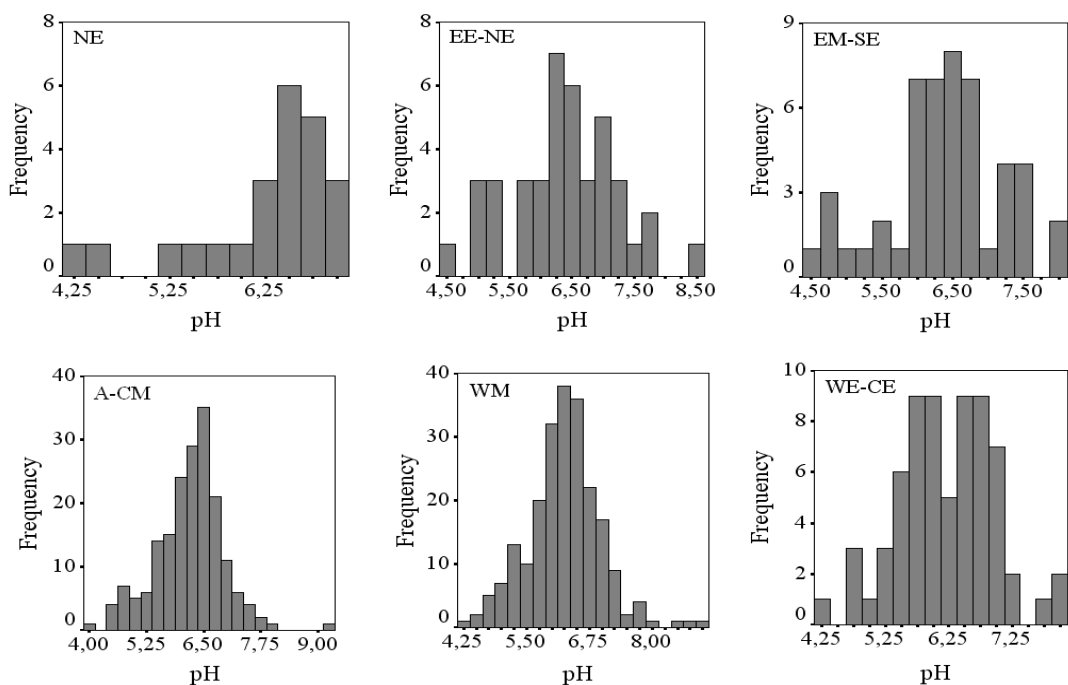
Slika 4.0. Promjena parametara kisjelosti padavina u periodu 1995-2000 (Herceg Novi)

Na Slici 4.0. prikazana je promjena sulfata, nitrata i pH u padavinama u ispitnom periodu. Uočava se saglasna promjena sadržaja nitrata i sulfata, mada je sadržaj nitrata znatno niži. To se ne bi moglo reći i za promjenu pH, što nije neočekivano, s obzirom na složenost faktora koji utiču na pH. Ovu konstataciju potvrđuje i analiza korelacija, gdje je utvrđena negativna korelacija pH sa sulfatima i nitratima.

Broj kiselih padavina je bio najveći iz pravaca WM i S, a najmanji iz pravca NE. Ova pojava je bila najčešća 1996.g. i 2000.g., a najređa 1998.g. i 1995.g. (Tabela 3.42.). Na Slici 4.1. prikazana je promjena parametara kisjelosti padavina iz definisanih pravaca vazдушnih masa. Elektroprovodljivost padavina iz pravca S je određena dominantnim sadržajem sulfata i nitrata, kada je i promjena sadržaja jona imala najveću uzajamnu saglasnost (Slika 4.1.b). Takođe je uticaj sulfata na elektroprovodljivost bio veliki u padavinama iz pravca WM. Promjena sulfata i nitrata je relativno saglasna i za pravce WE-CE i EM-SEE.



Slika 4.1. Promjena parametara kisjelosti padavina iz definisanih pravaca u periodu 1995-2000



Slika 4.2. Distribucija učestanosti pH u preovladavajućim grupama trajektorija

U epizodama kisjelih padavina sulfati su bili znatno veći od nitrata, osim sredinom perioda, za pravce EE-NEE i WE-CE, kao i u grupi padavina iz nedefinisanog pravca, kada su nitrati bili veći. Ovaj povećani udio nitrata može biti posljedica emisije iz sektora poljoprivrede, ali i sagorijevanja biomase i uglja u kontinentalnoj Evropi, sjevero-istočno od regiona receptora.

Slika 4.2. prezentuje informaciju o pH vrijednosti padavina, za ispitivane grupe trajektorija. Najčešće pH vrijednosti kreću se oko 6.5, za svaku grupu trajektorija. Povećane pH vrijednosti su nađene za padavine iz pravca otvorenog mora.

3.3.6. Statistička analiza

3.3.6.1. Analiza korelacija

Analiza linearne korelacije osnovnih indikatora kisjelosti, tj. pH, elektroprovodljivosti (Ep), kao i prekursora, SO_4^{2-} i NO_3^- , u ukupnom ispitnom periodu ukazuje na slabu (pozitivnu) vezu pH sa Ep i SO_4^{2-} , dok korelacija sa NO_3^- nije nađena. Veličina korelacije ($r=0,61$) ukazuje na značajni doprinos sulfata elektroprovodljivosti, za razliku od nitrata. Sličnost porijekla i promjene sadržaja sulfata i nitrata reflektovana je relativno jakim koeficijentom korelacije ($r = 0,51$).

Analiza korelacija po godinama prikazuje godišnju varijaciju stepena korelacije za ispitivane parametre (Tabela 3.43.). U 1995. i 1998. evidentirana je jaka i negativna korelacija pH i Ep ($r = -0,66$ i $r = -0,63$ respektivno), a u 1996.g., umjerena korelacija ($r = -0,46$). U ostale dvije godine korelacija je pozitivna i slaba.

Tabela 3.43. Koeficijent korelacije parametara kisjelosti po godinama i u ukupnom periodu

<i>r</i>	1995	1996	1997	1998	1999	2000	1995-2000
<i>pH - Ep</i>	-0,66	-0,46	-0,21	-0,63	0,15	0,04	0,25
<i>pH - SO_4^{2-}</i>	-0,40	-0,29	-0,51	-0,84	0,12	0,34	0,21
<i>pH - NO_3^-</i>	0,28	-0,12	-0,64	-0,51	0,13	0,38	0,003
<i>Ep - SO_4^{2-}</i>	0,59	0,21	0,79	0,72	0,81	0,72	0,61
<i>Ep - NO_3^-</i>	-0,35	-0,35	0,17	0,59	0,34	0,12	0,08
<i>SO_4^{2-} - NO_3^-</i>	0,67	0,45	0,52	0,56	0,72	0,58	0,51

Slična situacija je i u pogledu korelacije pH i sulfata, s tim što je u 1998. bila značajno jaka ($r = -0,84$). Korelacija pH sa nitratima je negativna samo 1998., 1997. i 1996., s tim što je u prve dvije godine bila jaka ($r = -0,64$ i $r = -0,51$).

Elektroprovodljivost ima pozitivnu korelaciju sa sulfatima, u periodu 1997-2000 vrlo jaku ($0,61 < r < 0,81$). U pogledu nitrata, postoji negativna korelacija sa Ep u prve dvije godine; u ostalom periodu je slaba, mada pozitivna, osim što je u 1998.g. jaka ($r = 0,59$).

Sulfati i nitrati su relativno čvrsto korelisani tokom čitavog perioda, najviše u 1999.g. ($r = 0,72$), najmanje u 1996.g. ($r = 0,45$).

Negativna korelacija pH i pozitivna korelacija Ep sa sulfatima i nitratima ukazuje na prisustvo ovih komponenti u jonskom obliku, kada ovi joni značajno utiču na pad pH (kisjelost) i istovremeno su glavni nosioci elektroprovodljivosti. Kada je znak korelacije suprotan, a to je češće u slučaju nitrata, ove komponente se u tečnoj fazi javljaju u obliku jedinjenja, npr. NH_4NO_3 . U skladu sa ovim kriterijumom, u periodu 1995-1996 sulfati su pretežno bili u jonskom, a nitrati u molekulskom obliku, u periodu 1997-1998 oba jona su bili pretežno u jonskom obliku, dok u periodu 1999-2000 situacija je kompleksnija, sa istoznačnim uticajem oba jona i na pH i elektroprovodljivost (ipak, uticaj sulfata na Ep je čvrsto korelisana, za razliku od drugih odnosa).

Koeficijenti linearne korelacije jona u padavinama iz ispitivanih pravaca, prikazani su u Tabelama 3.44.-49.

U padavinama iz pravca WM sulfati imaju jaku korelaciju sa kalijumom, natrijumom, magnezijumom, nitratima i kalcijumom; nitrati sa hloridima, sulfatima i amonijumom; kalcijum sa sulfatima, natrijumom i kalijumom; magnezijum sa natrijumom ($r=0,93$), sulfatima ($r=0,73$) i kalijumom ($r=0,82$); kalijum sa natrijumom ($r=0,82$), magnezijumom ($r=0,85$), sulfatima i kalcijumom. pH ima negativnu, relativno slabu korelaciju sa svim jonima, najveću sa nitratima i hloridima. Korelacije indiciraju postojanje brojnih jonskih kombinacija, različitog porijekla. Korelacije ukazuju na povezanost natrijuma, magnezijuma i kalijuma, tj. njihovo morsko porijeklo. Udio kalijuma u padavinama iz Zapadnog Sredozemlja je srazmjerno mali i morskog je porijekla.

Tabela 3.44. Korelacija koncentracije jona i pH za pravac WM

r-WM	<i>pH</i>	SO_4^{2-}	NO_3^-	<i>Cl</i>	Ca^{2+}	Mg^{2+}	<i>Na+</i>	K^+	NH_4^+
<i>pH</i>		-0,21	-0,35	-0,27	-0,06	-0,16	-0,22	-0,14	-0,21
SO_4^{2-}	-0,21		0,60	0,42	0,59	0,73	0,76	0,78	0,42
NO_3^-	-0,35	0,60		0,68	0,49	0,32	0,36	0,39	0,52
<i>Cl</i>	-0,27	0,42	0,68		0,41	0,40	0,42	0,33	0,42
Ca^{2+}	-0,06	0,59	0,49	0,41		0,49	0,53	0,56	0,25
Mg^{2+}	-0,16	0,73	0,32	0,40	0,49		0,93	0,85	0,13
<i>Na+</i>	-0,22	0,76	0,36	0,42	0,53	0,93		0,82	0,10
K^+	-0,14	0,78	0,39	0,33	0,56	0,85	0,82		0,23
NH_4^+	-0,21	0,42	0,52	0,42	0,25	0,13	0,10	0,23	

U vazдушnim masama iz pravca WE-CE korelacija je generalno slabija nego kod WM: nitrati imaju jaku korelaciju sa amonijumom i hloridima; hloridi sa natrijumom, magnezijumom i amonijumom; kalcijum sa kalijumom; magnezijum sa natrijumom ($r = 0,91$) i hloridima. pH ima slabu i uglavnom negativnu korelaciju sa svim jonima, najveću sa nitratima i hloridima. Osim morskog porijekla natrijuma i magnezijuma, korelacije indiciraju brojne jonske veze, antropogenog i prirodnog porijekla, nastale obogaćivanjem padavina, na dugom putu preko kontinenta i mora. Čvrsta korelacija kalijuma i kalcijuma ukazuje na njihovo terigeno porijeklo.

Tabela 3.45. Korelacija koncentracije jona i pH za pravac WE-CE

r-WE-CE	pH	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na+	K^+	NH_4^+
pH		-0,14	-0,38	-0,43	0,05	-0,18	-0,27	0,08	-0,14
SO_4^{2-}	-0,14		0,28	0,26	0,33	0,39	0,32	0,01	0,26
NO_3^-	-0,38	0,28		0,50	0,18	0,27	0,35	0,00	0,64
Cl	-0,43	0,26	0,50		0,21	0,57	0,58	-0,05	0,58
Ca^{2+}	0,05	0,33	0,18	0,21		0,48	0,46	0,63	0,41
Mg^{2+}	-0,18	0,39	0,27	0,57	0,48		0,91	-0,04	0,15
Na+	-0,27	0,32	0,35	0,58	0,46	0,91		0,13	0,25
K^+	0,08	0,01	0,00	-0,05	0,63	-0,04	0,13		0,09
NH_4^+	-0,14	0,26	0,64	0,58	0,41	0,15	0,25	0,09	

U padavinama vazдушnih masa iz pravca S nađena je jaka korelacija između brojnih jona: sulfati, hloridi i natrijum sa svim jonima; nitrati sa amonijumom, hloridima i natrijumom; kalcijum sa magnezijumom i natrijumom. pH ima slabu negativnu korelaciju sa svim jonima. Rezultati ukazuju na morsko porijeklo natrijuma i magnezijuma i prisustvo različitih kombinacija jona, prirodnog i antropogenog porijekla.

U vazдушnim masama iz pravca EM-SEE takođe postoji jaka korelacija između brojnih jona: sulfati, magnezijum i nitrati sa svim jonima osim kalijuma; hloridi nemaju jaku korelaciju samo sa kalcijumom i kalijumom; natrijum sa kalijumom i amonijumom; kalijum nema jaku korelaciju ni sa jednim jonom. pH ima jaku negativnu korelaciju sa natrijumom; korelacija sa ostalim jonima je negativna. Najveće su korelacije sulfata sa hloridima ($r = 0,81$), hlorida sa magnezijumom ($r = 0,87$), amonijumom ($r = 0,85$) i

natrijumom ($r = 0,85$), magnezijuma i natrijuma ($r = 0,85$). Joni u ovim padavinama su uglavnom prirodnog, morskog porijekla, a favorizovane veze Na^+ , Mg^{2+} , NH_4^+ sa SO_4^{2-} i Cl^- .

Tabela 3.46. Korelacija koncentracije jona i pH za pravac S

<i>r-S</i>	pH	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	NH_4^+
<i>pH</i>		-0,13	-0,16	-0,15	0,03	-0,14	-0,17	-0,17	-0,13
SO_4^{2-}	-0,13		0,77	0,75	0,71	0,76	0,77	0,64	0,75
NO_3^-	-0,16	0,77		0,58	0,42	0,44	0,51	0,38	0,68
Cl^-	-0,15	0,75	0,58		0,53	0,71	0,86	0,51	0,86
Ca^{2+}	0,03	0,71	0,42	0,53		0,64	0,61	0,46	0,41
Mg^{2+}	-0,14	0,76	0,44	0,71	0,64		0,90	0,64	0,52
Na^+	-0,17	0,77	0,51	0,86	0,61	0,90		0,66	0,71
K^+	-0,17	0,64	0,38	0,51	0,46	0,64	0,66		0,49
NH_4^+	-0,13	0,75	0,68	0,86	0,41	0,52	0,71	0,49	

U padavinama iz prava NE svi joni imaju međusobno jaku korelaciju, sa koeficijentom preko 0,50. Sa pH, jaku korelaciju nemaju jedino kalcijum i kalijum; ostali joni imaju negativnu korelaciju. Najveću uzajamnu korelaciju imaju hloridi i amonijum ($r = 0,97$), kalcijum i kalijum, natrijum i hloridi ($r = 0,97$), magnezijum i hloridi, magnezijum i natrijum, amonijum sa magnezijumom i natrijumom. Iako je mineralizacija u ovim padavinama najmanja, porijeklo jona je homogeno i jednoznačno, o čemu svjedoče vrijednosti koeficijenta korelacije.

Tabela 3.47. Korelacija koncentracije jona i pH za pravac EM-SEE

<i>r-EM-SEE</i>	pH	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	NH_4^+
<i>pH</i>		-0,33	-0,30	-0,44	-0,28	-0,42	-0,52	0,05	-0,33
SO_4^{2-}	-0,33		0,75	0,81	0,55	0,60	0,53	0,20	0,81
NO_3^-	-0,30	0,75		0,66	0,54	0,63	0,53	0,21	0,69
Cl^-	-0,44	0,81	0,66		0,38	0,87	0,85	0,21	0,85
Ca^{2+}	-0,28	0,55	0,54	0,38		0,60	0,58	0,35	0,46
Mg^{2+}	-0,42	0,60	0,63	0,87	0,60		0,85	0,35	0,61
Na^+	-0,52	0,53	0,53	0,85	0,58	0,85		0,27	0,42
K^+	0,05	0,20	0,21	0,21	0,35	0,35	0,27		0,31
NH_4^+	-0,33	0,81	0,69	0,85	0,46	0,61	0,42	0,31	

Tabela 3.48. Korelacija koncentracije jona i pH za pravac NE

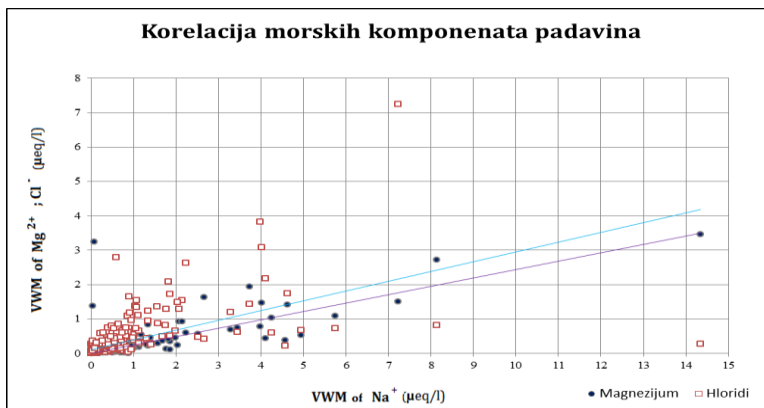
r-NE	<i>pH</i>	SO_4^{2-}	NO_3^-	<i>Cl</i>	Ca^{2+}	Mg^{2+}	<i>Na+</i>	K^+	NH_4^+
<i>pH</i>		-0,65	-0,35	-0,61	-0,35	-0,51	-0,70	-0,42	-0,65
SO_4^{2-}	-0,65		0,81	0,58	0,60	0,82	0,79	0,54	0,58
NO_3^-	-0,76	0,81		0,84	0,73	0,76	0,87	0,69	0,87
<i>Cl</i>	-0,61	0,58	0,84		0,50	0,89	0,97	0,58	0,97
Ca^{2+}	-0,35	0,60	0,73	0,50		0,57	0,60	0,93	0,58
Mg^{2+}	-0,51	0,82	0,76	0,89	0,57		0,89	0,59	0,94
<i>Na+</i>	-0,70	0,79	0,87	0,97	0,60	0,89		0,70	0,95
K^+	-0,42	0,54	0,69	0,58	0,93	0,59	0,70		0,62
NH_4^+	-0,65	0,58	0,87	0,97	0,58	0,94	0,95	0,62	

Tabela 3.49. Korelacija koncentracije jona i pH za pravac EE-NEE

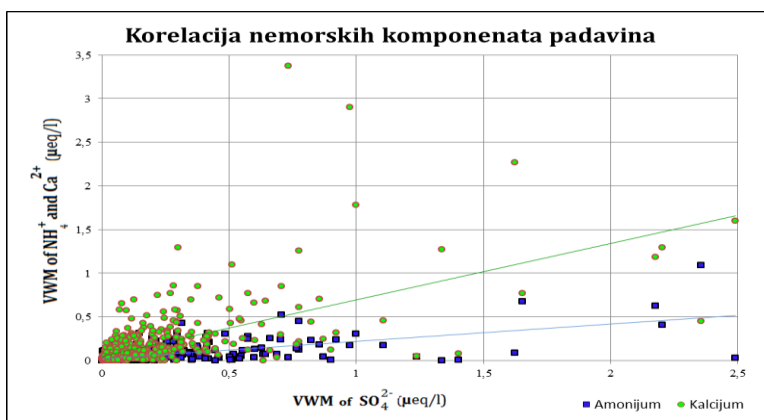
r-EE-NEE	<i>pH</i>	SO_4^{2-}	NO_3^-	<i>Cl</i>	Ca^{2+}	Mg^{2+}	<i>Na+</i>	K^+	NH_4^+
<i>pH</i>		0,13	-0,07	0,12	0,12	0,02	0,08	-0,04	0,13
SO_4^{2-}	0,13		0,77	0,95	0,84	0,31	0,85	0,07	0,95
NO_3^-	-0,07	0,77		0,80	0,74	0,17	0,90	0,36	0,83
<i>Cl</i>	0,12	0,95	0,80		0,79	0,31	0,88	0,03	0,88
Ca^{2+}	0,12	0,84	0,74	0,79		0,26	0,87	0,52	0,80
Mg^{2+}	0,02	0,31	0,17	0,31	0,26		0,24	-0,01	0,27
<i>Na+</i>	0,08	0,85	0,90	0,88	0,87	0,24		0,43	0,89
K^+	-0,04	0,07	0,36	0,03	0,52	-0,01	0,43		0,10
NH_4^+	0,13	0,95	0,83	0,88	0,80	0,27	0,89	0,10	

U padavinama iz pravca EE-NEE vrlo čvrsta korelacija je nađena između sulfata sa hloridima ($r = 0,95$), kalcijumom, amonijumom ($r = 0,95$), natrijumom, nitratima; nitrata sa natrijumom, amonijumom, hloridima i kalcijumom; hlorida sa amonijumom, natrijumom, kalcijumom; kalcijuma sa natrijumom, amonijumom i kalijumom; natrijuma sa amonijumom; magnezijum nije bio u jakoj korelaciji ni sa jednim jonom. pH ima vrlo slabu korelaciju sa svim jonima. S obzirom na pravac vazдушnih masa, porijeklo jona je kontinentalno. Zato je i korelacija magnezijuma, kao tipične komponente morske soli, slabo sa svim jonima. Ali, korelacija kalijuma sa ostalim jonima je takođe slaba, osim sa kalcijumom ($r = 0,54$), što ukazuje na njihovo antropogeno porijeklo, kao i u slučaju pravca WE-CE. Favorizovane su veze Na- NO_3 , NH_4 - SO_4 , $CaSO_4$, NH_4Cl i druge, karakteristične

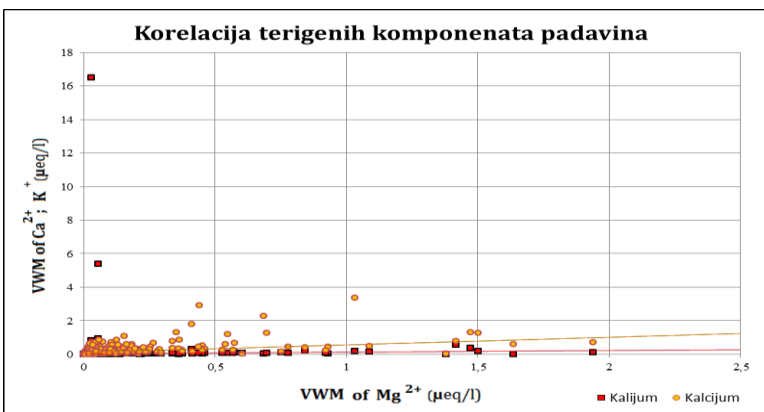
za kontinentalne padavine i antropogene izvore zagađenja. Slaba korelacija pH sa jonskim vrstama ukazuje na to da su u ovim padavinama joni pretežno u molekularskom obliku.



a)



b)



c)

Slika 4.3. Korelacija komponenata morske soli (a), soli nemorskog porijekla (b) i terigenih (c) komponenata

Tabela 3.50. Spearmanovi koeficijenti korelacije između jonskih vrsta na 99% stepenu povjerenja (vrijednosti u bold italic fontu) i na 95% stepenu povjerenja

r		SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	K^+
NE	SO_4^{2-}	1.000							
	NO_3^-		1.000						
	NH_4^+	<i>0.610</i>		1.000					
	Na^+	0.490		<i>0.604</i>	1.000				
	Mg^{2+}					1.000			
	Ca^{2+}	<i>0.588</i>				<i>0.507</i>	1.000		
	Cl^-	<i>0.473</i>				<i>0.626</i>		1.000	
	K^+				<i>0.475</i>	<i>0.476</i>			1.000
EE-NEE	SO_4^{2-}	1.000							
	NO_3^-		1.000						
	NH_4^+	<i>0.608</i>		1.000					
	Na^+	<i>0.493</i>			1.000				
	Mg^{2+}	<i>0.570</i>		<i>0.357</i>	<i>0.687</i>	1.000			
	Ca^{2+}	<i>0.525</i>			<i>0.625</i>	<i>0.775</i>	1.000		
	Cl^-	<i>0.524</i>	<i>0.341</i>	<i>0.351</i>	<i>0.688</i>	<i>0.763</i>	<i>0.485</i>	1.000	
	K^+	<i>0.391</i>			<i>0.473</i>	<i>0.468</i>	<i>0.573</i>	<i>0.366</i>	1.000
EM-SEE	SO_4^{2-}	1.000							
	NO_3^-	<i>0.382</i>	1.000						
	NH_4^+	<i>0.617</i>		1.000					
	Na^+	<i>0.323</i>			1.000				
	Mg^{2+}	<i>0.346</i>			<i>0.792</i>	1.000			
	Ca^{2+}	<i>0.373</i>			<i>0.579</i>	<i>0.791</i>	1.000		
	Cl^-	<i>0.401</i>		<i>0.340</i>	<i>0.707</i>	<i>0.623</i>	<i>0.416</i>	1.000	
	K^+	<i>0.443</i>		<i>0.513</i>	<i>0.486</i>	<i>0.618</i>	<i>0.692</i>	<i>0.301</i>	1.000
S	SO_4^{2-}	1.000							
	NO_3^-	<i>0.455</i>	1.000						
	NH_4^+	<i>0.510</i>	<i>0.270</i>	1.000					
	Na^+	<i>0.560</i>		<i>0.254</i>	1.000				
	Mg^{2+}	<i>0.647</i>	<i>0.244</i>	<i>0.205</i>	<i>0.778</i>	1.000			
	Ca^{2+}	<i>0.579</i>	<i>0.338</i>	<i>0.228</i>	<i>0.493</i>	<i>0.637</i>	1.000		
	Cl^-	<i>0.575</i>	<i>0.225</i>	<i>0.224</i>	<i>0.750</i>	<i>0.721</i>	<i>0.374</i>	1.000	
	K^+	<i>0.631</i>	<i>0.250</i>	<i>0.376</i>	<i>0.514</i>	<i>0.676</i>	<i>0.556</i>	<i>0.481</i>	1.000
WM	SO_4^{2-}	1.000							
	NO_3^-	<i>0.474</i>	1.000						
	NH_4^+	<i>0.357</i>	<i>0.194</i>	1.000					
	Na^+	<i>0.563</i>	<i>0.215</i>		1.000				
	Mg^{2+}	<i>0.655</i>	<i>0.276</i>		<i>0.859</i>	1.000			
	Ca^{2+}	<i>0.621</i>	<i>0.313</i>	<i>0.183</i>	<i>0.570</i>	<i>0.692</i>	1.000		
	Cl^-	<i>0.432</i>	<i>0.161</i>		<i>0.775</i>	<i>0.788</i>	<i>0.393</i>	1.000	
	K^+	<i>0.636</i>	<i>0.291</i>	<i>0.286</i>	<i>0.601</i>	<i>0.686</i>	<i>0.658</i>	<i>0.461</i>	1.000
WE-CE	SO_4^{2-}	1.000							
	NO_3^-	<i>0.297</i>	1.000						
	NH_4^+	<i>0.403</i>		1.000					
	Na^+	<i>0.594</i>		<i>0.284</i>	1.000				
	Mg^{2+}	<i>0.549</i>			<i>0.853</i>	1.000			
	Ca^{2+}	<i>0.584</i>		<i>0.522</i>	<i>0.604</i>	<i>0.675</i>	1.000		
	Cl^-	<i>0.328</i>			<i>0.763</i>	<i>0.739</i>	<i>0.291</i>	1.000	
	K^+	<i>0.585</i>		<i>0.466</i>	<i>0.660</i>	<i>0.660</i>	<i>0.777</i>	<i>0.425</i>	1.000

Na Slici 4.3. prikazani su odnosi morskih (Na^+ sa Mg^{2+} i Cl^-), nemorskih (NH_4^+ i Ca^{2+} sa SO_4^{2-}) i terigenih (Ca^{2+} i K^+ sa Mg^{2+}) komponenata padavina, preko odgovarajućih ponderisanih vrijednosti (VWM). Sudeći po graficima na Slici 4.3.a, sadržaj natrijuma nije samo morskog porijekla, za razliku od magnezijuma, pa i hlorida. Isto se može reći za

sulfate, u odnosu na amonijum i kalcijum (Slika 4.3.b). takođe, magnezijum nema skoro nikakvu relaciju sa kalcijumom i kalijumom (Slika 4.3.c).

Koeficijenti Spearman korelacije na 99% i 95% stepenu povjerenja dati su u Tabeli 3.50. Koeficijenti Spearman-ove korelacije su izračunati za svaki podniz podataka, dobijenih razvrstavanjem prema izvoru vazdušnih masa. Podnizovi, koji se odnose na vazdušne mase iz pravaca NE, EE-NE i EM-SE karakterišu se jakim stepenom korelacije (na stepenu povjerenja 99,9%, $p=0,001$) između SO_4^{2-} i NH_4^+ ($r = 0.610$, $r = 0.608$ i $r = 0.617$, respektivno). S druge strane, za podnizove, koji se odnose na vazdušne mase iz pravaca S, WM i WE-CE najjača korelacija je nađena između Na^+ i Mg^{2+} ($r = 0.778$, $r = 0.859$ i $r = 0.853$, respektivno); Na^+ i Cl^- ($r = 0.750$, $r = 0.775$ i $r = 0.763$, respektivno) i Mg^{2+} i Cl^- ($r = 0.721$, $r = 0.788$ i $r = 0.739$, respektivno).

Komponente morske soli (Na^+ , Cl^- , Mg^{2+}) su u značajno jakoj korelaciji izuzev za vazdušne mase porijeklom iz Sjeverne Evrope, gdje Cl^- i Mg^{2+} takođe imaju značajnu korelaciju. U svakom podnizu podataka korelacija između Cl^- i Mg^{2+} je značajno visoka. Ovakva korelacija ukazuje na dominantni uticaj lokalnog kamenoloma. U vazdušnim masama, koje dolaze iznad Sredozemnog mora, kalcijum, inače porijeklom od prašine sa tla, u ovom slučaju od saharske prašine, u korelaciji je sa magnezijumom (koji je uglavnom porijekla iz morske soli), što ukazuje na zajednički transport prašine i morskog aerosola iznad Sredozemlja. Ova korelacija je manje značajna u vazdušnim masama porijeklom iz NE, što ukazuje na morsku so, kao dominantni izvor magnezijuma. Značajna korelacija Ca^{2+} i SO_4^{2-} nađena je u vazdušnim masama koje dolaze iznad otvorenog mora (S, WM i WE-CE), ukazujući da je Saharska prašina izvor CaSO_4 . Značajna korelacija između ovih jona nađena je i u vazdušnim masama iz drugih pravaca, što može biti posljedica resuspenzije CaSO_4 , prethodno istaloženog u okolini. Ispitivanja fizičkih i hemijskih karakteristika atmosferskog aerosola, koja su bila sprovedena na Mt. Cimone (Italija) tokom najintenzivnijih epizoda depozicije mineralne prašine [159], primjenom $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{nss-Ca}^{2+}$ odnosa (0.4 ± 0.1) u krupnim aerosolima, većim od milimetra, sugerišu postojanje iznad-milimetarskih aerosola nss-SO_4^{2-} , koji su vjerovatno bili čisto saharskog porijekla. Takođe, glavni terigeni joni su bili pridruženi sa formacijama eolskih čestica, koje uključuju gips (CaSO_4), kalcit (CaCO_3) i dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Izvršena analiza

korelacija pokazala je značajnu i visoku korelaciju između Ca^{2+} i Mg^{2+} , Ca^{2+} i SO_4^{2-} i Ca^{2+} i K^+ . Ove korelacije ukazuju da su glavni terigeni joni povezani sa formacijama eolskih čestica, koje čine gips (CaSO_4), kalcit (CaCO_3) i dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) [56]. Izvor jona kalijuma u kiši je ispiranje pustinjskog aerosola (washout), koji nastaje erozijom vjetra u pustinjskim oblastima, aerosola koji se stvaraju u procesu sagorijevanja i biogenih aerosola [220].

Generalno, najveća korelacija je nađena između jona Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} i K^+ , naročito za vazdušne mase iznad Sredozemlja. Najveća korelacija između SO_4^{2-} i NH_4^+ je nađena za vazdušne mase koje dolaze iz Sjeverne i Istočne Evrope. Korelacija između jona SO_4^{2-} i NO_3^- nije nađena za vazdušne mase iz Sjeverne i Istočne Evrope. Međutim, značajna korelacija između ovih jona, na nivou povjerenja 99,9% je nađena za vazdušne mase koje dolaze iz Zapadne Evrope, kao i iz Sjeverne Afrike, preko Sredozemlja. Manji broj slučajeva padavina iz vazdušnih masa koje dolaze sa sjevera (23, od ukupno 606 slučajeva) i istoka Evrope (49, od 606 slučajeva) odstupaju od ove korelacije (Tabele 3.52.-3.54.).

Rezultati PCA, predstavljeni kao faktor opterećenja „varimax“ rotirane matrice svakog podniza podataka, prikazani su u Tabeli (3.51.). Broj slučajeva „n“ je različit za podnizove podataka i posljedično statističke težine nijesu jednake. U podnizu NE n=24, EE-NEE n=41, EM-SEE n=49, S n=186, WM n=222 i u podnizu WE-CE n=67 (Tabela 3.8.).

PCA je pokazala da su najviše vrijednosti varijanse (σ^2) bile za komponente, u kojima je SO_4^{2-} u podnizu podataka za vazdušne mase, koje dolaze iz sjeverne, sjeverne-sjeveroistočne Evrope kao i Zapadne i Centralne Evrope, reprezentujući antropogeni izvor SO_4^{2-} .

Sredozemno more je izraziti izvor biogenih sulfata. Ovi sulfati učestvuju u anomaliji ovog jona, nađenoj u atmosferi iznad Izraela i Istočnog Sredozemlja. Izvor većine uvoznih sulfata još uvijek mora biti pripisan daljinskom transportu sulfata, koji potiču iz industrijskih područja istočne i Centralne Evrope [91]. Utvrđeno je da su glavna izvorišna područja za polutante, koji dolaze u basen istočnog Sredozemlja, južna i zapadna Turska, centralna i istočni regioni Ukrajine, istočna Bjelorusija, Grčka, Gruzija, Rumunija, obalna područja Francuske i Španije, obalna područja oko Crnog mora, Rusija. Više regiona-

izvora južne Velike Britanije i Švedske, centralni dio Alžira, sjeveroistočni dio Turske, Rusija, Njemačka, Mađarska, Češka, Bosna i Hercegovina, obalna područja Egipta, Izrael i Italija utiču na kompoziciju aerosola u istočnom Sredozemlju [94]. Komponente morske soli (Na^+ , Mg^{2+} i Cl^-) postoje u podnizovima podataka iz pravaca NE, EM-SEE, S i WE-CE.

Tabela 3.51. Statistička težina faktora (Varimax normalizovanih) za sopstvene vrijednosti > 1

Pravac vjetra	NE			EE-NEE				EM-SEE			S		WM			WE-CE	
	1	2	3	1	2	3	4	1	2	3	1	2	1	2	3	1	2
σ^2 (%)	40.1	23.3	16.6	38.6	14.7	14.6	13.7	30.4	25.0	20.5	32.6	27.9	32.7	26.7	15.4	33.9	33.6
SO_4^{2-}	0.837			20.790				0.843			0.720		0.887			0.576	
NO_3^-	0.901			-0.708				0.556			0.558		0.798			0.645	
NH_4^+	0.812			0.746				0.852			0.743		0.840			0.869	
Na^+	0.724			0.886				0.823			0.932		0.800			0.918	
Mg^{2+}	0.761			0.956				0.758 0.545			0.914		0.887			0.913	
Ca^{2+}	0.895			0.826				0.890			0.583		0.662			0.690	
Cl^-	0.818			0.819				0.924			0.661		0.753			0.831	
K^+	0.948			0.941				0.765			0.658		0.755			0.779	

Izvod: Osnovne komponente

Manji stepen povjerenja može biti dobijen za podniz NE. Grupisanje jakih korelacija Cl^- , Na^+ i Mg^{2+} ukazuje na marinski aerosol [92]. U prvoj glavnoj komponenti vazdušnih masa iz pravca EE-NEE, kombinacija Na^+ - Mg^{2+} - Cl^- , kao „otisak“ marinskog aerosola, nije prisutna. Ova kombinacija u podnizu EM-SEE je nađena u drugoj komponenti, sa $\sigma^2=25\%$, predstavljajući ukupni doprinos marinskog aerosola. U drugim podnizovima, „otisak“ marinskog aerosola je u prvoj komponenti. Vazdušne mase iz pravca WM prolaze preko južne Italije gdje postoje ugašeni i živi vulkani, kao Vezuv kod Napulja, Etna na Siciliji i drugi manji vulkani, koji su stalno ili povremeno aktivni. Oni su glavni izvor hlorida, sulfata i nitrata, u ovom dijelu Sredozemlja i mogu biti preneseni do istraživačkog područja [51]. Korelacija SO_4^{2-} , NO_3^- i NH_4^+ ukazuje na pretežno antropogeni doprinos [92]. Ova povezanost je nađena u podnizu za vazdušne mase iz pravca WE-CE u prvoj komponenti i iz pravca S u drugoj komponenti (Tabela 3.51.). Avila i Alarcon [14] takođe navode visoke VWM vrijednosti SO_4^{2-} za NE Španiju, za čiji je najvjerojatniji izvor navode razlaganje gipsa iz saharske prašine, CaSO_4 , kao i drugi autori [92]. U

vazдушnim masama iz pravca S nađena je jaka korelacija SO_4^{2-} i Ca^{2+} . Zbog jake korelacije sulfata i kalcijuma, ukazano je da je Sjeverna Afrika mogući izvor sulfata. Takođe, ova povezanost postoji u podnizu za vazdušne mase iz pravca WE-CE, kao i EE-NEE, gdje je njihov izvor ima i antropogenu i geološku genezu.

3.3.6.2. Korelacija parametara u “kisjelim” kišama

Koeficijenti linearne korelacije za vrijednosti pH, elektroprovodljivost, sulfati i nitrati, u uzorcima “kisjelih” kiša, prikazani su u Tabeli 3.52.

Tabela 3.52. Koeficijenti korelacije parametara kisjelosti u “kisjelim kišama”, u periodu 1995-2000

r (107 uzoraka)	<i>pH</i>	<i>Ep</i>	SO_4^{2-}	NO_3^-
<i>pH</i>		-0,26	-0,21	0,00
<i>Ep</i>	-0,26		0,61	0,08
SO_4^{2-}	-0,21	0,61		0,51
NO_3^-	0,00	0,08	0,51	

Vrijednosti koeficijenata pokazuju jaku pozitivnu korelaciju elektroprovodljivosti i sulfata ($r = 0,61$), kao i sulfata i nitrata ($r = 0,51$). Izvjesna negativna korelacija utvrđena je za pH i elektroprovodljivost. Slična korelacija postoji i za par pH-sulfati. Preovladava uticaj udjela jonskih frakcija sulfata i nitrata iz ukupnog sadržaja ovih jona, na elektroprovodljivost kisjelih padavina. Uticaj sulfata na pH nije tako izražen, za nitrate nema korelacije, mada je uočljiv i u ovom kontekstu.

U kišnim rastvorima male mineralizacije (i viših pH vrijednosti) preovlađuju molekulske forme rastvorenih supstancija, pretežno bazne specije, čije je porijeklo vezano za procese resuspenzije sa tla i morski doprinos. Hemizam nitrata, za razliku od sulfata, je drugačiji u pogledu uticaja na pH, mada je njihovo porijeklo u „kisjelim“ kišama slično onom za sulfata ($r = 0,51$).

Tabela 3.53. Godišnji pregled korelacija parametara kisjelosti u „kisjelim kišama“

r	1995	1996	1997	1998	1999	2000
<i>pH – Ep</i>	-0,66	-0,46	-0,21	-0,63	0,16	0,04
<i>pH - SO₄²⁻</i>	-0,40	-0,29	-0,51	-0,84	0,12	0,34
<i>pH - NO₃⁻</i>	0,29	-0,12	-0,64	-0,51	0,13	0,38
<i>Ep - SO₄²⁻</i>	0,59	0,21	0,79	0,72	0,81	0,72
<i>Ep - NO₃⁻</i>	-0,35	-0,35	0,17	0,59	0,34	0,13
<i>SO₄²⁻ - NO₃⁻</i>	0,67	0,45	0,52	0,56	0,72	0,58

Korelacija pH i elektroprovodljivosti je negativna i varijabilna, osim u posljednje dvije godine. Najčvršća korelacija je u 1995.g. ($r = -0,66$) i 1998.g. ($r = -0,63$). Sulfati u 1995.g. i sulfati i nitrati u 1996-1997 su prisutni pretežno u jonskom obliku i u istoj mjeri doprinose povećanju elektroprovodljivosti i smanjenju pH. U 1995.g., sudeći po znaku korelacija, doprinos nitrata je uglavnom u obliku jedinjenja. Karakteristična je situacija u periodu 1999-2000. Pozitivna korelacija pH sa sulfatima i nitratima može da ukaže na značajno prisustvo ovih jona u obliku jedinjenja (uticaj mora). S druge strane, sulfati dominantno formiraju veličinu elektroprovodljivosti ($r = 0,81$ u 1999.g., odnosno $r = 0,72$ u 2000.g.). Moguće objašnjenje je da je prisustvo ostalih jona u jonskom obliku dovoljno malo, da težinski udio (ma koliko neveliki) jonskog oblika i pridružena specifična električna provodljivost sulfata rezultiraju ovakvim uticajem na ukupnu elektroprovodljivost kišnog rastvora.

3.3.6.3. Raspodjela nizova podataka sadržaja jonskih vrsta

Raspodjela nizova podataka za sadržaj ispitivanih jona je često spljoštena, zbog prisustva značajno visokih vrijednosti u odnosu na srednje, što je posljedica brojnih pocesa. Takođe, nizovi sadrže nepouzdan podatak, dobijene nepreciznim mjerenjima, čiji uzrok mogu biti brojni potencijalni izvori grešaka, uključujući uzorkovanje, pripremu i analizu uzoraka. U ovom radu je analiza kvantila [178] izvršena primjenom „kvantil-kvantil P-P slope“ testa, koji je korišćen za prilagođavanje kvantila očekivanih kumulativnih vjerovatnoća, kvantilima očekivanih kumulativnih vjerovatnoća, izračunatih za eksperimentalnu bazu podataka. Očekivni kvantili normalne, lognormalne i Weibullove

distribucije izračunati su prema Blom-modelu ocjene, koji je zasnovan na povezanosti aritmetičkih sredina [53]. Modeli lognormalne i Weibullove raspodjele najbolje opisuju nizove podataka SO_4^{2-} , NH_4^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- i K^+ , što potvrđuje kompleksnost atmosferskih procesa i transporta, dok model normalne raspodjele najbolje opisuje NO_3^- . Normalna raspodjela NO_3^- je moguća posljedica značajne interakcije atmosferskih čestica sa HNO_3 [159], što rezultira ravnotežom nitrata između gasne i jonske forme.

3.3.7. Sadržaj nemorskih frakcija sulfata (nss-SO_4^{2-}) u padavinama

Doprinos nemorske frakcije sulfata (nssSO_4^{2-}) obično se računa korišćenjem natrijuma kao markera morskog spreja. Ovdje, u cilju bolje tačnosti, nssSO_4^{2-} je izveden od ssNa^+ frakcije saglasno jednačini:

$$\text{nssSO}_4^{2-} = \text{SO}_4^{2-} - 0.253\text{ssNa}^+ \quad (3.4)$$

gdje je SO_4^{2-} koncentracija ukupnih sulfata, a ssNa^+ je koncentracija natrijuma, dobijenog od morskog spreja. Iako je nešto Na^+ dobijeno od kontinentalne prašine, ssNa^+ je izračunat korišćenjem sistema četiri jednačine, prikazanim niže, pri čemu su poznati ukupni Na^+ , ukupni Ca^{2+} , srednji odnos $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ u česticama $(\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+})_{\text{crust}} = 1.78 \text{ w/w}$; [17] i srednji odnos $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ u morskoj vodi $(\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+)_{\text{morska voda}} = 0.038 \text{ w/w}$; [17].

$$\text{ssNa}^+ = \text{Na}^+ - \text{nssNa}^+ \quad (3.5)$$

$$\text{nssNa}^+ = \text{nssCa}^{2+} (\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+})_{\text{čest}} \quad (3.6)$$

$$\text{nssCa}^{2+} = \text{Ca}^{2+} - \text{ssCa}^{2+} \quad (3.7)$$

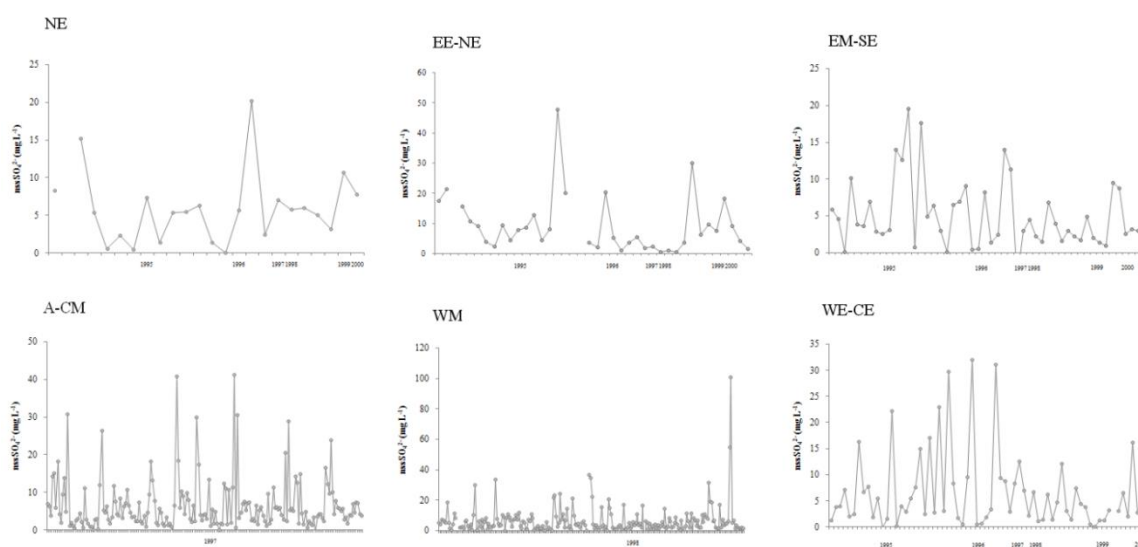
$$\text{ssCa}^{2+} = \text{ssNa}^+ (\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+)_{\text{morska voda}} \quad (3.8)$$

Nemorska frakcija sulfata izračunata je preko mjerenih koncentracija natrijuma i standardnog sastava čestica i morske vode.

Tabela 3.54. Učešće nss-SO₄²⁻ frakcije u padavinama

nssSO ₄ ²⁻ (mg/l); srednja vrijednost ± st. dev (σ)					
NE	EE-NEE	EM-SEE	S	WM	WE-CE
5.79 ± 4.72	9.37 ± 9.52	5.02 ± 4.73	6.47 ± 6.87	6.44 ± 9.93	6.52 ± 7.44

Na Slici 4.4. prikazane su vremenske serije nemorskih frakcija sulfata (nssSO₄²⁻) u padavinama, u skladu sa porijeklom vazdušnih masa, dobijenom analizom prethodnih vazdušnih trajektorija.

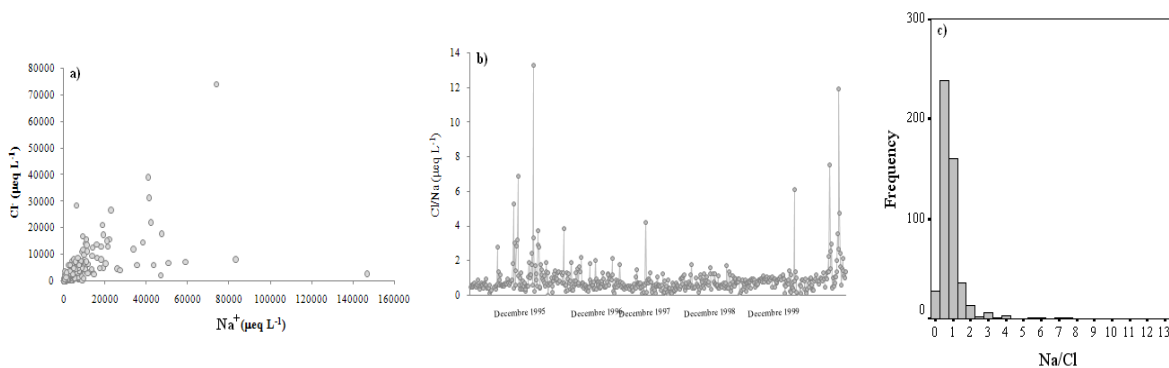


Slika 4.4. Vremenske serije frakcija nss-SO₄²⁻ u padavinama preovladavajućih vazdušnih masa

Najveće vrijednosti udjela nemorske frakcije SO₄²⁻ su nađene u padavinama iz vazdušnih masa, koje su došle iz Istočne Evrope. Uprkos tome, najznačajnija WD za SO₄²⁻ u ispitivanom regionu je prouzrokovana vazdušnim masama, koje su došle iz Afrike (CaSO₄ u saharскоj prašini) i Centralnog i Zapadnog Sredozemlja (Slika 4.4.). U regionu Centralnog Sredozemlja radi nekoliko vulkana, koji se nalaze u južnoj Italiji: Vezuv, Etna i stalni vulkan Stromboli, koji kontinualno emituju sumpor-dioksid kao prirodni izvori emisije.

3.3.8. Komponente morske soli

U svim grupama trajektorija Na^+ i Cl^- su bile najprisutnije komponente. Ove komponente, glavne u morskoj soli, takođe pokazuju jaku uzajamnu korelaciju (Slika 4.2.a; Slika 4.4.a). Srednja vrijednost odnosa jonskih koncentracija Cl^-/Na^+ je iznosila 0.9015, a najčešća vrijednost ovog odnosa je bila 1 (Slika 4.4.c). S druge strane, srednja vrijednost odnosa Na^+/Cl^- je bila 1.8909, što je u dobroj saglasnosti sa vrijednošću ovog odnosa od 1.8, koji je naveden u literaturi, za morski vodu [178].



Slika 4.4. Korelacija Na^+ i Cl^- (a); vremenskih serija Na^+/Cl^- (b); Na^+/Cl^- distribucije (c)

IV. ZAKLJUČAK

Ispitivanje sastava i mokre depozicije vodorastvornih jona Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- i NH_4^+ je sprovedeno na jugoistočnoj obali Jadranskog mora, na lokaciji Herceg Novi u Crnoj Gori, u centralnoj oblasti Sredozemnog mora.

Primjenom HYSPLIT modela utvrđene su trajektorije vazdušnih masa u prethodna 72 časa za ukupni period ispitivanja 1995-2000, i svrstane u šest kategorija vazdušnih masa, kao i sedmu kategoriju nedefinisanog pravca.

Izvršena je analiza količine i čestine padavina, kao i sadržaj i mokra depozicija jona iz ispitivanih pravaca vazdušnih masa.

Najčešće su padavine, formirane u ciklonima, formiranim iznad Zapadnog Sredozemlja.

Najveća količina padavina i najveća učestanost vazdušnih masa iz Zapadnog Sredozemlja prouzrokovale su veću mokru depoziciju sulfata u odnosu na vazdušne mase, koje dolaze iz kontinentalnih regiona, gdje je jonska koncentracija maksimalna.

Studija je pokazala da dominantni doprinos mokroj depoziciji imaju vodorastvorni joni, koji dolaze vazdušnim masama iz oblasti Sredozemlja.

Komponente morske soli (Na^+ , Cl^- , Mg^{2+}) stoje u značajnoj korelaciji. Utvrđeno je da je najveća mokra depozicija (WD) prouzrokovana vazdušnim masama koje dolaze iz oblasti Zapadnog i Centralnog Sredozemlja, Afrike, Zapadne i Centralne Evrope. a najmanja, iz pravca Sjeverne Evrope.

Na osnovu analize prethodnih trajektorija, nađeno je da je najveća mokra depozicija za sulfate nađena u padavinama iz vazdušnih masa, koje su došle iz oblasti Zapadnog Sredozemlja, što je posljedica najveće količine padavina i učestanosti padavina.

Ipak, apsolutno najveće vrijednosti sulfata nemorskog porijekla (nss-SO_4^{2-}) nađene su u padavinama iz vazdušnih masa, porijeklom iz Sjeveroistočne Evrope, gdje su smještene stare tehnologije, kao i upotreba teških goriva sa visokim sadržajem sumpora.

Srednji odnos Na^+/Cl^- je bio 1.8909, što je u dobroj saglasnosti sa odnosom 1.8, navedenim u literaturi za morsku vodu.

Mada je jonska koncentracija i VWM za Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- i NH_4^+ u padavinama iz vazdušnih masa koje su došle iz kontinentalnih djelova Evrope, značajna, ukupna mokra depozicija je dominantna u padavinama, koje su došle iz oblasti Sredozemlja, zbog količine padavina iz ovog segmenta.

Potvrđen je daljinski transport i depozicija saharske prašine na šire područje receptora, kao i njen uticaj na sastav padavina u ovom području.

Kisjele kiše se javljaju u procentu od oko prosječno 17%, ali u godišnjim varijacijama ne više od 1% ukupnog broja. Ova kisjelost može doći i do nivoa umjerene, ali obično je mala. Na elektroprovodljivost padavina značajno utiču sulfati bilo kog porijekla, ali na povećanje kisjelosti najveći uticaj imaju sulfati iz industrijskih izvora kontinentalne Evrope, koji do regiona receptora dolaza uglavnom iz pravaca WE-CE i WM.

Rezultati ove studije se mogu sumirati kao: (1) Količina i učestanost padavina koje su došle vazdušnim masama iz sjevernih i južnih djelova Evrope, su najmanje, dok količina i učestanost padavina koje su došle vazdušnim masama iz Afrike, kao i Zapadnog i Centralnog Sredozemlja, najveće; (2) Najveća srednja jonska koncentracija za: SO_4^{2-} , NH_4^+ i Mg^{2+} je najveća u padavinama iz vazdušnih masa, koje su došle iz oblasti Istočna-Sjeveroistočna Evropa, dok je najveća jonska koncentracija Cl^- u padavina iz vazdušnih masa, koje su došle iz Zapadnog Sredozemlja, a za K^+ , iz vazdušnih masa, koje su došle iz Centralne Evrope.

Osim ovih rezultata, u studiji je ispitan sastav padavina u širem zaleđu receptora, konzistentnost padavina tokom transporta preko kopna u širem zaleđu i tokom kišne serije, kao i procjena depozicije saharske prašine u ovom regionu. Generalno, padavine na u oblasti Crne Gore imaju maritimne karakteristike, i po količini i hemijskom sastavu. Prelaskom iznad kopna, sastav padavina se u izvjesnoj mjeri mijenja, zbog efekata spiranja, lokalne resuspenzije sa tla, doprinosa lokalne emisije: kalcijum zamjenjuje natrijum, a sulfati hloride. Depozicija gvožđa, kao indikatora saharskog aerosola, značajna je tokom epizoda ovog fenomena: mjerene vrijednosti su značajno manje od onih simuliranih modelom, a uticaj na vodna tijela nije identifikovan.

4.1. Preporuke za dalje ispitivanje

Hemijski sastav padavina, sa pridruženom studijom prethodnih trajektorija vazdušnih masa su pogodno sredstvo za praćenje daljinskog transporta vodorastvornih jona i ocjenu prekograničnog zagađenja. Proširenje liste analiziranih parametara, moglo bi biti korisno za bolje određivanje njihovog izvora. Anjoni organskih kisjelina, kao HCOO^- , CH_3COO^- i $\text{C}_2\text{H}_2\text{COO}^-$ mogli bi da indiciraju isparljive organske komponente (VOCs), emitovane od vegetacije i antropogenih izvora, koji se oksiduju u aldehide (HCHO) i potom u organske kisjeline (RCOOH).

V. LITERATURA

1. Aleksic N., Roy K., Sistla G., Dukett J., Houck N., Casson P. (2009) Analysis of cloud and precipitation chemistry at Whiteface Mountain, NY. *Atmos. Environ.* 43 (17), 2709-2716
2. Al-Khashman O. A. (2005) Study of chemical composition in wet atmospheric precipitation in Eshidiya area, Jordan, *Atmospheric Environment* 39, 6175–6183
3. Allegrini I. (2013) Workshop on “Natural contributions to Particulate Matter concentrations”, Techne Consulting, Rome, Italy
4. AMAP (2006) AMAP Assessment 2006: Acidifying Pollutants, Arctic Haze and Acidification in the Arctic, Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo, Norway
5. Anagnostopoulou C., Tolika K., Flocas H., Maheras P. (2006) *Advan. Geosci.* 7, 9
6. Anatolaki C., Tsitouridou R. (March 2009) Relationship between acidity and ionic composition of wet precipitation: A two years study at an urban site, Thessaloniki, Greece, *Atmospheric Research*, Volume 92, Issue 1, Pages 100–113
7. Anderson K. A., Downing J. A. (2006) Dry and wet atmospheric deposition of nitrogen, phosphorus and silicon in an agricultural regio, *Water Air Soil Pollut.* 176 (1-4), 351-374
8. Andreae, M. O., Charlson, R. J., Bruynseels, F., Storms, H., van Grieken, R., and Maenhaut, W. (1986) Internal mixtures of sea salt, silicates and excess sulfate in marine aerosols, *Science*, 232, 1620–1623
9. Andreae M. O., Raemdonck H. (1983) Dimethyl sulfide in the surface ocean and the marine atmosphere: A global view, *Science*, 221, 744–747
10. Andreae M. O., Charlson R. J., Bruynseels F., Storms H., van Grieken, R., Maenhaut W. (1986) Internal mixtures of sea salt, silicates and excess sulfate in marine aerosols, *Science*, 232, 1620–1623
11. Arimoto R. (2001) Eolian dust and climate: Relationships to sources, tropospheric chemistry, transport, and deposition, *Earth Sci. Rev.*, 54, 29–42
12. Astel A., Mazerski J., Polkowska Z., Namiesnik J. (2004) Application of PCA and time series analysis in studies of precipitation in Tricity (Poland). *Adv Environ Res* 8:337–349
13. Avila A., Queralt-Mitjans I., Alarcon M. (1997) Minerological composition of Africa dust delivered by red rains over northeastern Spain, *J. Geophys. Res.* 102 (D18), 21977-21996
14. Avila A., Alarcon M. (1999) Relationship between precipitation chemistry and meteorological situations at a rural site in NE Spain, *Atmospheric Environment* 33, 1663–1677

15. Avila A., Rodá F. (2002) Assessing decadal changes in rainwater alkalinity at a rural Mediterranean site in the Montseny Mountains (NE Spain), *Atmospheric Environment* 36, 2881–2890
16. Bardouki H., Berresheim H., Vrekoussis M., Sciare J., Kouvarakis G., Oikonomou K., Schneider J., Mihalopoulos N. (2003) Gaseous (DMS, MSA, SO₂, H₂SO₄ and DMSO) and particulate (sulfate and methanesulfonate) sulfur species over the northeastern coast of Crete, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 1871–1886
17. Becagli S., Proposito M., Benassai S., Gragnani R., Magand O., Traversi R., Udisti R. (2005) Spatial distribution of biogenic sulphur compounds (MSA, nssSO₄²⁻) in the northern Victoria Land–Dome C–Wilkes Land area, East Antarctic, *Annals of Glaciology* 41
18. Beljaars A. C. M., Betts A. K. (1993) Validation of the boundary layer representation in the ECMWF model. *Seminar Proceedings on Validation of Models over Europe, Vol 2*, ECMWF, Reading, England
19. Berg T., Royset O., Steinnes E. (1994) *Atmos. Environ.*, 28, 3519-3536
20. Bergametti G., Gomes L., Coudegaussen G., Rognon P., le Coustumer M.-N. (1989) African dust observed over Canary Islands – Source-regions identification and transport pattern for some summer situations, *J. Geophys. Res.*, 94, 14 855–14 864
21. Blanchard, D. C., Woodcock, A. H. (1957) Bubble formation and modification in the sea and its meteorological significance, *Tellus*, 9, 145–158
22. Blanchard D. C., Woodcock A. H. (1980) The production, concentration, and vertical distribution of the sea-salt aerosol, *Ann. NY Acad. Sci.*, 338(1), 330–347
23. Bobbink R., Hicks K., Galloway J., Spranger T., Alkemade R., Ashmore M., Bustamante M., Cinderby S., Davidson E., Dentener F., Emmett B., Erisman J.-W., Fenn M., Gilliam F., Nordin A., Pardo L., de Vries W. (2010) Global assessment of nitrogen deposition effects on terrestrial plant diversity: a synthesis, *Ecol. Appl.* 20 (1), 30-59, <http://dx.doi.org/10.1890/08-1140.1>.
24. Bouwman A. F., Van Vuuren D. P., Derwent R. G., Posch M. (2002) A global analysis of acidification and eutrophication of terrestrial ecosystem, *Water Air Soil Pollut.* 141, (1-4), 349-382
25. Breed C. A., Arocena J. M. Sutherland D. (2002) Possible sources of PM₁₀ in Prince George (Canada) as revealed by morphology and in situ chemical composition of particulate, *Atmos. Environ.* 36 pp.1721-1731
26. Brimblecombe P. (2007) *Acid Rain – Deposition to Recovery*, springer edition, reprinted from *Water, Air Soil Poll. Focus*, 7 (1–3), 1-2
27. Brook J. R. (1995) Wet acid deposition episodicity in Eastern North America and the influence of deposition episodes on annual deposition amounts, *Atmospheric Environment* Vol. 29, No. 15, pp. 1795-1807

28. Burić, D., Micev, S. (2008): Kepenova podjela klime u Crnoj Gori, prikazana klima-dijagramima po Valteru, Hidrometeorološki zavod, Podgorica
29. Cape J. N., Horváth L., Loreto F., Niinemets Ü., Palmer P.I., Rinne J., Misztal P., Nemitz E., Nilsson D., Pryor S., Gallagher M.W., Vesala T., Skiba U., Brüggemann N., Zechmeister-Boltenstern S., Williams J., O'Dowd C., Facchini M.C., de Leeuw G., Flossman A., Chaumerliac N., Erisman J.W. (2009) Atmospheric composition change: Ecosystems–Atmosphere interactions, *Atmospheric Environment* 43 5193–5267
30. Carbo P., Krom M. D., Homoky W. B., Benning L. G., Herut B., (2005) Impact of atmospheric deposition on N and P geochemistry in the southeastern Levantine basin, *Deep Sea Research II*, 52(22-23), 3041-3053
31. Carslaw D. C., Beewers S. D. (2002) Dispersion modelling considerations for transient emissions from elevated point sources, *Atmos. Environ.* 36 pp. 3021-3029
32. Charlson R. J., Lovelock J. E., Andreae M. O., Warren S. G. (1987) Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate, *Nature*, 326, 655–661
33. Claquin T., Schulz M., Balkanski Y. J. (1999) Modeling the mineralogy of atmospheric dust sources, *J. Geophys. Res.*, 104, 22 243–22 256
34. Convention for the Protection of the Mediterranean Sea Against Pollution, UNEP MAP (1976) - Konvencija o sprečavanju zagađenja Sredozemnog mora sa kopna (Barcelonska konvencija)
35. Cozic J., Verheggen B., Weingartner E., Crosier J., Bower K. N., Flynn M., Coe H., Henning S., Steinbacher M., Henne S., Collaud Coen M., Petzold A., Baltensperger U. (2008) Chemical composition of free tropospheric aerosol for PM1 and coarse mode at the high alpine site Jungfraujoch, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 407–423
36. Cyrus J. et al (1995), *Atmos. Environ.* 29, 3545
37. Ćurić M. (2001) Mikrofizika oblaka, Republički hidrometeorološki zavod, Beograd
38. Ćurić M. (2002) Dinamčka meteorologija, Republički hidrometeorološki zavod, Beograd
39. Ćurić M. (2005) Istorija meteorologije, monografija, Beograd
40. D'Alessandro W., Katsanoub K., Lambrakis N., Bellomo S., Brusca L., Liotta M. (2013) Chemical and isotopic characterisation of bulk deposition in the Louros basin (Epirus, Greece), *Atmospheric Research*, Volumes 132–133, p. 399–410
41. De Carlo P. F., Dunlea E. J., Kimmel J. R., Aiken A. C., Sueper D., Crouse J., Wennberg P. O., Emmons L., Shinozuka Y., Clarke A., Zhou J., Tomlinson J., Collins D. R., Knapp D., Weinheimer A. J., Montzka D. D., Campos T., Jimenez J. L. (2008) Fast airborne aerosol size and chemistry measurements above Mexico City and Central Mexico during the MILAGRO campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 4027–4048

42. Dentener F., Drevet J., Lamarque J. F., Bey I., Eickhout B., Fiore A. M., Hauglustaine D., Horowitz W. W., Krol M., Kulshrestha U. C., Lawrence M., Galy-Lacaux C., Rast S., Shindell D., Stevenson D., Van Noije T., Atherton C., Bell N., Bergman D., Butler T., Cofala J., Collins B., Doherty R., Elingsen K., Galoway J., Gausee M., Montanaro V., Müller J. F., Pitari G., Rodriguez J., Sanderson M., Solomon F., Strahan S., Schultz M., Sudo K., Szopa S., Wild O. (2006) Nitrogen and Sulphur deposition on regional and global scales: a multi-model evaluation *Global Biogeochem. Cycles* 20, 21, <http://dx.doi.org/10.1029/2005GB002672>. GB4003
43. Direktiva 2008/50/EC
44. Doney S. C. (2010) The growing human footprint on coastal and open-ocean biogeochemistry, *Science* 328, 1512, <http://dx.doi.org/10.1126/science.1185198>
45. Draxler R. R., Hess G. D. (1997) Description of the Hysplit_4 modeling system, NOAA Technical Memorandum ERL ARL-224, 24pp (available from National Technical Information Service, Springfield, USA)
46. Draxler R. R., Hess G. D. (1998) An Overview of the Hysplit_4 Modeling System for Trajectories, Dispersion, and Deposition, *Australian Meteorological Magazine* 47:295-308
47. Draxler R. R., Rolph G. D. (2003) HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD
48. Dubak M. (2009) Atlas geohemijskih karata Crne Gore, JU Zavod za geološka istraživanja, Podgorica
49. Đorđević D., Radmanović D., Mihajlidi-Zelić A., Vuković T. (2002a) Intercomparisons of Na, K, Mg and Ca concentrations in the precipitation from the 18th intercomparison of analytical methods within EMEP (2000), 5th International conference of Balkan Environmental Association (B.EN.A) on Transboundary Pollution, 7–10 November, Belgrade
50. Đorđević D., Radmanović D., Mihajlidi-Zelić A., Vuković T. (2002b) Intercomparison of Na, K, Mg and Ca in the precipitation from the 23rd WMO-GAV laboratory intercomparison, *J. Environ. Prot. Ecol.* 3(4),823–827
51. Đorđević D., Vukmirović Z., Tosić I., Unkasević M. (2004a) Contribution of dust transport and resuspension to particulate matter levels in the Mediterranean atmosphere, *Atmos. Environ.* 38, 3637–3645
52. Đorđević, D. (2004b) Diferencijacija uticaja više izvora na zagađenost vazduha jedne lokacije : teški metali i metaloidi u suspendovanim česticama kao traseri, Doktorska disertacija, Hemijski fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd
53. Đorđević D., Mihajlidi-Zelić A., Relić D. (2005) Differentiation of the contribution of local resuspension from that of regional and remote sources on trace elements

- content in the atmospheric aerosol in the Mediterranean area, *Atmos. Environ.* 39, 6271–6281
54. Đorđević D., Knežević J., Milić-Petrović B., Kostovski S., Novaković Lj. (2008) *Meteorološki godišnjak 3. – Kvalitet vazduha*, Republički hidrometeorološki zavod, Beograd, str. 27–31
 55. Đorđević D., Tošić I., Unkašević M., Đurašković P. (2010) Water-soluble main ions in precipitation over the southeastern Adriatic region: chemical composition and long-range transport, *Environmental Science and Pollution Research* 17 (9), 1591-1598
 56. Đorđević D., Đurašković P., Tošić I., Unkašević M., Ignjatović Lj. (2012) Main Water-Soluble Ions in Precipitation of the Central Mediterranean Region, in *Precipitation: Prediction, Formation, Environmental Impact* ISBN 978-1-62100-447-9 Editor: Henry Dohring and Jeremy Dixon 2012 Nova Science Publishers, Inc.
 57. Đurašković P. N. (1993) Analiza rezultata kvaliteta vazduha u mreži stanica u Crnoj Gori, u periodu april 1991- mart 1992, Savjetovanje “Pretpostavke i potencijali realizacije ideje – Ekološka Država Crna Gora”, Ministarstvo zaštite životne sredine i Univerzitet Crne Gore, Podgorica, Knjiga radova
 58. Đurašković P. N. (1995a) Ispitivanje uticaja sulfata u padavinama na sadržaj sulfata u vodi Tare i Čehotine na području Žabljaka i Pljevalja u periodu 1988-1992, Konferencija “Zaštita voda 95”, Tara, Knjiga radova, str. 20-24
 59. Đurašković P. N. (1995b) Dinamika promjene stanja kvaliteta vazduha na području Podgorice, sa aspekta osnovnih polutanata, Naučni skup “Prirodne vrijednosti i zaštita Skadarskog jezera”, CANU, Podgorica, Knjiga radova, str. 383-390
 60. Đurašković P. N. (1996) Analiza kvaliteta vazduha na području Pljevalja, Savjetovanje “Zaštita vazduha 96”, Beograd, Knjiga radova II, str. 29-33
 61. Đurašković P. (2000) Korelacija meteoroloških uslova i ekoloških podataka o kvalitetu vazduha u Crnoj Gori, Magistarski rad, Centar za multidisciplinarne studije Univerziteta u Beogradu
 62. Đurašković P. N. (2001a) Karakteristike suve i mokre depozicije na području Podgorice, Savjetovanje “Zaštita vazduha 2001”, Beograd, Knjiga radova, str. 293-297
 63. Đurašković P. N. (2001b) Analiza kiselosti padavina na području NP Durmitor, Naučni skup “Prirodni potencijali kopna kontinentalnih voda i mora Crne Gore i njihova zaštita”, Žabljak, Knjiga izvoda, str. 154
 64. Đurašković P. N. (2002a) Deposition of the Desert Dust at the Montenegro Area, 5th International conference “ Transboundary pollution”, B.E.N.A., Belgrade, SCG, Book of abstracts, pp. 26

65. Đurašković P. N., Mašulović S., Vujović A. (2002b) Neke karakteristike zagađenja vazduha na području Pljevalja, Stručna konferencija "Zaštita vazduha", Beograd, Knjiga radova, str. 21-26
66. Đurašković P. N., Kojović A., Vujović A. (2003a) Trend zagađivanja vazduha osnovnim polutantima na području Pljevalja, Simpozijum o zaštiti životne sredine područja opštine Pljevalja, Pljevlja, Knjiga radova u izdanju časopisa Saveza ekoloških društava Crne Gore No 1-2, str. 158-162
67. Đurašković P. N., Vulović Lj., Vujović A. (2003b) Dinamika hemizma padavina na području Pljevalja, Simpozijum o zaštiti životne sredine područja opštine Pljevalja, Pljevlja, Knjiga radova u izdanju časopisa Saveza ekoloških društava Crne Gore No 1-2, str. 163-170
68. Đurašković P. N., Vulović Lj., Vujović A. (2003c) Konzistentnost padavina na području Crne Gore u uslovima strujanja vazdušnih masa sa juga, XXXI Savjetovanje "Zaštita vazduha 03", Beograd, Knjiga radova, str. 267-272
69. Đurašković, P., Golubović, T. (2003g) Analysis of chemical structure of rainfall waves at example of Podgorica area, I Kongres ekologe Crne Gore, Tivat
70. Đurašković P. N., Kojović A. (2007) Ispitivanje uticaja tačkastog izvora na zagađenje vazduha šireg područja, Savjetovanje sa međunarodnim učešćem "Zaštita vazduha 2007", Beograd, Knjiga radova
71. Đurašković P. N., Kojović A. (2010) Depozicija sumpora na teritoriji opštine Podgorica, Međunarodni naučni skup "Skadarsko jezero – stanje i perspektive", CANU i AN Albanije, Podgorica-Skadar, Knjiga radova
72. Eklund T. J, Mc Dowell W. H. (1997) Seasonal variation of tropical precipitation chemistry: La Selva, Costa Rica, Atmospheric Environment Vol. 31, No. 23, pp. 3903-3910
73. EMEP Co-operative programme for Monitoring and Evaluation of the Long-Range Transmission of Air Pollutants in Europe (1996) Manual for sampling and chemical analysis, EMEP/CCC Report 1/95, O-7726, NILU, Norway
74. EMEP (2000) Extracted from <http://www.emep.int/>
75. EMEP (2004) EMEP Assessment Part 1 European Perspective (Chapter 5), European Monitoring and Evaluation Programme, Oslo, Norway, ISBN 82-7144-032-2
76. EMEP/CEIP (2012) EMEP Emissions Data, European Monitoring and Evaluation Programme/Centre on Emission Inventories and Projections, available from: <http://webdab1.umweltbundesamt.at/>
77. Erickson D. J., Seuzaret C., Keene W. C., Gong S. I. (1999) A general circulation model based calculation of HCl and ClNO₂ production from sea salt dechlorination: reactive chlorine emission inventory, J. Geophys. Res. 104 (D7), 8347-8372

78. Erickson D. J., Duce R. A. (1988) On the global flux of atmospheric sea salt, *J. Geophys. Res* 93 (C11), 14079-14088
79. Fagerli H., Spranger T., Posch M. (2006) Chapter 3: Acidification and eutrophication – progress toward the Gothenburg Protocol target year 2010 in: *Trans-boundary Acidification, Eutrophication and Ground Level Ozone in Europe since 1999 to 2004*, Norwegian Meteorological Institute, Oslo, EMEP Status Report 1/06, available from: http://emep.int/publ/reports/status_report_1_2006_ch.pdf
80. Fagerli H., Aas W. (2008) Trend of nitrogen in air nad precipitation: model results and observations at EMEP sites in Europe, 1980-2003, *Environ. Pollut.* 154 (3), 448-461
81. Filipovic S., Djuraskovic P. (2003) Hydrochemical characteristics of the Jezerstica river basin water, *Monografija NP "Biogradsko jezero"*, Biotehnički fakultet, Podgorica
82. Fitzgerald J. W. (1991) Marine aerosol: A review, *Atmos. Environ.*, 25A, 533–545
83. Flechard C.R., Nemitz E., Smith R.I., Fowler D., Vermeulen A.T., Bleeker A., Erisman J.W., Simpson D., Zhang L., Tang Y.S., Sutton M.A. (2011) Dry deposition of reactive nitrogen to European ecosystems: a comparison of inferential models across the NitroEurope network, *Atmos. Chem. Phys.* 11, 2703-2728
84. Flossman A. I., W. D., Pruppacher H. R. (1985) A theoretical study of the wet removal of atmospheric pollutants. Part I: The redistribution of aerosol particles captured through nucleation and impaction scavenging by growing cloud drops. *J. Atmos. Sci.*, 42, 583-606
85. Fountoukis C., Nenes A. (2007) ISORROPIA II: a computationally efficient thermodynamic equilibrium model for K^+ - Ca^{2+} - Mg^{2+} - NH_4^+ - Na^+ - SO_4^{2-} - NO_3^- - Cl^- - H_2O aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4639–4659
86. Fowler D., Pilegaard K., Sutton M.A., Ambus P., Raivonen M., Duyzer J., Simpson D., Fagerli H., Fuzzi S., Schjoerring J.K., Granier C., Neftel A., Isaksen I.S.A., Laj P., Maione M., Monks P.S., Burkhardt J., Daemmgen U., Neiryneck J., Personne E., Wichink-Kruit R., Butterbach-Bahl K., Flechard C., Tuovinen J.P., Coyle M., Gerosa G., Loubet B., Altimir N., Gruenhage L., Ammann C., Cieslik S., Paoletti E., Mikkelsen T.N., Ro-Poulsen H., Celler P., Cape J. N., Horvath L., Loreto F., Ninemets U., Palmer P.I., Rinne J., Misztal P., Nemitz E., Nillson D., Pryor S., Gallagher M.W., Vesala T., Skiba U., Brüeggemann N., Zechmeister-Boltenstern S., Williams J., O'Dowd C., Facchini M.C., de Leeuw G., Flossman A., Chaumerliac N., Erisman J.W. (2009) Atmospheric composition change: ecosystem-atmosphere interactions, *Atmos. Environ.* 43, 5193-5267
87. Fujita S., Takahashi A., Weng J-H., Huang L-F., Kim H-K., Li C-K., Frank T.C. Huang, Jeng F-T. (2000) Precipitation chemistry in East Asia, *Atmospheric Environment* 34 (2000) 525-537

88. Galloway J. N., Dentener F. J., Capone D. G., Boyer E. W., Howarth R. W., Seltzinger S. P., Asner G. P., Cleveland C. C., Green P. A., Holland E. A., Karl D. M., Michales A. F., Porter J. H., Townsend A. R., Vorosmarty C. J. (2004) Global and Regional nitrogen cycles: past, present and future, *Biogeochemistry* 70, 153-226
89. GalyLacaux C., Modi I. A. (1998) *J. Atmos. Chem.* 30, 319
90. Galy-Lacaux C., Laouali D., Descroix L., Gobron N., Lioussse C. (2009) Long term precipitation chemistry and wet deposition in a remote dry savanna site in Africa (Niger), *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1579–1595
91. Ganor E., Foner H. A., Bingemer H. G., Udisti R., Setter I. (2000) Biogenic sulphate generation in the Mediterranean Sea and its contribution to the sulphate anomaly in the aerosol over Israel and the Eastern Mediterranean. *Atmos Environ* 34:3453–3462
92. Glavas S., Moschonas N. (2002) Origin of observed acidic–alkaline rains in a wet-only precipitation study in a Mediterranean coastal site, Patras, Greece. *Atmos Environ* 36:3089–3099
93. Gong S. L., Barrie L. A., Blanchet J.-P. (1997) Modeling sea-salt aerosols in the atmosphere 1. Model development, *J. Geophys. Res.*, 102, D3, 3805–3818
94. Güllü G., Doğan G., Tuncel G. (2005) Atmospheric trace element and major ion concentrations over the eastern Mediterranean Sea: identification of anthropogenic source regions. *Atmos Environ* 39:6376–6387
95. Herut B., A. Starinsky, A. Katz, M. Paul, E. Boaretto and Berkovits D. (1992), ³⁶Cl in chloride-rich rainwater, Israel, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 109: 179-183
96. Herut B., Spiro B., Starinsky A. and Katz, A. (1995), Sources of sulfur in rainwater as indicated by isotopic $\delta^{34}\text{S}$ data and chemical composition, Israel, *Atmos. Environ.*, 29: 851-857;
97. Herut B., Krom M. D. (1996) Atmospheric input of nutrients and dust to the SE Mediterranean In: *Impact of Desert Dust from Northern Africa Across the Mediterranean*, pp 349-358. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands
98. Herut, B., A. Starinsky, A. Katz, and Rosenfeld D. (2000), Relationship between the acidity and chemical composition of rainwater and climatological conditions along a transition zone between large deserts and Mediterranean climate, Israel, *Atmos. Environ.*, 34: 1281-1292
99. Herut B., Collier R., Krom M. D. (2002a) The role of dust in supplying N and P to the SE Mediterranean, *Limnol. Oceanog.* 47: 870-878
100. Herut B. (2002b), Atmospheric inputs of trace metals (dry) and nutrients (wet) at the Mediterranean coast of Israel: Sources, fluxes and possible impact. In: *Atmospheric transport and deposition of pollutants into the Mediterranean Sea*, MAP Technical Report Series 133, UNEP/MAP, Athens, 55-85

101. Herut B., Zohary T., Krom M. D., Mantoura F. R. C., Pitta V., Psarra S., Rassoulzadegan F., Tanaka T., Thingstad T. F. (2005) Response of East Mediterranean surface water to Saharan dust: on-board microcosm experiment and field observations, *Deep Sea Research II*, 52(22-23), 3024-3040
102. Hettelingh J-P., Posch M., Slootweg J. (2008) Critical Load, Dynamic Modelling and Impact Assessment in Europe, Tech. Rep. Staus Report 2008, Coordination Center for Effects, Bilthoven, Netherlands
103. Holtslag A. A. M., Boville B. A. (1993) Local versus nonlocal boundary layer diffusion in a global climate model. *J Climate* 6:1825–1842
104. Howarth R. W. (2008) Review: coastal nitrogen pollution: a review of sources and trends globally and regionally, *Harmful Algae* 8, 14-20
105. Hsu Y., Holsen T. M., Hopke P. K. (2003) Locating and quantifying PCB sources in Chicago: receptor modeling and field sampling. *Environ. Sci. Technol.* 37(4):681–690
106. HTAP, 2010, Hemispheric Transport of Air Pollution, Part A: Ozone and particular matter, In: Dentener F., Keating T., Akimoto H. (Eds.), *Air Pollution Studies No. 17*, UN, New York and Geneva, p. 304, available from: <http://www.htap.org>
107. Hutcings J. W., Robinson M. S., Mcliwraith H., Triplett Kingston J., Herckes P. (2009) The chemistry of intercepted clouds in northern Arizona during the North American monsoon season, *Water Air Soil Pollut.* 199, 191-202
108. IJC (2012) Canada-United States Air Quality Agreement Progress Report 2012, available from <http://www.epa.gov/airmarkets/progsregs/usca/docs/2012report.pdf>
109. IPCC (2007) Climate change 2007: Impacts, adaptation and vulnerability. In Parry M. L., Canziani O. F., Palutikof J. P., van der Linden P. J., Hanson C. E. (Eds.) *Contribution of Working Group II to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel of Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, p. 978
110. Ito M., Mitchell M. J., Driscoll C., Karen M., Roy C. R. (2005) Factors Affecting Acid Neutralizing Capacity in the Adirondack Region of New York: a Solute Mass Balance Approach, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 4076-4081
111. Ivezić, D., Savović, M., Rajković, R. (1983): Režim i hemizam padavina u južnom dijelu Crne Gore, „Poljoprivreda i šumarstvo“, XXIX, 3-4, 117-124, Titograd
112. Izrael J. A. (1983) Acid rain and its environmental effects. WMO, ISBN 92-63-10603-7, Geneva
113. Jensen J. B., Charlson R. J. (1984) On efficiency of nucleation scavenging. *Tellus*, 34B, 367-375
114. Jones C., Mahowald N., Luo, C. (2003) The role of easterly waves on African desert dust transport, *J. Clim.*, 16, 3617–3628

115. Kallos, G., Astitha, M., Katsafados, P., Spyrou, C. (2007) Long-Range Transport of Anthropogenically and Naturally Produced particulate matter in the Mediterranean and North Atlantic: Current State of Knowledge, *J. Appl. Meteorol. Clim.*, 46, 1230–1251, doi:10.1175/JAM2530.1
116. Kazil J., Lovejoy E. R., Barth M. C., O'Brien K. (2006) Aerosol nucleation over oceans and the role of galactic cosmic rays, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 4905–4924
117. Kessler C. J., Porter T. H., Firth D., Sager T. W., Hemphill M. W. (1992) Factor analysis of trends in Texas acidic deposition, *Atmos. Environ.* 26:1137–1146
118. Kishcha et al (2005), Vertical distribution of Saharan dust over Rome (Italy): Comparison between 3-year model predictions and lidar soundings, published on *J. Geophys. Res.* 110
119. Krom M. D., Herut B., Mantoura F. (2004) Nutrient budget for the Eastern Mediterranean: Implications for P limitation, *Limnol. Oceanogr.* 49: 1582-1592
120. Kubilay N., Ničković S., Moulin C., Dulac F. (2000) An illustration of the transport and deposition of mineral dust onto the eastern Mediterranean. *Atmos Environ* 34:1293–1303
121. Lacaux J. P., Delmas R., Kouadio G., Gros B., Andreae M. O. (1992) *J. Geophys. Res.* 97, 6195
122. Larssen T., Duan L., Mulder J. (2011) Deposition and Leaching of Sulfur, Nitrogen and Calcium in Four Forested Catchments in China: Implications for Acidification, *Environmental Science & Technology*, dx.doi.org / 10.1021 / es103426p | XXXX, XXX, 000–000, pubs.acs.org/est
123. Leck C., Bigg E. K. (2005a) Source and evolution of the marine aerosol - A new perspective, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L19803, doi:10.1029/2005GL023651
124. Leck C., Bigg E. K. (2005b) Biogenic particles in the surface microlayer and overlying atmosphere in the central Arctic Ocean during summer, *Tellus*, 57B, 305–316
125. Lee D. S., Kingdon R.D., Pacyna J.M., Bouwman A.F., Tegens I. (1999) Modeling base cations in Europe – sources, transport and deposition of calcium, *Atmos. Environ.* 33, 2241-2256
126. Levine S. Z., Schwartz S. E. (1982) In-cloud and below-cloud scavenging of nitric acid vapor, *Atmos. Environ.*, 16, 1725–1734
127. Luria M., Peleg M., Sharf G., Tov-Alper D. S., Spitz N., Ben Ami Y., Gawii Z., Lifschitz B., Yitzcaki A., Seter I. (1996) Atmospheric sulphur over east Mediterranean region, *J. Geophys. Res.* 101, 25917–25930
128. Lövblad G., Tarrason L., Törseth K., Dutchat S. (2004) EMEP Assessment, Part 1, European Perspective, Norwegian Meteorological Institute, Oslo, available from: http://emep.int/publ/reports/2004/assessment_2004.html

129. Maheras P., Flocas H. A., Anagnostopoulou C., Patrikas I. (2002) *Theor. Appl. Climatol.* 71, 199
130. Manahan S. E. (2000) *Environmental Chemistry* (CRC Press LLC, Boca Raton)
131. McDonald J. E. (1963) *The physics of cloud modification*, *Advances in Geophysics*, vol 5, str. 223-303, Academic Press Inc., New York
132. Metzger S., Mihalopoulos N., Lelieveld J. (2006) Importance of mineral cations and organics in gas-aerosol partitioning of reactive nitrogen compounds: case study based on MINOS results, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 2549–2567
133. Mihajlidi-Zelić A., Deršek-Timotić I., Relić D., Popović A., Đorđević D. (2006) *Sci. Tot. Environ.* 370, 441
134. Milosavljević M. (1990) *Meteorologija*, 14 izdanje, Naučna knjiga, Beograd
135. Müller R. G. (1981) *Bonferroni multiple comparisons procedure. Simultaneous Statistical Inference*, Springer-Verlag, New York
136. NAPAP (National Acid Precipitation Assessment Program U.S.), Irving P.M. (1990) *Acid deposition: State of Science and Technology: Summary Compendium Document: Summaries of NAPAP State-of-science/technology Reports 1-28*, Washington D.C., (722 Jackson Place, NW, Washington 20503): The Program
137. Nickovic S., Dobricic S. (1996) A model for long-range transport of desert dust, *Mon. Wea. Rev.* 124, 2573-2544
138. Nickovic S., Jovic D., Kakaliagou O., Kallos G. (1997a) Production and long-range transport of desert dust in the Mediterranean region: Eta model simulations, in: *Proceedings of 22nd NATO/CCMS International Technical Meeting on Air Pollution Modelling and its Applications*, 2-6 Jun 1997, Clermont-Ferrand, France
139. Nickovic S., Kallos G., Kakaliagou O., Jovic D. (1997b) Aerosols production/transport/ deposition process in the Eta model: desert dust simulations, in: *Proceedings of Symposium of Regional Weather prediction on Parallel Computer Environments*, ISBN: 960-8468-22-1, Edited by G. Kallos, V. Kotroni and K. Lagouvardos, pp. 137-145, University of Athens, Greece
140. Nickovic S., Kallos G., Papadopoulos A., Kakaliagou O. (2001) A model for prediction of desert dust cycle in the atmosphere, *J. Geophys. Res.* 106, 18113-18130
141. Niedermeier D., Wex H., Voigtländer J., Stratmann F., Brüggemann E., Kiselev A., Henk H., Heintzenberg J. (2008) LACIS-measurements and parameterization of sea-salt particle hygroscopic growth and activation, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 579–590
142. Nordlund G., Tuomenvirta H. (1998) Spatial variation in wet deposition amounts of sulphate due to stochastic variations in precipitation amounts, *Atmospheric Environment* Vol. 32, No. 17, pp. 2913-2921

143. O'Dowd C. D., Lowe J. A., Smith M. H., Davison, B., Hewitt N.C., Harrison R. M.(1997a) Biogenic sulphur emissions and inferred non-sea-salt-sulphate cloud condensation nuclei in and around Antarctica, *J. Geophys. Res.*, 102, 12839–12854
144. O'Dowd C. D., Smith M. H., Consterdine I. E., Lowe, J. A. (1997b) Marine aerosol, sea-salt, and the marine sulphur cycle: A short review, *Atmos. Environ.*, 31, 73–80
145. Osán J., Alföldy B., Török S., van Grieken R. (2002) Characterisation of wood combustion particles using electron probe microanalysis, *Atmos. environ.* 36 pp. 2207-2214
146. Özso E., Kubilay N., Ničković S., Moulin C. (2001) *J. Geophys. Res.* 106, 18439
147. Pacyna J. M. (1995) Sources, Particle Size Distribution and Transport, in: *The Handbook of Environmental Chemistry, Airborn Particulate Matter*, Kouimtzis T., Samara C. (Ed.), Vol. 4, Part D, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg
148. Papadimas C. D., Hatzianastassiou N., Matsoukas C., Kanakidou M., Mihalopoulos N., Vardavas I. (2012) The direct effect of aerosols on solar radiation over the broader Mediterranean basin, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 7165–7185, doi:10.5194/acp-12-7165
149. Pérez L., Tobías A., Querol X., Künzli N., Pey J., Alastuey A., Viana M., Valero N., González-Cabré M., Sunyer J. (2008) Coarse Particles from Saharan Dust and Daily Mortality, *Epidemiology*, 19, 800–807
150. Perrino C., Canepari S., Pappalardo S., Marconi E. (2010) Time-resolved measurements of water-soluble ions and elements in atmospheric particulate matter for the characterization of local and long-range transport events, *Chemosphere*, 80, 1291–1300
151. Perrone M. R., Turnone A., Buccolieri A., Buccolieri G. (2005) Particulate matter characterization at a coastal site in south-eastern Italy, *Journal of Environ. Monitoring* 8, 183-190
152. Pikridas M., Bougiatioti A., Hildebrandt L., Engelhart G. J., Kostenidou E., Mohr C., Prévôt A. S. H., Kouvarakis G., Zampas P., Burkhardt J. F., Lee B.-H., Psichoudaki M., Mihalopoulos N., Pilinis C., Stohl A., Baltensperger U., Kulmala M., Pandis S. N. (2010) The Finokalia Aerosol Measurement Experiment –2008 (FAME-08): an overview, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 6793–6806
153. Pilinis C., Pandis S. N., Seinfeld J. H. (1995) Sensitivity of direct climate forcing by atmospheric aerosols to aerosol size and composition, *J. Geophys. Res.*, 100, D18, 18 739–18 754
154. Pilson M.E.Q. (1998) *Introduction to Chemistry of the Sea*, Prentice Hall, Upper Saddle River, NY, USA
155. Poissant L. (1999) Potential sources of atmospheric total gaseous mercury in the St. Lawrence River valley, *Atmos. Environ.* 33:2537–2547

156. Polymenakou P. N., Mandalakis M., Stephanou E. G., Tselepides A. (2008) Particle size distribution of airborne microorganisms and pathogens during an intense African dust event in the Eastern Mediterranean, *Environ. Health Perspect.*, 113, 292–296
157. Powledge F. (2006) The millennium assessment, *Bioscience*, 56 (11), 880-886
158. Pradeep Kumar P., Broekhuizen K., Abbatt J. P. D. (2003) Organic acids as cloud condensation nuclei: Laboratory studies of highly soluble and insoluble species, *Atmos. Chem. Phys.* 3, 509–520
159. Putaud J. P., Van Dingenen R., Dell' Acqua A., Raes F., Matta E., Decesari S., Facchini M. C., Fuzzi S. (2004) Size-segregated aerosol mass closure and chemical composition in Monte Cimone (I) during MINATROC, *Atmos Chem Phys* 4:889–902
160. Querol X., Pey J., Pandolfi M., Alasturey A., Cusack M., Peres N., Moreno T., Viana M., Mihalopoulos N., Kallos G., Kleanthous S. (2009) African dust contributions to mean ambient PM10 mass-levels across the Mediterranean Basin, *Atmos. Environ.* 43, 4266-4277
161. Raatikainen T., Vaattovaara P., Tiitta P., Miettinen P., Rautiainen J., Ehn M., Kulmala M., Laaksonen A., Worsnop D. R. (2010) Physicochemical properties and origin of organic groups detected in boreal forest using an aerosol mass spectrometer, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 2063–2077
162. Radinović Đ. (1987) Mediterranean Cyclones and Their Influence on the Weather and Climate. PSMP Report Series, No. 24, WMO
163. Rajšić S. (1991) Doktorska disertacija, Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu
164. Randall D. A., Coakley J. A., Fairall C. W., Kropfli R. A., Lenschow D. H. (1984) Outlook for research on subtropical marine stratiform clouds, *Bull. Am. Meteor. Soc.*, 65, 1290–1301
165. Randles C. A., Russell L. M., Ramaswamy V. (2004) Hygroscopic and optical properties of organic sea salt aerosol and consequences for climate forcing, *Geophys. Res. Lett.*, 31, L16108, doi:10.1029/2004GL020628
166. Rodhe H., Dentener F., Shulz M. (2002) The global distribution of acidifying wet deposition, *Environ. Sci. Technol.* 36 (20), 4382-4388
167. Rodríguez S., Querol X., Alastuey A., Mantilla E. (2002) Origin of high summer PM10 nad TSP concentrations at rural sites in Eastern Spain, *Atmos. Environ.* 36 pp. 3101-3112
168. Rodríguez S., Querol X., Alastuey A., Viana M-Mar., Mantilla E. (2003) Events affecting levels and seasonal evolution of airborne particulate matter concentrations in the Western Mediterranean. *Environmental Science and Technology* 37:216-222

169. Rodríguez S., Alastuey A., Alonso-Peres S., Querol X., Cuevas E., Abreu-Afonso J., Viana M., Perez N., Pandolfi M., De la Rosa J. (2011) Transport of desert dust mixed with North African industrial pollutants in the subtropical Saharan air layer, *Atmos. Chem. Phys.* 11, 6663-6685
170. Ryaboshapko A.G., Bryukhanov P.A., Bruskina I.M. (2010) Atmospheric transport and wet deposition of acidifying substances in northwestern Russia, *Rus. Meteorol. Hydrol.* 35 (6), 394-400
171. Saia S., Romano D. (2002) A methodology for the estimation of road transport air emission in urban areas of Italy, *Atmos. Environ.* 36 pp. 5377-5383
172. Savezni hidrometeorološki zavod (1992) Postupci i način osmatranja i merenja karakteristika kvaliteta vazduha i padavina u mreži meteoroloških stanica, SHMZ, Beograd
173. Saxena P., Hildemann L. M. (1996) Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds, *J. Atmos. Chem.*, 24, 57–109
174. Schwikowski M., Seibert P., Baltensperger U., Gäggeler H. W. (1995) A study of an outstanding Saharan dust event at the high-alpine site Jungfraujoch, Switzerland, *Atmos. Environ.*, 15, 1829–1842
175. Sciare J., Bardouki H., Moulin C., Mihalopoulos N. (2003) Aerosol sources and their contribution to the chemical composition of aerosols in the Eastern Mediterranean Sea during summertime, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 291–302
176. Sciare J., Oikonomou K., Favez O., Liakakou E., Markaki Z., Cachier H., Mihalopoulos N. (2008) Long-term measurements of carbonaceous aerosols in the Eastern Mediterranean: evidence of long-range transport of biomass burning, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 5551–5563
177. Seinfeld J. H. (1986) *Atmospheric chemistry and physics of air pollution*, Wiley, New York
178. Seinfeld J. H., Pandis S. N. (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics From Air Pollution to Climate Change*, John Wiley & Sons, Inc, New York, pp. 363-381
179. Sinha B.W., Hoppe P., Huth J., Foley S., Andreae M.O. (2008) Sulfur isotope analyses of individual aerosol particles in the urban aerosol at a central European site (Mainz, Germany), *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 7217–7238
180. Sjøström D. J., Welker J. M. (2009) The influence of air mass source on the seasonal isotopic composition of precipitation, eastern USA, *J. Geochem. Explor.* doi: 10.1016/j.gexplo.2009.03.001
181. Sickles J. E., Grimmb J. W. (2003) Wet deposition from clouds and precipitation in three high-elevation regions of the Eastern United States, *Atmospheric Environment* 37, 277–288

182. Simpson D., Fagerli H., Helisten S., Knulst J. C., Westling O. (2006) Comparison of modelled and monitored deposition fluxes of Sulphur and nitrogen to ICP forest sites in Europe, *Biogeosciences* 3, 337/355
183. Skiba U., Drewer J., Tang Y.S., van Dijk N., Helfter C., Nemitz E., Famulari D., Cape J.N., Jones S.K., Twigg M., Pihlatie M., Vesala T., Larsen K.S., Carter M.S., Ambus P., Ibrom A., Beier C., Hensen A., Frumau A., Erisman J.W., Brüggemann N., Gasche R., Butterbach-Bahl
184. Sodemann H., Palmer A. S., Schwierz C., Schwikowski M., Wernli H. (2006) The transport history of two Saharan dust events archived in an Alpine ice core, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 667–688
185. Sofiev M., Soares J., Prank M., de Leeuw G., Kukkonen J. (2011) A regional-to-global model of emission and transport of sea salt particles in the atmosphere, *J. Geophys. Res.* 116 (D21302), <http://dx.doi.org/10.1029/2010/D014713>
186. Solomos S., Kallos G., Kushta J., Astitha M., Tremback C., Nenes A., Levin Z. (2011) An integrated modeling study on the effects of mineral dust and sea salt particles on clouds and precipitation, *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 873–892
187. Song X. H., Polissar A. V., Hopke P. S. (2001) Sources of fine particle composition in the northeastern US, *Atmos. Environ.* 35 pp. 5277–5286
188. Soon-Ung P., Young-Hee L. (2002) Spatial distribution of wet deposition of nitrogen in South Korea, *Atmospheric Environment* 36, 619–628
189. Staelensa J., de Schrijvera A., van Avermaetb P., Genouwc G., Verhoestd N. (2005) A comparison of bulk and wet-only deposition at two adjacent sites in Melle (Belgium), *Atmospheric Environment* 39, 7–15
190. Stevenson D. S., Dentener F. J., Schulz M. G., Ellingsen, K., Van Noije T. P. C., Wild O., Zeng G., Amann M., Atherton C. S., Bell N., Bergmann D. J., Bey I., Butler T., Cofala J., Collins W. J., Derwent R. G., Doherty R. M., Drevet J., Eskes H. J., Fiore A. M., Gauss M., Hauglustaine D. A., Horowicz L. W., Isaksen I. S. A., Krol M. C., Lamarque J.-F., Lawrence M. G., Montanaro V., Müller J.-F., Pitari G., Prather M. J., Pyle J. A., Rast S., Rodriguez J. M., Sanderson M. G., Savage N. H., Shindell D. T., Strahan S. E., Sudo K., Szopa S. (2006) Multimodel ensemble simulations of present-day and near-future tropospheric ozone. *Journal of Geophysical Research* 111, D08301. doi:10.1029/2005JD006338
191. Stohl A., Berg T., Burkhardt J. F., Fjæraa A. M., Forster C., Herber A., Hov Ø., Lunder C., McMillan W. W., Oltmans S., Shiobara M., Simpson D., Solberg S., Stebel K., Ström J., Tørseth K., Treffeisen R., Virkkunen K., Yttri K. E. (2007) Arctic smoke – record high air pollution levels in the European Arctic due to agricultural fires in Eastern Europe in spring 2006, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 511–534

192. Stuu J-B., Smalley I., O'Hara-Dhand K. (2009) Aeolian dust in Europe: African sources and European deposits, *Quat. Int.* 198 (1-2), 234-245, <http://dx.doi.org/10.1016/j.quaint.2008.10.007>
193. Szepesi D. J., Fekete K. (1987a) Background levels of air and precipitation quality for Europe, *Atmos. Environ.*, 21, 1623-1630
194. Szepesi D. J. (1987b) Application of Meteorology to Atmospheric Pollution Problems, World Meteorological Organization, Technical Note No. 188, WMO-672, Geneva
195. Task Force of HTAP, 2001 (2001) WG on Hemispheric Transport of Air Pollutants, under Convention on Long-range Transport of Atmospheric Pollution
196. Taylor G. R. (1989) Sulphate Production and Deposition in Midlatitude Continental Cumulus Clouds. Part II: Chemistry model Formulation and Sensitivity Analysis. *Meteorological Society*, 46 (13), 1991-2007
197. Timonen H., Saarikoski S., Tolonen-Kivimäki O., Aurela M., Saarnio K., Petäjä T., Aalto P. P., Kulmala M., Pakkanen T., Hillamo R. (2008) Size distributions, sources and source areas of water-soluble organic carbon in urban background air, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 5635–5647
198. Tobías, A. Caylá, J. A., Pey J., Alastuey A., Querol X. (2011) Are Saharan dust intrusions increasing the risk of meningococcal meningitis?, *International Journal of Infectious Diseases*, 15, e503, doi:10.1016/j.ijid.2011.03.008, 2011a
199. Tost, H., Jöckel, P., Kerkweg, A., Pozzer, A., Sander, R., and Lelieveld J., (2007) Global cloud and precipitation chemistry and wet deposition: tropospheric model simulations with ECHAM5/MESy1. *Atmospheric Chemistry and Physics* (7), 2733-2757
200. Tørseth K., Aas W., Breivik K., Fjaraa A.M., Fiebig M., Hjellbrekke A.G., Lund Myhre C., Solberg S., Yttry K.E. (2012) Introduction to the European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) and observed atmospheric composition change during 1972-2009, *Atmos. Chem. Phys.* 12, 5447-5481, <http://dx.doi.org/10.5194/acp-12-5447-2012>
201. Trebs I., Lara L. L., Zeri L. M. M., Gatti L. V., Artaxo P., Dlugi R., Slanina J., Andreae M. O., Meixner F. X. (2006) Dry and wet deposition of inorganic nitrogen compounds to a tropical pasture site (Rondônia, Brazil), *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 447–469
202. Trigo I.F., Bigg G.R., Davies T.D. (2002) *Mon. Weather Rev.* 130, 549
203. Troen I., Mahrt L. (1986) A simple model of the atmospheric boundary layer: sensitivity to surface evaporation. *Bound-Lay Meteorol* 37:129–148
204. Tuncera B., Bayar B., Yeşilyurt C., Tuncela G. (2001) Ionic composition of precipitation at the Central Anatolia (Turkey), *Atmospheric Environment* 35, 5989–6002

205. UNEP/MAP/WMO (1998) MED POL Manual on Sampling and Analysis of Aerosols and Precipitation for Major Ions and Trace Elements. UNEP/MAP: Athens
206. Veselinović D., Gržetić I., Đarmati Š., Marković D. (1995) Fizičko-hemijski osnovi zaštite životne sredine, Knjiga 1, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd
207. Vestreng V., Myhre G., Fagerli H., Reis S., Tarrasón L. (2007) Twenty-five years of continuous sulphur dioxide emission reduction in Europe, *Atmos. Chem. Phys.* 7, 3663-3681
208. Vet R., Artz R. S., Carou S., Shaw M., Ro Chul-Un, Aas W., Baker A., Bower V. C., Dentener F., Galy-Lacaux C., Hou A., Pienaar J. J., Gillett R., Forti M. C., Gromov S., Hara H., Khodzher T., Mahowald N. M., Nickovic S., Rao P. S. P., Reid N. W. (2014) A global assessment of precipitation chemistry and deposition of sulfur, nitrogen, sea-salt, base cations, organic acids, acidity and pH, and phosphorus, *Atm. Env.* Vol 93, 1-116, ISSN 1352-2310
209. Vukmirović Z. (1997a) Teški metali u vazduhu, u: Teški metali u životnoj sredini, Kastori R. (ed.), Feljton do.o. Novi Sad
210. Vukmirović Z., Miljković-Marendić J., Rajšić S., Tasić M., Novaković V. (1997b) Resuspension of trace metals in Belgrade under conditions of drastically reduced emission level, *Water Air and Soil Pollution*, 93 pp. 137-156
211. Vukmirović Z. B., Unkašević M., Lazić L., Tošić I. (2001) Regional air pollution caused by a simultaneous destruction of major industrial sources in a war zone: The case of Serbia in April 1999, *Atmos. Environ.* 35 pp. 2773-2782
212. Vukmirović Z., Unkašević M., Lazić L., Tošić I., Rajšić S., Tasić M. (2004) Analysis of the Saharan dust regional transport. *Meteorol Atmos Phys* 85(4):265–273
213. Vuković T. (1998) Transport and deposition of sulphur in/from FR Yugoslavia, SHMZ, Beograd
214. Wanga X., Bosellic A., D'Avino L., Pisani G., Spinelli N., Amodeo A., Chaikovsky A., Wiegner M., Nickovic S., Papayannis A., Perrone M. R., Rizi V., Sauvage L., Stohl A. (2008) Volcanic dust characterization by EARLINET during Etna's eruptions in 2001–2002, *Atmospheric Environment* 42, 893–905
215. Whelpdale D. M., Kaiser M. S. (Eds.) (1996) Global Acid Deposition Assessment, WMO/GAW, No. 106
216. Wise M. E., Baustian K. J., Tolbert M. A. (2009) Laboratory studies of ice formation pathways from ammonium sulfate particles, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1639–1646
217. WMO, World Meteorological Organization (1978), publikacija No 459
218. WMO/GAW (2004) Manual for the GAW Precipitation Chemistry Programme: Guidelines, Data Quality Objectives and Standard Operating Procedures, No. 160,

World Meteorological Organisation/Global Atmospheric Watch, Geneva, Switzerland

219. Working Group on Effects under LRTAP, 2010 WGE (2011) 30 years of Effects Research, Monitoring and Modelling under the CLRTAP, Working Group on Effects (WGE), Federal Environment Agency (UBA), Dessau, Germany, p. 17
220. Yoboue V., Galy-Lacaux C., Lacaux J.P., Silue S. (2005) Rainwater chemistry and wet deposition over the wet savanna ecosystem of lamto (Côte d'Ivoire), *J. Atmos. Chem.* 52, 117–141
221. Zender C. S., Miller R., Tegen I. (2004) Quantifying Mineral Dust Mass Budgets: Terminology, Constraints, and Current Estimates, *Eos Trans. AGU*, 85(48), 509–512, doi:10.1029/2004EO480002
222. ZHMS, Baza meteoroloških podataka Zavoda za hidrometeorologiju i seizmologiju, Podgorica
223. ZHMS, Baza podataka o kvalitetu vazduha Zavoda za hidrometeorologiju i seizmologiju, Podgorica

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани: Павле Н. Ђурашковић

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом:

„Раздвајање доприноса локалних и удаљених извора на садржај главних јонских врста у падавинама граничне области Јужног Јадрана“

- 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 ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 10.04.2016.г.

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Павле Н. Ђурашковић

Студијски програм: Докторске студије физичке хемије

Наслов рада: „Раздвајање доприноса локалних и удаљених извора на садржај главних јонских врста у падавинама граничне области Јужног Јадрана“

Ментори:

- 1) Др Љубиша Игњатовић, ванредни професор, Факултет за физичку хемију,
- 2) Др Драгана Ђорђевић, научни саветник, ИХТМ- Центар за хемију

Потписани: Павле Н. Ђурашковић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао 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, 10.04.2016.г.

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

„Раздвајање доприноса локалних и удаљених извора на садржај главних јонских врста у падавинама граничне области Јужног Јадрана“

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао 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.

1. Ауторство

2. Ауторство – некомерцијално 3.

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

Потпис докторанда

У Београду, 10.04.2016.г.

Biografija kandidata



Pavle N. Đurašković je rođen u Baru 10.04.1955. Osnovnu školu završio u zavičajnoj Rijeci Crnojevića, a Gimnaziju na Cetinju. Studije fizičke hemije završava na odsjeku za Fizičku hemiju Prirodnomatemičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu. Diplomirao je u oblasti hemijske kinetike, radom **“Ispitivanje aktivnosti katalizatora za sintezu amonijaka, dobijenih metodom taloženja”**, kod prof. Milenka Šušića i mentora Bojane Aleksić.

Multidisciplinarno obrazovanje sticao je tokom postdiplomskih studija u Centru za multidisciplinarnu studije Univerziteta u Beogradu. Magistrirao je 2000.g. sa tezom: **“Korelacija meteoroloških uslova i ekoloških podataka o kvalitetu vazduha u Crnoj Gori”**, pod rukovodstvom prof. Aleksandra Stamatovića.

Neposredni rad u struci, tj. u oblasti monitoringa kvaliteta vazduha i voda, započeo je zaposlenjem u Republičkom hidrometeorološkom zavodu u Podgorici 1990.g., na radnom mjestu “Savjetnik za kvalitet vazduha”. Već 1992.g. izabran je na mjesto Rukovodioca Sektora za kvalitet vazduha i voda, koju funkciju je obavljao do 2014.g., kada je raspoređen na mjesto Rukovodioca Odsjeka za kvalitet vazduha u istom sektoru, na kome je i danas.

Od značajnijih paralelnih funkcija, koje je obavljao, ističe se funkcija Nacionalnog Fokal pointa za MEDPOL (program Barcelonske konvencije za ispitivanje zagađenja Sredozemnog mora), koju je obavljao do 2012.g., kada je preuzeo funkciju stručnog savjetnika u okviru ove aktivnosti. Takođe je Nacionalni fokal point za EMEP i Radnu Grupu za efekte (WGE), programa CLRTAP za praćenje daljinskog transporta zagađenja kroz atmosferu.

Kandidat je u periodu 2010-2014 bio Rukovodilac upravljanja Sistemom kvaliteta Laboratorije za ispitivanje kvaliteta voda i vazduha ZHMS, koja je akreditovana prema standardima kvaliteta ISO 17025/2005.

Kandidat je završio nekoliko obuka iz oblasti svog užeg i šireg stručnog angažovanja, zatim obuku za Arc-GIS, usavršavanja engleskog jezika, kurs za ocjenjivače implementacije standarda kvaliteta ISO 17025 i dr.

Poseban interes ostvario je u naučnoj nadgradnji znanja, stečenih neposrednom realizacijom monitoringa kvaliteta vazduha i voda, kao redovne djelatnosti Zavoda. Ovaj interes, zasnovan na širenju literaturnih znanja, primijenjenih na obradu i analizu bogate

baze podataka iz redovnog monitoringa, rezultirao je brojnim naučnim radovima, koje je objavljivao na stručnim i naučnim konferencijama i u časopisima.

Raznovrsnost naučnog angažovanja upotpunjena je brojnim studijama iz oblasti kvaliteta vazduha i voda, među kojima se ističu:

- Elaborati o kvalitetu vazduha na području Nikšića, Tivta i Pljevalja, za potrebe LEAP ovih opština
- Elaborat o kvalitetu vode izvorišta Boljesestre i Karuč, za potrebe vodosnabdijevanja Crnogorskog primorja, JP"Regionalni vodovod" Budva i Svetska banka
- Elaborat o kvalitetu površinskih voda u slivu Skadarskog jezera, u okviru Strateške ocjene uticaja na životnu sredinu, za potrebe izgradnje hidroelektrana na rijeci Morači
- Studija o kvalitetu vode za potrebe Projekta prevođenja rijeke Zete u akumulaciono jezero Krupac
- Studija: Inicijalna karakterizacija kvaliteta vode Skadarskog jezera, segment za crnogorski dio Jezera u okviru opšte studije "Inicijalna karakterizacija ekosistema Skadarskog jezera", u Projektu CSBL (primjena WFD za jezera Skadarsko, Ohridsko i Prespansko), GIZ Njemačka

Naučni doprinos Kandidata:

1. Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21):

Đorđević, D.S., Tošić, I., Unkašević M., Đurašković, P.N. "Water-soluble main ions in precipitations over the southeastern Adriatic region: Chemical composition and long-range transport", Environ Sci Pollut Res (2010) 17: 1591-1598

Đurašković P., Tošić I., Unkašević M., Ignjatović Lj., Đorđević D. „The dominant contribution on wet deposition of water-soluble main ions in the South-Eastern Adriatic region“ Eur. J. Chem., 10(4), (2012) 1301-1309

Đorđević D.S., Đurašković P., Tošić I., Unkašević M., Ignjatović Lj. „Main water-soluble ions in precipitation of the central Mediterranean region“ In: Precipitation: Prediction, Formation, Environmental Impact, Editor: Henry Dohring and Jeremy Dixon (2012) Nova Science Publishers, Inc., chapter 6, ISBN 978-1-62100-447-9

2. Saopštenja sa međunarodnih skupova štampana u cjelini (M33)

Đurašković P.N., Kojović A. "Depozicija sumpora na teritoriji opštine Podgorica", Međunarodni naučni skup "Skadarsko jezero – stanje i perspektive", CANU i AN Albanije, Podgorica-Skadar, 2010, Knjiga radova, 58-60.

3. Saopštenja sa medjunarodnih skupova štampana u izvodu (M34)

Đurašković P.N., “Deposition of the Desert Dust at the Montenegro Area”, 5th International conference “ Trans-boundary pollution”, B.E.N.A., Belgrade, SCG, 2002, Book of abstracts, p 26.

4. Saopštenja sa skupova nacionalnog značaja štampana u celini (M63)

Đurašković P.N., “Dinamika promjene stanja kvaliteta vazduha na području Podgorice, sa aspekta osnovnih polutanata”, Naučni skup “Prirodne vrijednosti i zaštita Skadarskog jezera”, CANU, Podgorica, 1995, Knjiga radova, str. 383-390.

Đurašković P.N., Kojović A. „Ispitivanje uticaja tačkastog izvora na zagađenje vazduha šireg područja“, Savjetovanje sa međunarodnim učešćem “Zaštita vazduha 2007”, Beograd, Knjiga radova, str. 98-100.

5. Saopštenja sa skupova nacionalnog značaja štampana u izvodu (M64)

N.Đurašković P., “Analiza kisjelosti padavina na području NP Durmitor”, Naučni skup “Prirodni potencijali kopna kontinentalnih voda i mora Crne Gore i njihova zaštita”, Žabljak, 2001, Knjiga izvoda, str. 154.