



Истражување за распределбата на извори за градско подрачје Скопје – идентификација на главните извори на загадување на амбиенталниот воздух



AMBICON.UGD

мај, 2022

<b>Наслов на документот:</b>	Истражување за распределбата на извори за градско подрачје Скопје – идентификација на главните извори на загадување на амбиенталниот воздух	
<b>Име на организацијата:</b>	Универзитет Гоце Делчев - Штип АМБИКОН лаб – Факултет за природни и технички науки	
<b>Држава:</b>	Република Северна Македонија	
<b>Наслов на проектот:</b>	Справување со загадувањето во градот Скопје	
<b>Број на проектот:</b>	00109164	
<b>Поднесен до:</b>	UNDP, Скопје	
<b>Дата на поднесување:</b>	10.05.2022	
<b>Тим на проектот:</b>	Лидер:	Проф. Дејан Мираковски – УГД, ФПТН
	Тим за хемиски спецификации и моделирање	Проф. Афродита Зенделска – УГД, ФПТН Проф. Блажо Боев – УГД, ФПТН Проф. Тена Шијакова – Иванова – УГД, ФПТН Проф. Иван Боев – УГД, ФПТН
	Тим за контрола на квалитет и сигурност	Проф. Марија Хаџи-Николова – УГД, ФПТН Проф. Николинка Донева – УГД, ФПТН
	Тим за поддршка и обработка за документи	ред. проф. Милка Здравковска, доктор по медицина – УГД, ФМН доц. д-р. Билјана Ефтимова, доктор по медицина – УГД, ФМН ред. проф. – Соња Липиткова УГД, ФПТН вон. проф. Ѓорги Димов – УГД, ФПТН вон. проф. Благица Донева – УГД, ФПТН
	Тим за техничка поддршка	м-р Бобан Самарџиски, – ФПТН, АМБИКОН Игор Павлов – ФПТН, АМБИКОН Елена Наунова – ФПТН, АМБИКОН Гоце Богатинов – УГД, IT SG Јордан Тиквешански – УГД, IT SG
	Група од студенти вклучени во проектот	Ана Михаиловска Елена Донева Симона Ангеловска Јована Петровска

#### **Одрекување од одговорност**

Ова истражување беше направено од страна на лабораторијата АМБИКОН, УГД, дел од Факултетот за природни и технички науки, Универзитет Гоце Делчев, Штип, како дел од проектот „Справување со загадувањето во градот Скопје“ имплементиран од страна на Програмата за развој на Обединетите Нации, Скопје, Министерството за животна средина и просторно планирање и градот Скопје. Проектот финансиски е подржан од Шведска.

Мислењата и интерпретациите дадени во овој документ се на авторите и може да не кореспондираат со мислењата на другите партнери во проектот.

## Содржина

Извршно резиме.....	11
Претходни податоци.....	11
Земање примероци од честички .....	11
Хемиска спецификација.....	12
Моделирање со Positive Matrix Factorization.....	14
Поврзување на факторите со изворите.....	16
Учество на изворите.....	18
Заклучоци.....	20
1. Вовед.....	22
2. Претходни податоци.....	25
2.1. Градско подрачје на Скопје.....	25
2.1.1. Топографија .....	25
2.1.2. Клима.....	27
2.1.3. Транспорт и енергетска инфраструктура .....	30
3. Главни извори на емисија .....	31
3.1. Инвентар на емисии.....	31
3.1.1. Производство на топлина и енергија .....	31
3.1.2. Индустрија .....	32
3.1.3. Емисија на сообраќај .....	32
3.1.4. Домашно греење.....	33
3.1.5. Управување со отпадниот материјал .....	34
3.1.6. Градежни активности.....	34
3.1.7. Земјоделство .....	34
3.2. Вкупни емисии.....	35
3.3. Профили на изворите.....	36
4. Земање примероци и анализа на честичките .....	44
4.1.1. Процедура за земање примероци.....	50
4.1.2. Ракување и мерење на филтри .....	51
4.2. Хемиска спецификација.....	53
4.2.2. Анализа на јони растворливи во вода .....	55
4.2.3. Анализа на елементарен јаглерод .....	56
4.3. Набљудувања и резултати.....	56
4.3.1. Статистичка евалуација.....	57
4.3.2. Резултати и дискусија .....	68
5.2. Поврзување на факторите со изворите.....	81



5.3. Учество на изворите .....	88
6. Заклучоци и препораки .....	93
Дополнителен материјал .....	95
Референци .....	95

#### Список на графикони, дијаграми и слики

Слика 1. Топографија на Скопје (ЕСРИ дигитална висинска карта).....	26
Слика 2. Просечни месечни температури во Скопје (2017-2021) .....	27
Слика 3. Месечни врнежи во градското подрачје на Скопје (2017-2021).....	28
Слика 4. Месечни просечни сончеви часови за градското подрачје Скопје (2017-2021) .....	28
Слика 5. Просечен месечен процент на облаци за градското подрачје на Скопје (2017-2021)...	29
Слика 6. Ружа на ветровите за 2021 година, како одраз на просечната брзина и насока на ветерот во Скопје (моделирана).....	29
Слика 7. Придонес за емисија на честички од извори во Скопје.....	36
Слика 8. Хемиски профил на цементната индустрија.....	37
Слика 9. Хемиски профил на индустријата со челик.....	37
Слика 10. Хемиски профил на согорување на маса во затворен камин .....	38
Слика 11. Хемиски профил на отворено горење на растителни остатоци.....	38
Слика 12. Хемиски профил на градежни активности.....	39
Слика 13. Хемиски профил на издувен дизел и бензин .....	40
Слика 14. Хемиски профил на сообраќај во градското подрачје.....	40
Слика 15. Хемиски профил на патна прашина.....	41
Слика 16. Хемиски профил на прашина од почва .....	41
Слика 17. хемиски профил на согорување на нафта.....	42
Слика 18. Хемиски профил на согорување на мазут.....	43
Слика 19. Мапа со локации за опсервација .....	44
Слика 20. Систем за секвенцијално земање примероци PNS 18T-DM 6.1 .....	50
Слика 21. Просторија за мерење – АМБИКОН лаб, УГД .....	52
Слика 22. NEX CG од производителот Rigaku.....	53
Слика 23. Spectroquant® Prove 600, Merck .....	55
Слика 24. Magee Scientific, SootScan™ Model OT21 Optical Transmissometer .....	56
Слика 25. Масени концентрации на честичките 2.5 – постојани локации за мониторинг.....	68
Слика 26. Масени концентрации на честичките 2.5– индикативни (краткорочни) локации за мониторинг .....	68
Слика 27. Сезонски варијации на честичките 2.5 во скопското градско подрачје .....	69
Слика 28. Главни компоненти и елементарни групи во скопското градско подрачје .....	70
Слика 29. Годишна концентрација на олово (Pb) во честички (PM <sub>2,5</sub> ) во скопското градско подрачје .....	71
Слика 30. Годишна концентрација на никел (Ni) во скопското градско подрачје.....	72
Слика 31. Годишна концентрација на арсен (As) во скопското градско подрачје.....	72
Слика 32. Просечни месечни концентрации на арсен на локацијата за опсервација во Карпош .....	73
Слика 33. Просечни месечни концентрации на арсен на локацијата за опсервација во Ново Лисиче .....	73
Слика 34. Просечни годишни концентрации на метали во градското подрачје на Скопје.....	74
Слика 35. Free software US-EPA PMF 5.0 version 5.0.14 – splash screen.....	76

Слика 36. Слика РМФ - Поставка за извршување на основниот модел за локацијата во Ново Лисиче .....	78
Слика 37. Слика РМФ - Поставка за извршување на основниот модел за локацијата во Карпош 78	
Слика 38. Забележана наспроти предвидена концентрација на честички 2.5 за локацијата во Карпош .....	79
Слика 39. Пропорционални остатоци за тоталната вариабла РМ 2.5 .....	80
Слика 40. РМФ слика– FPEAK ротација .....	80
Слика 41. Фактор на отпечаток од прст за базата на податоци во Ново Лисиче .....	82
Слика 42. Профили на факторот за согорување на биомаса .....	82
Слика 43. Фактори поврзани со сообраќајот за базата на податоци во Карпош .....	83
Слика 44. Фактори поврзани со сообраќајот за базата на податоци во Ново Лисиче .....	84
Слика 45. Сол за одмрзнување и фактор на патна прашина поврзани со сообраќајот (податоци за Ново Лисиче) .....	84
Слика 46. Профили на фактор на мазут и гориво .....	85
Слика 47. Профили на фактор на минерална прашина .....	85
Слика 48. Профил на фактор на согорување на отворен оган .....	86
Слика 49. Општ профил на фактор на индустриски емисии .....	86
Слика 50. Профил на фактор на секундарни аеросоли .....	87
Слика 51. Просечно месечно учество во вкупната маса на честички (РМ 2,5) – локација Карпош .....	88
Слика 52. Просечно месечно учество во вкупната маса на честички (РМ 2,5) – локација Ново Лисиче .....	88
Слика 53. Релативен месечен придонес – локација Карпош .....	90
Слика 54. Релативен месечен придонес на урбан сообраќај локација Ново Лисиче .....	90
Слика 55. Релативен годишен придонес на изворите на честичките 2,5 на локацијата Карпош 91	
Слика 56. Релативен годишен придонес на изворите на честичките 2,5 на урбан сообраќај локација Ново Лисиче .....	91

#### Список на табели

Табела 1. Скопски општини - општи информации .....	25
Табела 2 . Број на регистрирани возила во Скопје класифицирани според видот и горивото ....	30
Табела 3. Енергетски фабрики лоцирани во Скопје [8] .....	31
Табела 4. Вкупни емисии од секторот за производство на топлина и енергија .....	32
Табела 5. Најголемите индустриски компании со значителни емисии [8] .....	32
Табела 6. Емисии поврзани со индустриското производство [8] .....	32
Табела 7. Вкупни емисии од секторот патен транспорт [8] .....	33
Табела 8. Годишна потрошувачка на горива .....	33
Табела 9. Вкупни емисии од секторот за греење во домаќинствата [8] .....	33
Табела 10. Емисии од секторот за управување со отпаден материјал .....	34
Табела 11. Емисии од градежни активности .....	34
Табела 12. Емисии од земјоделството .....	34
Табела 13. Вкупни емисии за Скопскиот регион (референтна година 2014) [8] .....	35
Табела 14. Вкупни емисии за град Скопје (референтна година 2019) [9] .....	35
Табела 15. Резултати од контрола на квалитетот – EDXRF NEX CG .....	54
Табела 16. Резултати од контрола на квалитетот – Spectroquant Prove 600 .....	56
Табела 17. Статистичка евалуација – база на податоци Карпош .....	58
Табела 18. Статистичка евалуација – база на податоци Ново Лисиче .....	60
Табела 19. Статистичка евалуација – база на податоци Хром .....	62

Табела 20. Статистичка евалуација – база на податоци Волково .....	64
Табела 21. Статистичка евалуација – база на податоци Гази Баба .....	66
Табела 22. Статистичка евалуација на масовна концентрација на честичките 2,5 во градското подрачје на Скопје .....	69
Табела 23. Главен придонес на честичките РМ 2,5 во урбаните средини (%) [26] .....	71

Следниве поими и дефиниции се споменуваат во документот.

**Амбиентален воздух** – е надворешниот воздух во тропосферата, исклучувајќи ги работните места како што е дефинирано со Директивата 89/654/ЕЕЗ [12] каде што се применуваат одредбите за здравје и безбедност при работа и до кои членовите на јавноста немаат редовен пристап.

**Калибрација** - операција која, под одредени услови, во првиот чекор, воспоставува врска помеѓу вредностите на количината со мерните несигурности, предвидени со мерните стандарди, и соодветните индикации со поврзаните мерни несигурности и во вториот чекор ги користи овие информации за да воспостави врска за добивање на индикативен мерлив резултат.

**Стандард за калибрација (CAL)** - Раствор подготвен од основниот стандарден раствор(и) кој се користи за калибрирање на инструментот во однос на концентрацијата на анализот.

**Сертифициран референтен материјал (CRM)** е дефиниран како „референтен материјал кој се карактеризира со метролошки валидна процедура за едно или повеќе специфицирани својства, придружена со сертификат за референтен материјал кој ја дава вредноста на наведеното својство, неговата поврзана несигурност и изјава за метролошка следливост“.

**Комбинирана стандардна мерна неодреденост** - стандардна мерна неодреденост на резултатот од мерење кога тој резултат е добиен од вредностите на голем број други величини, еднакви на позитивниот квадратен корен од збирот на членови, а термините се варијанти или коваријанти на овие величини според тоа како резултатот од мерењето варира со промените во овие количини.

**Фактор на покриеност** - нумерички фактор кој се користи како множител на комбинираната стандардна несигурност со цел да се добие проширена несигурност.

**Проширена мерна неодреденост** - количество кое дефинира интервал за резултатот од мерење што може да се очекува да опфати голем дел од распределбата на вредностите што разумно би можеле да се припишат на мерењето.

**Бланк филтер** - филтер што подлежи на истите процедури на кондиционирање и мерење како филтерот за примерок, вклучувајќи транспорт до и од, и складирање на терен, но не се користи за земање примероци од воздух и има ист третман како примероците.

**Инструментална граница на детекција (IDL)** - еквивалент на концентрацијата на сигналот на анализот, што е еднаков на три пати од стандардното отстапување на празниот сигнал на избраната аналитичка маса(и).

**Внатрешен/интерен стандард** - Чист анализ(и) додаден во раствор во познато количество и се користи за мерење на релативните одговори на други анализи на методот кои се компоненти на истиот раствор. Внатрешниот стандард мора да биде анализ кој не е компонента на примерокот.

**Лабораториски реагенс (LRB)** - дел од вода со реагенс што се третира токму како примерок, вклучувајќи изложеност на целиот лабораториски прибор, опрема, растворувачи, реагенси и внатрешни стандарди што се користат со други примероци. LRB се користи за да се утврди дали анализи на методот или други пречки се присутни во лабораториската средина, реагенсите или апаратот.

**Линеарен динамички опсег (LDR)** - опсег на концентрација над кој аналитичката работна крива останува линеарна.

**Гранична вредност** - ниво утврдено врз основа на научни сознанија, со цел да се избегнат, да се спречат или да се намалат штетните ефекти врз здравјето на луѓето и/или животната средина во целина, што треба да се постигне во даден период и да не се надмине откако ќе се постигне.

**Методска граница на детекција (MDL)** - Минималната концентрација на аналит што може да се идентификува, мери и пријави со 99% сигурност дека концентрацијата на аналитот е поголема од нула. MDL се наменети како водич за инструментални граници типични за систем оптимизиран за определување на повеќе елементи и кој користи комерцијална инструментација и воведување примерок за пневматска небулизација. Сепак, вистинските MDL и линеарни работни опсези ќе зависат од матрицата на примерокот, инструментацијата и избраните работни услови.

**Карактеристика на изведба** - еден од параметрите доделени на примерокот со цел да се дефинираат неговите перформанси.

**Критериум за изведба** - ограничувачка квантитативна нумеричка вредност доделена на карактеристика на изведба, на која се тестира усогласеноста.

**Период на работа без надзор** - временски период во кој примерокот може да се ракува без да се бара интервенција на операторот.

**PM<sub>x</sub>** - честички суспендирани во воздух кои се доволно мали за да поминат низ влез кој се избира според големината со 50 % исклучување на ефикасност при  $x \mu\text{m}$  аеродинамички дијаметар.

**Примерок за контрола на квалитет (QCS)** - Раствор кој содржи познати концентрации на аналити на методот што се користи за зајакнување на одреден дел од LRB матрицата. QCS се добива од извор надвор од лабораторијата и се користи за проверка на лабораториските перформанси.

**RM** – (референтен метод) - мерна метода(ологија) која, по конвенција, ја дава прифатената референтна вредност на мерењето.

**Воздух од примерок** - амбиентален воздух кој е земен преку влезниот и системот за земање примероци.

**Влез за земање примероци** - влез во системот за земање примероци каде амбиенталниот воздух се собира од атмосферата.

**Стандардна мерна неодреденост** – мерна неодреденост на резултатот од мерење изразена како стандардна девијација.

**Раствори за оперативни стандарди** - концентриран раствор кој содржи еден или повеќе аналити подготвени во лабораторија со користење на анализирани референтни соединенија или купени од реномирани комерцијални извори.

**Суспендирани честички** - поим за сите честички опкружени со воздух во даден, непречен волумен на воздух.

**Раствор за подесување** – Раствор кој се користи за одредување на прифатливите перформанси на инструментот пред калибрацијата и анализите на примероците.

**Временска покриеност** - процент од референтниот период на соодветната гранична вредност за која се собрани валидни податоци за агрегација.

**Мерна неодреденост** - параметар поврзан со резултатот од мерењето што ја карактеризира дисперзијата на вредностите што разумно би можеле да се припишат на мерката

**Празна просторија за мерење** - филтер кој ги подложува истите процедури на кондиционирање и мерење како филтер за примерок, но се чува во просторијата за мерење.

За целите на овој документ се користени следниве симболи и кратенки:

- C Концентрација на честички ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) во амбиентални услови
- GUM Водич за изразување на несигурност во мерењето
- JCGM Комитет за водичи во метрологијата
- PM Честички
- PTFE Политетрафлуороетилен
- QA/QC Сигурност на квалитет / Контрола на квалитет
- NIST Национален институт за стандарди и технологија
- QCS Примерок за контрола на квалитет
- AQIP Програма за академско подобрување на квалитетот
- EEA Агенција за Европската животна средина
- TSP Вкупно суспендирани честички
- NMVOC Неметански испарливи органски соединенија
- MOEPP Министерство за животна средина и просторно планирање
- ED-XRF Енергетска дисперзивна флуоресценција на рендген зраци
- IC Јонска хроматографија
- OC Органски јаглерод
- EC Елементарен јаглерод
- SA Распределба на извор
- SD Стандардна девијација
- C.V. Коефициент на варијација

## Извршно резиме

### Претходни податоци

Истражувањето за распределба на изворите во Скопје е направено од страна на лабораторијата АМБИКОН, УГД, како дел од проектот за справување со загадувањето на воздухот во град Скопје, имплементиран од Програмата за развој на Обединетите нации (УНДП) во партнерство со Министерството за животна средина и просторно планирање и град Скопје. Проектот е финансиски поддржан од Шведска.

Главна цел на истражувањето за распределба на изворите (SA) во Скопје беше да се добијат информации за изворите на загадување и количеството кое придонесува за нивоата на загадување на амбиенталниот воздух, како суштинска алатка во дизајнирањето на политиките за квалитет на воздухот како што се бара експлицитно или имплицитно за спроведување на Директивите за квалитет воздухот (Директива 2008/50/ЕЗ и Директива 2004/107/ЕЗ).

Подготовките за проектот и поставување на опремата на терен започнаа кон крајот на октомври 2020 година, а официјално активностите започнаа од почетокот на јануари 2021 година и ги вклучија следните активности:

- Избор на репрезентативни рецептори/места за мониторинг,
- Земање примероци и хемиска спецификација,
- Изградба на мултиваријантен рецепторски модел за сите рецептори,
- Научна компилација за распределба на изворите.

### Земање примероци од честички

Имајќи ги предвид целите на студијата за SA, тековната достапност на податоци, барањата за проектниот документ и упатствата за распределба на изворите на загадување на воздухот со модели на рецептори [11], беа избрани и поставени вкупно пет (5) специфични рецептори/точки за земање примероци во Скопје. Како што е договорено во консултација со сите вклучени, засегнати страни и со поддршка на техничките тимови на МЖСПП, точките за земање примероци вклучуваат две постојани локации (покритие за цела година):

- Локација за мониторинг Карпош (наш код MP1-AQP), како претставник за урбана заедница (без директна изложеност на значајни извори),
- Локација за мониторинг Ново Лисиче (наш код MP2-AQP), како претставник за урбана заедница, изложена на мешавина на извори во областа (сообраќај, греење на станбени простории и мешани индустриски извори).

Дополнително, и со цел да се подобри разграничувањето на зоните на влијание на изворот и да се зголеми просторниот опфат на податоците, беа поставени три индикативни локации за мониторинг (делумна покриеност во секоја сезона) како што следува:

- ОУ „Димитар Поп Гергиев - Беровски“ во Ѓорче Петров како место за можен прилив на загадување по долините на реките Вардар и Треска (наша шифра MP3-AQT).
- ОУ „Јоаким Крчовски“ во Волково како место за можен прилив на загадување по долината на реката Лепенец (наша шифра MP4-AQT).
- Локација за мониторинг на државната мрежа Гази Баба (наш шифра MP5-AQT), како локација со специфична индустриска изложеност.



Програмите за земање примероци беа истовремено пуштени на две постојани и едно индикативно место на 29.10.2020 година и завршија на 04.12.2021 година. Во овој период беа земени вкупно 376 примероци на локацијата за земање примероци во Карпош (MP1-AQP), 367 на локацијата за земање примероци во Лисиче (MP2-AQP) и 60 примероци на секое од привремените места за земање примероци (MP3-AQT, MP4-AQT и MP5 -AQT). Детали за мониторинг локациите се дадени подолу.

Процесот на земање примероци беше извршен целосно во согласност со барањата на стандардниот гравиметриски метод на мерење за одредување на масената концентрација на на фракциите PM10 или PM2,5 на суспендирани честички (EN 12341:2014). Земањето примероци беше извршено на тефлонски филтри од 47 mm (Advantec длабински филтер PF 020 и PF 040), според стандардната оперативна процедура на АМБИКОН, УГД, лаб, ISO 17025 акредитирана за анализа на животна средина и примероци од тестирање на животната средина (<https://iarm.gov.mk/en/2021/07/01/lt-052-university-goce-delcev-shtip/>).

### Хемиска спецификација

Елементарната анализа на PM2,5 на аеросоли беше спроведена со помош на енергетски дисперзивен флуоресцентен спектрометар со рендгенски зраци NEX CG произведен од Rigaku. Анализите беа спроведени во лабораторијата АМБИКОН, при Универзитетот Гоце Делчев во Штип, Северна Македонија, според EPA/625/R-96/010a Збирка на методи, Метод IO-3.3: определување на метали во амбиенталните честички со употреба на рендген флуоресцентна спектроскопија (XRF) објавена од Агенцијата за заштита на животната средина на САД.

Јоните растворливи во вода беа извлечени од филтрите за аеросол со употреба на ултразвучна бања и мешање како што е препорачано во стандардната оперативна процедура за анализа на катјони PM2,5 [25]. Јоните растворливи во вода, вклучувајќи ги сулфатите ( $SO_4^{2-}$ ), нитратите ( $NO_3^-$ ) и амониумот ( $NH_4^+$ ) беа спектрофотометриски анализирани со помош на спектрофотометар Spectroquant® Prove 600 од Merck.

Црниот јаглерод или елементарниот јаглерод е одреден со помош на оптички трансмисиометар Magee Scientific, SootScan™ Model OT21 со извор на светлина со двојна бранова должина (880 nm која обезбедува квантитативно мерење на елементарниот јаглерод во аеросолите и 370 nm за квалитативна проценка на содржината на одредени ароматични органски соединенија), со примена на пресметка според EPA емпириска врска за тефлонски филтри.

Сумираните резултати даваат дневни варијации во масовните концентрации и хемискиот состав на PM честичките во однос на различни хемиски видови вклучувајќи јаглеродна фракција (елементарен јаглерод), земјени елементи (Al, Si, Ca, Ti и Fe), јони растворливи во вода ( $NH_4^+$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ) и поголема група други елементи (Na, S, K, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sc, V, Rb, Sb, Ba, Ce, Sm, W, Pb, Th, Cl, Se, Cd).

Собраните податоци покажуваат дека дневните просечни концентрации на PM2,5 измерени на сите мониторинг локации во градското подрачје на Скопје, покажуваат значителна сезонска и просторна варијабилност, надминувајќи ги сите целни вредности на Европската Унија за заштита на здравјето на луѓето.

Највисоки концентрации на суспендирани честички се измерени во Гази Баба ( $46,62 \pm 34,20 \mu g/m^3$ ), потоа Ново Лисиче ( $45,68 \pm 28,85 \mu g/m^3$ ), Ѓорче Петров – Хром ( $43,98 \pm 30,26 \mu g/m^3$ ), Карпош ( $36,41 \pm 36,40 \mu g/m^3$ ) и Ѓорче Петров – Волково ( $35,75 \pm 23,58 \mu g/m^3$ ). Концентрациите

на суспендирани честички (PM 2,5) измерени во Скопје беа меѓу највисоките пријавени во Европа (просечните годишни концентрации на PM2,5 забележани во Европа се движат во граници од 3 до 35  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) [26].

Процентот на денови што ги надминуваат годишните гранични вредности за PM 2,5 (25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) е 62,30 % за Ново Лисиче (195 од 313 валидни дневни вредности) и 58,97 % за локацијата во Карпош (194 од 329 валидни дневни вредности), со забележани значително повисоки концентрации во текот на студените месеци.

Просечните концентрации на PM 2,5 регистрирани на локацијата во урбаната заедница Карпош за време на студената сезона (ноември, декември, јануари февруари и март) беа 54,26  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  и само 24,79  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  во текот на температурата на сезоната ( мај, јуни, јули, август и септември). Слични варијации беа детектирани на сите мониторинг локации во градското подрачје на Скопје.

Хемискиот состав на суспендирани честички (PM2,5) се разликува низ Европа и во просек, Централна Европа има повеќе јаглеродни материји во PM2,5, северозападна Европа има повеќе нитрати, а јужна Европа има повеќе минерална прашина во сите фракции [26].

Поради фактот што поголемиот дел од концентрациите на загадувачи во скопската котлина потекнуваат од локални емисии и се влошени од локалната топографија, заедно со стабилните атмосферски услови поради температурната инверзија, ова урбано подрачје вообичаено покажува исклучително хомогено поле на загадување, и според просторниот опфат и според компонентите [27].

Придонесот на почвената (минерална) прашина забележан во Скопје е сличен на вредностите пронајдени во другите делови на Европа [26] и започнува од 4,9 % во Ново Лисиче, 4,8 % во Карпош, 4,46 % во ГП-Волково и нешто пониско 3,2 % во ГП-Хром и 3,18% во Гази Баба. Елементите како Mg, Al, Si, Ca, Ti и Fe, кои обично се користат како трагачи за прашина од почвата, се добро поврзани, што укажува на заеднички извор за овие елементи и обезбедува јасна идентификација на овој извор во последователната факторска анализа.

Придонесот на морската сол е занемарлив, како што би се очекувало за типично континентална локација, а помалите количества повеќе се резултат на суспензијата на солта за одмрзнување, отколку на транспортот од морската површина.

Придонесите на сулфатите и нитратите се во долниот опсег на вредности забележани низ Европа и беа пронајдени слични вредности со оние забележани во Јужна Европа [26]. Иако ова може да се припише на неколку фактори, мора да се забележат релативното ниските просечни концентрации на нивните гасни прекурзори како што се сулфурните и азотните оксиди. Просечниот придонес на сулфатите во вкупната маса на честичките е 12,42 % во ГП-Волково, 12,26 отсто во ГП-Хром, 11,51 отсто во Гази Баба, 10,17 отсто во Карпош и 9,5 отсто во Ново Лисиче, додека просечниот придонес на нитратите достигнува 4,85 отсто во ГП-Хром, 4,4% во Карпош, 4,29% во Гази Баба, 4,15% во ГП-Волково и 3,7% во Ново Лисиче.

Сепак, придонесите на елементарниот јаглерод (EC) пронајдени во градското подрачје на Скопје се повисоки од европските просеци и спаѓаат во опсегот на оние пронајдени во Централна Европа, што веројатно ја одразува мешавината на локални извори, каде што согорувањето на дрвото беше идентификувано како најзначаен извор на емисија на честички [8, 9] за сите рецептори, како и сообраќајот, особено за локацијата Ново Лисиче.

Придонесите на елементарниот јаглерод (EC) во вкупната маса на честички се движат од 33,7 % во Ново Лисиче (локација изложена на сообраќај и емисии за греење во станбени објекти), 25,6 % во Гази Баба, 21,6 % во ГП-Хром, 18,8 % во ГП – Волково и 16,5 % во урбана заедница Карпош. Се покажа дека елементарниот јаглерод, кој е во корелација со K, Cl, Rb, амониум и нитратни јони, главно е поврзан со емисиите на согорување на биомаса. Сите тие елементи добро се поврзуваат со вкупната маса на честички, што покажува дека согорувањето на биомасата е значаен придонесувач за вкупната маса на честичките.

Според резултатите од проценката на регулираните метали, вклучувајќи ги оловото, арсенот и никелот, беше утврдено дека концентрациите се во рамките на годишната граница, горниот праг на проценка и вредностите на долниот праг на проценка како што е наведено во Директивите 2008/51/ЕС и 2004/ 71/ЕЗ. Сепак, концентрациите на As пронајдени на две локации (Волково и Ѓорче Петров) беа на или над пониската цел за проценка. Кадмиумот беше исклучен од евалуацијата бидејќи повеќе од 80 проценти од отчитувањата беа блиску или под границата на детекција на методот.

Понатамошната истрага за концентрациите на метали откри повисоки нивоа на специфичен сет на метали (Cr, Co, Ni, As, Sc, Ce, Sm, W и Th) на локацијата Волково во споредба со другите локации, што покажува дека овој рецептор е под влијание од конкретен извор. Зголемените концентрации на метали обично се поврзани со антропогени извори, но потребно е дополнително истражување за да се направи правилна идентификација.

### Моделирање со позитивна факторизација на матрици (Positive Matrix Factorization)

За целите на моделирање, користен е специјализираниот софтвер US-EPA PMF 5.0 верзија 5.0.14 (Norris and Duvall, 2014), кој го имплементира алгоритмот ME-2 развиен од Paatero (1999).

Бидејќи бројот на примероци за индикативните локации за мониторинг беше ограничен, само податоците од Карпош и Ново Лисиче беа подложени на сеопфатна мулти-факторска анализа (PMF).

Листата на видови за двете локации вклучуваше вкупно 34 вида и тоа; јони растворливи во вода NH<sub>4</sub>, SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, елементарен јаглерод (EC), како и следните елементи; Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sc, V, Rb, Sb, Ba, Ce, Sm, W, Pb, Th, Cl, Se и Cd.

Следејќи го протоколот на ЕУ за модели на рецептори [11], податоците прво беа третирани за да се отстранат вредностите, кои потенцијално го намалуваат квалитетот на анализата. По валидацијата на податоците, оригиналните податоци опфатија 34 видови за двете локации и 256 дневни примероци за Ново Лисиче и 332 дневни примероци за Карпош.

Видовите со висока несигурност беа намалени врз основа на нивниот сооднос сигнал-шум (S/N) за да се намали влијанието на лошите променливи врз анализата на PMF. Видовите со S/N помал од 0,5 се сметаа за лоши променливи и беа исклучени од анализата, а видовите со S/N помеѓу 0,5 и 1 беа дефинирани како слаби променливи и намалени со зголемување на неизвесноста како што е препорачано во упатствата за корисници на PMF. По дополнителна валидација и филтрирање на надворешноста, 23 примероци беа исклучени од податоците за Карпош и 5 од податоците за Ново Лисиче, а процентот на моделирани податоци се движеше од 93,1 % за Карпош и 98,1 % за Ново Лисиче.

Бидејќи секој запис се мери според неговата несигурност, проценката на несигурноста е особено важна во анализата на PMF. Аналитичката несигурност наведена во оригиналната база на податоци, вклучуваше проширена аналитичка несигурност пресметана според SOP по пристапот на GUM и пресметка на сите извори на несигурности, и затоа беа додадена само 10 % дополнителна несигурност во моделирањето, користејќи ја методологијата опишана од Ammato и други [42].

Бројот на фактори беше одреден преку испитување на Q-вредностите и намалени остатоци. Првата проценка на бројот на фактори  $p$  беше направена со испитување на Q вредностите на неколку ротации, со зголемување на бројот на фактори од 5 на 12 и конечното решение за двете групи на податоци вклучуваше 10 фактори.

Беа извршени најмалку 100 ротации на основниот модел во робустен режим за податоците од секоја локација, со почетна вредност поставена како случаен избор.

Постигнатата робуствена вредност за Q беше 0,67% за податоците во Ново Лисиче и 0,9% за податоците во Карпош (слики 36 и 37). Се користеше споредба помеѓу набљудуваните (влезни) вредности и предвидените (моделирани) вредности за да се утврди дали моделот добро одговара на поединечните видови. Видовите кои не покажаа соодветна корелација (коефициентот на корелација  $r^2$  е  $< 0,5$ ) помеѓу набљудуваните и предвидените вредности беа евалуирани и беше донесена одлука или да се намалат како слаби или да се исклучат од моделот. За базата на податоци во Карпош, само Sc и Cd беа намалени до слаби, додека Sc, Sb, Va и Cd беа намалени до слаби за податоците во Ново Лисиче. Вредностите на коефициентот на корелација ( $r^2$ ) помеѓу набљудуваните и предвидените вредности за вкупната променлива (PM 2,5) беа 0,87 за Карпош и 0,83 за податоците во Ново Лисиче.

Дополнително, моделираните остатоци според несигурноста беа оценети со цел да се утврди колку добро моделот одговара на секој вид. Видот се смета за добро моделиран ако сите остатоци се помеѓу +3 и -3 и тие се нормално распределени.

Ротациската двосмисленост на PMF решенијата беше испитана со помош на алатката FPEAK за различни вредности на параметрите (во опсег од 1 до +1). Малите ротации немаа значаен ефект врз вредностите на Q, F и G матриците и намалените остатоци за двата сета на податоци.

Факторските аналитички решенија беа анализирани со помош на методи за проценка на грешки (EE) содржани во софтверот US-EPA PMF 5.0. Методот Bootstrap (BS) беше користен за откривање и проценка на веројатни случајни грешки предизвикани од непропорционални ефекти на мал број податоци за решението. За да се обезбеди робусноста на статистиката, секоја база на податоци беше подложена на 100 BS, при што 5-тиот и 95-от перцентил служат како опсег на несигурност на BS за секој профил на фактор. Големината на блокот беше до 3, а минималната вредност на корелација до 0,6 [5].

Со испитување на најширокиот опсег на вредности на профилот на изворот без зголемување на Q-вредноста, поместувањето (DISP) беше искористено за по експлицитно да се испита ротационата несигурност во решенијата.

Методот на грешка при поместување на основниот модел беше искористен за да се истражи ротационата несигурност во конечните решенија на PMF. Со таа методологија е можно да се процени ефектот на мал сет на набљудувања, во базата на податоци врз решението [56].

## Поврзување на факторите со изворите

Конечното PMF решение за двете збирки на податоци вклучуваше 10 фактори. Факторите беа припишани на нивните извори преку квантитативните и квалитативните споредби на хемискиот профил на факторот со профилите на PM честичките пријавени во базата на податоци EC-JRC SPECIEUROPE и профилите од претходните истражувања за распределба на извори достапни во литературата. Дополнително, стандардизираното идентитетско растојание (SID) и коефициентот на Pearson, изразени како Pearson растојание ( $PD = 1 - r$ ), беа користени за пресметување на сличноста помеѓу факторите и профилите на референтните извори достапни во јавните збирки податоци: EC-JRC SPECIEUROPE и US-EPA SPECIATE (Simon et al., 2010), со примена на алатката Delta SA (<http://source-apportionment.jrc.ec.europa.eu/>).

За локацијата во урбана заедница Карпош беа дефинирани 10 фактори; секундарни аеросоли, сообраќај 1, сообраќај 2, преработка на метали, индустрија 1, индустрија 2, нафта/мазут, минерална прашина, согорување (оган) на отворено и согорување на биомаса. Слично, за Ново Лисиче – градски сообраќај, факторите се припишуваат на секундарните аеросоли, сообраќајот 1, сообраќајот 2, преработката на метали, индустријата, нафта/мазут, минерална прашина, прашина од патиштата, согорување на отворено, согорувањето на биомаса и солта за одмрзнување.

Согорувањето на биомасата ги вклучува емисиите од различни видови печки и котли за горење на дрва што се користат претежно за греење на станбени простории. Клучните видови пронајдени во овој фактор ги вклучуваат EC, K, Cl,  $\text{NO}_3^-$  и Rb. Калиумот се добива од согорување на дрвен лигнин [60,61]. Иако овој елемент може да се испушта од други извори, како што е прашина од почвата [62], калиумот се користи интензивно како неоргански маркер за распределба на придонесите од согорувањето на биомасата во амбиентните аеросоли. Хлорот може да се испушта од согорувањето на биомасата и исто така од согорувањето на јагленот, особено за време на студениот период [63]. Тој е исто така поврзан со согорувањето на биомасата во профилите на извори во Белград и Бања Лука [5]. Покрај тоа,  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NH}_4^+$ , исто така, значително придонесуваат за факторот на согорување на биомаса. Согорувањето на биомасата е важен природен извор на  $\text{NH}_3$  [65] кој брзо реагира со  $\text{HNO}_3$  за да формира  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  аеросоли. Присуството на аеросоли  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  во емисиите од согорување на биомаса, исто така, беше докажано во претходни истражувања [65, 66].

Сообраќајот вклучува честички од неколку различни извори, вклучително и издувните гасови од возилата, механички абразии на сопирачките и гумите, патната (повторна суспендирана) прашина и фрлањето сол на патиштата. Сите поврзани извори имаат свои специфични отпечатоци и може да се идентификуваат со EC, Ba, Cu, Mn, Pb и Zn, како и минералните видови Mg, Al, Si, Ca, Fe и Ti, или Na и Cl во случајот со зимско солење на патиштата.

Издувните гасови на возилата, погонувани од дизел и бензин, се состојат од висок процент на органски (OC) и елементарен јаглерод (EC), Fe, Pb, Zn, Al, Cu и сулфат. Цинкот е главен додаток на маслото за подмачкување. Zn и Fe исто така може да потекнуваат од абразија на гумите, облоги на сопирачките, средства за подмачкување и корозија на делови од возилото и емисиите од издувот [54-37]. Бидејќи употребата на адитиви на Pb во бензинот е забранета, забележаните емисии на Pb може да бидат поврзани со абење (гуми/сопирачки) наместо со согорување на гориво [58]. Fe и Al најверојатно се поврзани со абење на делови од возилата, како што се абење на пневматиците/сопирачките и абразијата на патот и се вообичаени видови на загадувачи во случаи кога местата за земање примероци да се наоѓаат блиску до главните патишта.

Профилот на солта за одмрзнување покажува висок процент на Na и Cl (30 и 55%, соодветно) и специфична временска дистрибуција, поврзана со појава на снежни врнежи за време на студената сезона.

Сепак, елементарниот состав на емисиите на честички поврзани со сообраќајот може значително да варира поради разликите во обемот на сообраќајот и карактеристиките на возниот парк, климата и геологијата на регионот [59]. Слични елементи (Cu, Mn, Zn, Pb, Fe и EC) беа идентификувани како клучни видови во профилите на извори во повеќето урбани области во Европа и Централна Азија [5].

Согорувањето на нафтата и мазутот е самостоен фактор кој вклучува емисии од широк спектар на извори, од кои повеќето се системи за греење на поголеми згради (училишта, болници и други јавни институции), емисии од индустриско согорување и до одреден степен, емисии од постари возила со дизел погон, главно составени од EC, V, Cd и Ni [65, 66].

Органскиот јаглерод, натриумот и јоните растворливи во вода, вклучувајќи нитрати и сулфати, се вообичаени клучни видови за емисиите на нафта. Присуството на V и Ni е исто така вообичаен показател. Растворливите јони, V, Fe и Ni се исто така важни видови за согорување на мазут, но зголемените количини на елементарен јаглерод, наместо органски јаглерод, се вообичаени за овој извор. Ванадиумот, или сам, или во комбинација со никел, е распространет показател во профилите на изворите во повеќето европски и централноазиски урбани области [5].

Минералната прашина обично потекнува од градежни активности, ре-суспендирање на прашина и процеси на ветерната ерозија. Овој извор најчесто се идентификува со таканаречените земјени елементи како Mg, Al, Si, Ca, Fe и Ti [51]. Силициумот и калциумот се обично најзастапени елементи, проследени со Fe, Al, Mg и Ti, со варијации поради локалната геологија. Други истражувачки студии, исто така, објавија значителен придонес на минералната прашина во количината на PM<sub>2,5</sub> честичките, што сугерира дека минералната прашина е важен придонесувач за концентрациите PM<sub>2,5</sub> честичките, особено во лето [52,53]. Слични елементи (Ca, Fe, Al, Si, Ba, Na и Ti) беа идентификувани како клучни видови во профилите на извори во повеќето урбани области во Европа и Централна Азија [5].

Силициумот и калциумот се исто така распространети видови во хемискиот профил на изворите поврзани со градежни активности. Хемискиот профил на изворите поврзани со градежните активности вклучува Si, Ca, Al и Fe, но исто така значаен придонес имаат OC, EC и сулфатите.

Сите видови на ниско ефикасно согорување на земјоделски и градинарски отпад, како и други видови отпад, се класифицирани како горење на отворено. Овој фактор е идентификуван со високиот придонес на EC, As и Rb, но вклучува и некои специфични метали како Cu и Ni. Елементарниот јаглерод, Br, Co, V, Ti и As исто така беа пронајдени како важни видови во анализата на профилите на горење на земјоделски отпад на отворено, спроведена во областа Солун, во Северна Грција (база на податоци SPECIEUROPE).

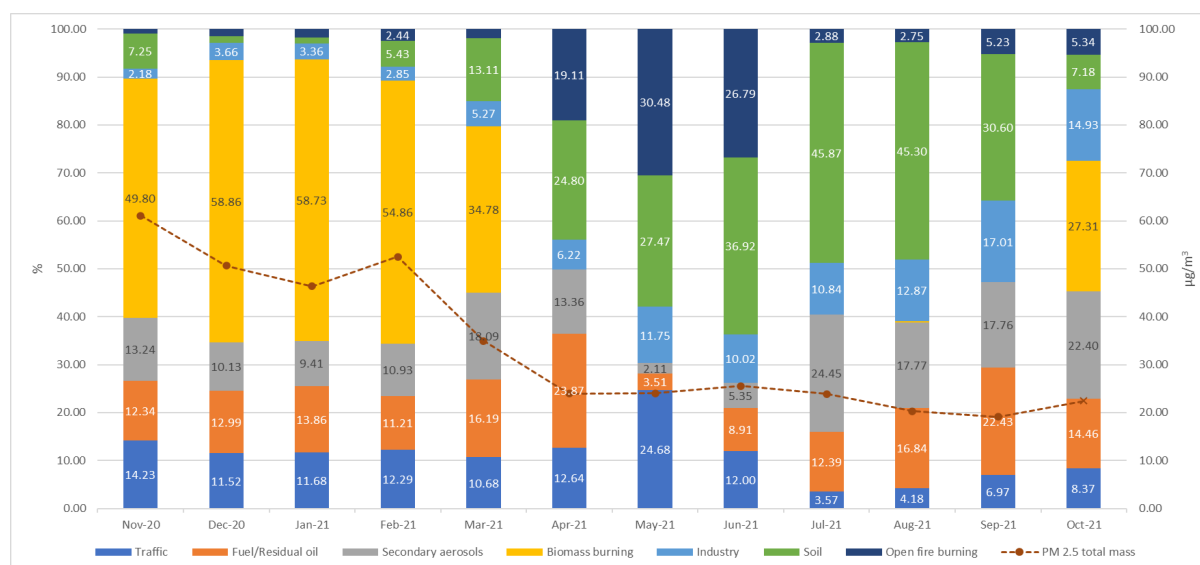
Индустриските емисии вклучуваат комплексна мешавина на стационарни и дифузни емисии, поврзани со различните процеси и операции, главно идентификувани со мешавина од неколку метални видови Mn, Fe, Pb, Zn, Cu и Cr, со постојан придонес во текот на годината. Иако тие елементи можат да се емитираат од различни извори, металите најчесто се поврзуваат со антропогени извори и затоа се користат како маркери за распределба на индустриските извори.



Наместо да се испуштаат директно во атмосферата од еден извор, секундарните аеросоли се генерираат во атмосферата како резултат на комплицирани хемиски и физички трансформации на гасовити претходници. Распределбата на изворите главно се препознава по нивната висока содржина на сулфур и јоните (SO<sub>4</sub> и NH<sub>4</sub>). Секундарните аеросоли придонесуваат во вкупната маса најмногу за време на најстудените и најтоплите месеци, кога има високи нивоа на гасовити претходници во зима и поради високи температури на атмосферата во лето.

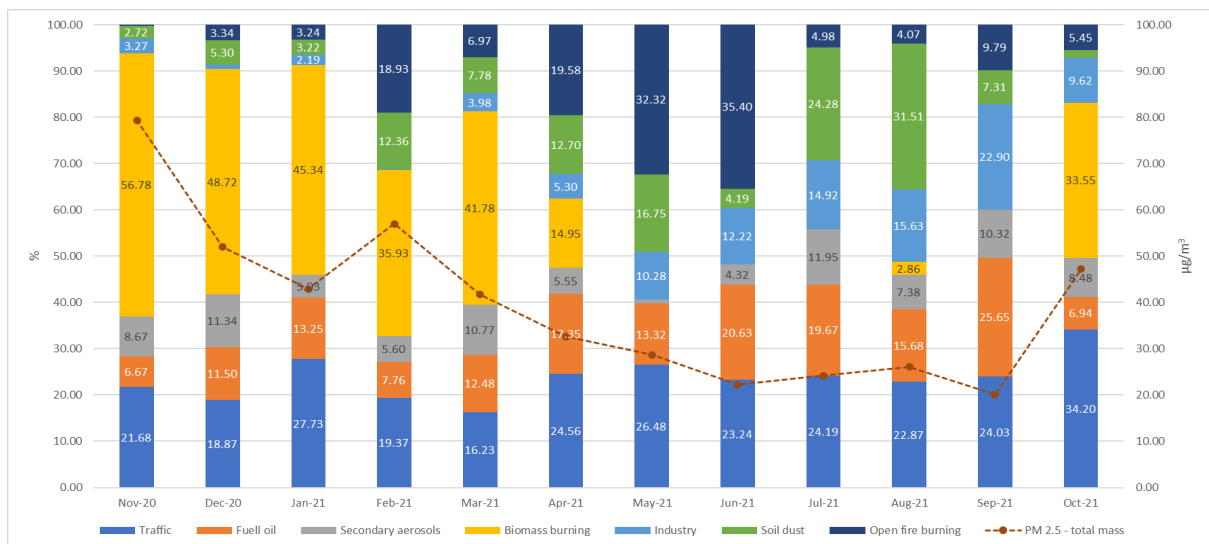
## Учество на изворите

Користејќи ги податоците од мерењата и моделирањето, беше пресметано учеството на секој извор во вкупната маса на честичките (PM 2,5). За да се обезбедат повеќе веродостојни решенија за „реалната состојба“, факторите поврзани со сообраќајот и индустријата беа групирани во сложени извори, со што се дефинирани вкупно по 7 главни извори за двете локации. Главните извори идентификувани за локацијата на урбаната локација Карпош вклучуваат: согорување на биомаса, согорување на отворено, секундарни аеросоли, минерална прашина и согорување на нафта/мазут. Учеството на сообраќајот беше пресметан како збир од 2 поврзани фактори (сообраќај 1 и 2) и индустријата како комплексен извор со 3 поврзани фактори (индустрија 1 и 2 + металопреработувачка индустрија). Главните извори идентификувани за локацијата во урбаниот сообраќај во Ново Лисиче вклучуваат: согорување на биомаса, горење на отворено, секундарни аеросоли, индустрија, минерална прашина и согорување нафта/мазут, додека учеството на сообраќајот беше пресметано како збир од 4 поврзани фактори, вклучувајќи сообраќај 1, сообраќај 2, патна прашина и сол за одмрзнување на патиштата.



Релативно месечно учество – локација Карпош

Релативното учество на согорување на биомаса (%) во вкупната маса на честички покажува висока сезонска варијабилност и за време на студената сезона (ноември, декември, јануари, февруари и март), ова е главен извор на двете локации, со учество кое се движи од 15 до 57% на локацијата во Ново Лисиче, а од 27 до 59% на локацијата во Карпош. И покрај тоа што е целосно сезонско, согорувањето на биомасата има најголемо годишно релативно учество, достигнувајќи 32% за Ново Лисиче и 33% за Карпош (слики 55 и 56).



Релативно месечно учество – Ново Лисиче

Годишното релативно учество во сообраќајот изнесува 18 % од вкупната маса на честички (PM 2,5) на локацијата Карпош и 23% во Ново Лисиче (слики 55 и 56), со месечно релативно учество кое се движи од 4 до 25% во локацијата Карпош и од 16 до 34 % во Ново Лисиче (слики 53 и 54). Овој извор покажува релативно конзистентно учество во текот на годината, особено за локацијата Ново Лисиче.

Годишното релативно учество на согорувањето на нафта/мазут изнесува 5 % од вкупната маса на честички (PM 2,5) во Карпош и 12% во Ново Лисиче (слики 55 и 56). Релативното месечно учество во Карпош се движеше од 4 до 24% и од 7 до 26% во Ново Лисиче, покажувајќи релативно конзистентна контрибуција во текот на годината на двете локации (слики 53 и 54).

Индустриските извори, исто така, покажуваат конзистентен придонес во текот на годината, достигнувајќи годишното релативно учество од 9 % во Карпош и 6% во Ново Лисиче (слики 55 и 56). Месечното релативно учество се движи од 0,05 до 23% во Ново Лисиче и од 2 до 17% во Карпош (слики 53 и 54).

Минералната прашина, исто така, има значајно учество во вкупната маса на честички (PM2,5) особено во топлата сезона. Релативното месечно учество на овој извор варира од 1 % до значителни 46 % во Карпош и од 2 до 32 % во Ново Лисиче, но за оваа локација изложена на сообраќај, ре-суспензијата на патната прашина е идентификувана како посебен фактор кој се припишува на изворот на сообраќај (слики 53 и 54). Годишното релативно учество достигнува 15 % во Карпош и 9 % во Ново Лисиче (слики 55 и 56).

Сите видови на ниско-ефикасно отворено согорување на земјоделски и градинарски отпад, како и други видови отпад, класифицирани како палење на оган на отворено, покажуваат најголемо учество во текот на пролетните и раните летни месеци (април, мај и јуни) со релативно месечно учество од 1 до 30 % во Карпош и од 0,2 до 35 % во Ново Лисиче (слики 53 и 54). Годишното релативно учество на овој извор беше 7 % во Карпош и 10% во Ново Лисиче (слики 55 и 56).

Секундарните аеросоли покажуваат специфични сезонски промени, со најголемо учество за време на најстудените и најтоплите месеци, поврзани со високите нивоа на гасовити претходници во текот на зимските месеци и високите температури во текот на летните месеци. Годишното релативно учество на секундарните аеросоли беше 13% од вкупната маса на



честички (PM<sub>2,5</sub>) во Карпош и 8% во Ново Лисиче. Релативните месечни учества покажуваат големи варијации и достигнуваат помеѓу 2 и 24 % во Карпош и помеѓу 1 и 12% во Ново Лисиче.

## Заклучоци

Согорувањето на биомасата останува најголемиот поединечен извор на загадување на амбиенталниот воздух и поради специфичната временска дистрибуција, веројатно главниот двигател на епизодите на екстремно загадување во зима. Во текот на зимските месеци (ноември, декември, јануари, февруари и март) согорувањето на биомасата беше главен извор на двете локации, при што учеството се движи помеѓу 36 и 57% во Ново Лисиче и од 27 до 59% во Карпош. Затоа, силната посветеност во намалувањето на согорувањето на дрва за греење на станбените простории во скопските урбани и приградски области треба да остане императив за сите понатамошни планови за подобрување на квалитетот на воздухот.

Сепак, постојат и други значајни извори, особено согорувањето на нафта/мазут, минералната прашина и согорувањето на оган на отворено, кои може и мора да се решат во многу пократка временска рамка.

Согорувањето на нафтата и мазутот вклучува емисии од широк опсег на извори, од кои повеќето се системи за греење на поголеми згради (училишта, болници и други јавни институции), емисии од индустриско согорување и до одреден степен емисии од постари возила на дизел. Брзиот план за намалување на употребата на овие горива може лесно да се оправда со нивните јасни економски и еколошки придобивки.

Минералната прашина обично потекнува од градежни активности/уривање, ре-суспендирање на прашина од улиците и ветерната ерозија, при што се забележуваат високи сезонски варијации. Специфичните активности за намалување на прашиката при изведување на градежните активности и едноставното чистење/миење на улиците во комбинација со долгорочни мерки како што е зголемената урбана вегетација би можеле значително да ги намалат емисиите на минерална прашина.

Горењето на отворен оган е меѓу изворите кои покажуваат најсилен придонес во текот на пролетните и раните летни месеци. Нулта толеранција кон согорувањето на земјоделски/градинарски отпад и подобрените практики за управување со отпад би можеле практично да го елиминираат овој извор.

За идното подобрување на квалитетот на воздухот во градските и приградските области на Скопје, неопходно е да се изготват насочени и детални планови за управување со квалитетот на воздухот врз основа на постоечките научни податоци, како и силна посветеност на нивното извршување.

Оваа страна е намерно празна !

## 1. Вовед

Во текот на последните неколку децении, загадувањето на воздухот во градските подрачја и особено високите концентрации на суспендирани честички во воздухот, станаа еден од главните проблеми во животната средина, а пред се поради значителните негативни ефекти кои тие ги покажуваат врз здравјето на луѓето, климата, видливоста и екосистемите [1]. Загадувањето на воздухот на отворено и внатре, се фактори на ризик за животната средина кои се поврзани со различни здравствени состојби, како што се кардиоваскуларни болести, мозочен удар, респираторни заболувања и рак, што резултира со приближно 7 милиони смртни случаи ширум светот [2], вклучувајќи околу половина милион во Европската унија (ЕУ) во текот на 2016 година [3]. Високата концентрација на суспендираните честички во воздухот останува најважна загадувачка материја, која доведува до 374.000 предвремени смртни случаи кои се припишуваат на загадувањето на воздухот во ЕУ [3].

На глобално ниво, концентрацијата на ситни честички PM<sub>2,5</sub> (честички со дијаметар од 2,5 микрометри или помалку, кои се индикатор за изложеност на загадување на воздухот на околината или на затворено), беше 34,7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  во 2016 година, што е неколку пати повисока од просечната годишна граница на СЗО од 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Најниски годишни просечни концентрации на PM<sub>2,5</sub> беа пријавени во регионот на Америка (11,6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) и европскиот регион (12,8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), додека највисоки беа пријавени во регионот на Југоисточна Азија (54,3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) и Источниот Медитерански регион (51,1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), потврдувајќи ги екстензивните регионални варијации [2].

И малата, без излез на море, Република Северна Македонија е добро вклопена во оваа мрачна слика, бидејќи најголемите урбани области често котираат високо на различните листи за загадување, додека главниот град Скопје беше посочен како еден од најзагадените градови во Европа [4]. За време на моделирањето на распределба на изворите на ИАЕА во 2015/16 [5], Скопје покажа највисоки средни годишни концентрации на PM<sub>2,5</sub> (58  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) меѓу регионалните главни градови вклучувајќи ги Тирана (20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), Белград (20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), Софија (34  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) и Бања Лука (30  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), додека според годишната статистика за квалитет на воздухот на ЕЕА, годишните просечни концентрации на PM<sub>10</sub> за последните 10 години (2012-2021) на мониторинг станиците Карпош и Ново Лисиче биле во просек 57,44  $\pm$  8,23  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  и 75,82  $\pm$  18,73  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  соодветно.

Повеќето дунавски земји и земјите од Западен Балкан, вклучувајќи ги Босна и Херцеговина, Бугарија, Албанија, Црна Гора, Србија и Северна Македонија, се вклучени меѓу оние со највисока смртност поради загадувањето на домаќинствата и амбиенталниот воздух во Европа [6]. Стапката на морталитет стандардизирана според возраста, припишана на загадувањето на домаќинствата и амбиенталниот воздух за 2016 година во Северна Македонија, Босна и Херцеговина, Црна Гора, Албанија, Србија и Бугарија достигнува 82,2, 79,8, 78,6, 68, 62,5 и 61,8 смртни случаи на 100.000 жители, соодветно. Стапките на морталитет за Северна Македонија, Црна Гора и Албанија се повеќе од двојни во споредба со просечната стапка на смртност во Европскиот регион (36,3), или повеќе од шест (6) пати повисоки во споредба со просечната стапка на смртност која се припишува на загадувањето на внатрешниот и амбиенталниот воздух (12,86) во петте најголеми економии во ЕУ (Германија, Франција, Италија, Шпанија и Холандија) [2].

Покрај тоа што оваа не е нов проблем, ограничените по обем и временски расфрланите податоци за изворите на загадување, оставаат простор за сомнителни дискусии, кои ги попречуваат сите напори за спроведување на соодветни стратегии за намалување на загаденоста на воздухот.

Иако на регионално и локално ниво значително се разликуваат, доминантните антропогени извори на загадување на воздухот обично вклучуваат согорување од големи и мали размери, индустриски процеси, транспорт, отстранување на отпад, земјоделство и шумарство и промена на користењето на земјиштето.

Тековните научни податоци достапни за Скопје, укажуваат на согорувањето на дрво во станбени простории како веројатно најзначаен извор на загадување на воздухот [4, 5, 8 и 9].

Истражувањето за распределба на изворите во Скопје е направено од страна на лабораторијата АМБИКОН, УГД како дел од проектот за справување со загадувањето на воздухот во град Скопје, имплементиран од Програмата за развој на Обединетите нации (УНДП) во партнерство со Министерството за животна средина и просторно планирање и град Скопје. Проектот е финансиски поддржан од Шведска.

Проектот има за цел да прикаже повеќестрана интервенција за справување со загадувањето на воздухот во град Скопје поврзана со резиденцијалниот сектор и вклучува четири главни компоненти.

- Компонента -1: Развивање на сеопфатен систем за мониторинг за пилот зоната и платформа за координација за справување со загадувањето на воздухот;
- Компонента - 2: Спроведување на регулаторни промени неопходни за транзиција кон енергетски систем на домаќинствата со помали емисии;
- Компонента - 3: Демонстрација на мерки кои се однесуваат на причините за загадување на греењето на домаќинствата и
- Компонента – 4: Изградба на јавна свест.

Главна цел на истражувањето за распределба на изворите (SA) во Скопје беше да се добијат информации за изворите на загадување и количеството кое секој од тие извори го придонесува во вкупните нивоа на загадување на амбиенталниот воздух, како суштинска алатка во дизајнирањето на политиките за квалитет на воздухот (согласно Директивите 2008/50/ЕЗ и 2004/107/ЕЗ).

Подготовките за проектот и активностите на терен започнаа кон крајот на октомври 2020 година, а официјално проектот започнаа од почетокот на јануари 2021 година, вклучувајќи ги при тоа следните активности:

- Избор на репрезентативни рецептори/места за мониторинг:
  - Две постојани локации за мониторинг (24 часа интервал над 365 дена) со повеќе од 90% покриеност во текот на годината.
  - Три индикативни локации за мониторинг (24-часовен интервал над 14 последователни дена по сезона или повеќе од 56 дена годишно) со повеќе од 95% временска покриеност во текот на годината
- Земање примероци и хемиска спецификација:
  - гравиметриско земање примероци на тефлонски филтри во согласност со EN 12341:2014,
  - определување на елементарниот состав на амбиенталните честички собрани на филтер во согласност со EPA/625/R-96/010a Збирка на методи за определување на неоргански соединенија во амбиенталниот воздух, метод IO-3.3: определување на метали во амбиенталните честички со помош на спектроскопија со рендгенска флуоресценција (XRF),

- определување на црн јаглерод (BC) или елементарен јаглерод (EC) со користење на оптички трансмисометар преку примена на емпириска EC релација EPA за тефлонски FRM филтри, и
- определување на растворливи во вода јони, вклучувајќи сулфат ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), нитрат ( $\text{NO}_3^-$ ) и амониум ( $\text{NH}_4^+$ ), користејќи внатрешно развиена процедура за екстракција преку референтни фотометриски методи.

- Конструкција на мултиваријален рецепторски модел за сите рецептори:

- компилација на матрици на податоци за концентрации и несигурност,
- моделирање на податоци користејќи робустна факторизација на позитивна матрица (PMF).

- Компилација на студија за распределба на изворите:

- специфики на локациите за известување, идентификација на изворите, хемиски профили на изворите, временски серии за загадувачки материи од интерес,
- известување за резултати и методологија.

Ова истражување е едно од првите обиди да се понудат квантитативни информации за придонесот на изворите на загадување на амбиенталните честички PM<sub>2,5</sub> во градското подрачје на Скопје, што е спроведено до денес. Како резултат на тоа, истражувањето генерираше уникатен сет на податоци што може да се користат при дефинирање на мерки за ублажување на загадувањето на воздухот и за развој на планови за квалитетот на воздухот, со цел да се подобри квалитетот на воздухот и да се зголеми јавното здравје.


## 2. Претходни податоци

### 2.1. Градско подрачје на Скопје

Градот Скопје е главен град на земјата и е дом на значителна деловна и индустриска активност. Самото урбано подрачје на Скопје е поделено на десет општини (Центар, Аеродром, Чаир, Карпош, Гази Баба, Кисела Вода, Ѓорче Петров, Бутел и Шуто Оризари). Според последниот попис (2021), вкупното население на градското подрачје е 526.502 жители и 171.171 домаќинства [7].

Табела 1. Скопски општини - општи информации

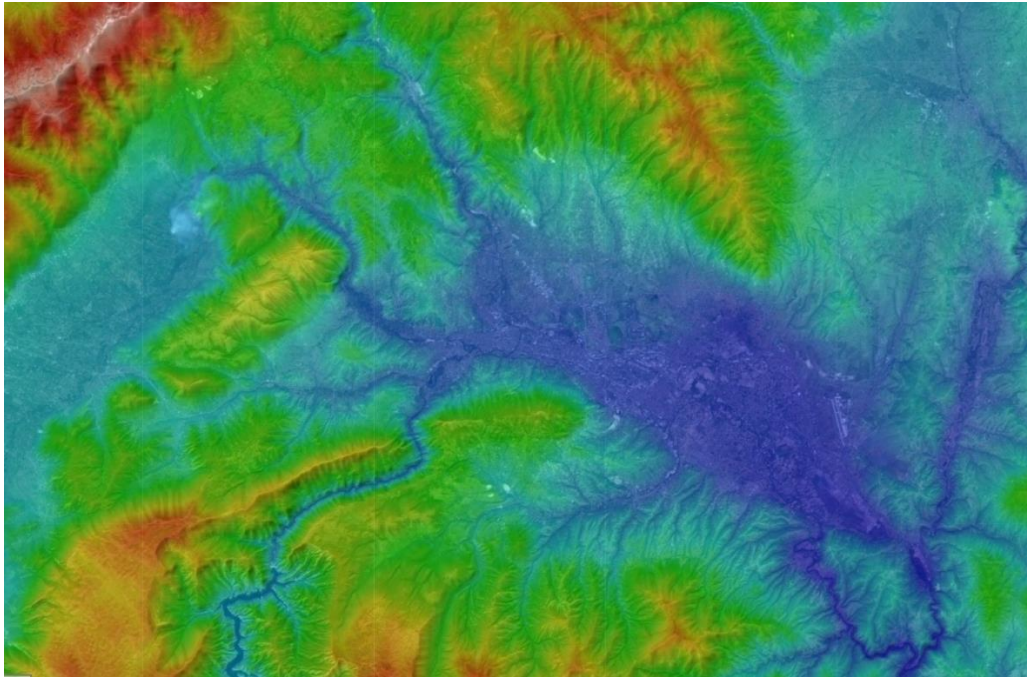
Општини	Население	Домаќинства
Аеродром	77 735	27 895
Бутел	37 968	10 968
Гази Баба	69 626	22 509
Ѓорче Петров	44 844	15 524
Карпош	63 760	24 589
Кисела Вода	61 965	22 096
Сарај	38 399	8 639
Центар	43 893	17 068
Чаир	62 586	15 779
Шуто Оризари	25 726	6 104



#### 2.1.1. Топографија

Сместен во срцето на Балканскиот Полуостров, градот Скопје е главен економски центар и главен град на Република Северна Македонија. Градот Скопје се наоѓа во Скопската котлина и е ориентиран на оската запад-исток, паралелно со течението на реката Вардар. Градот е ограничен на југ и север со планини, (Водно и Скопска Црна Гора) кои се протегаат 9 километри во правец север-југ и 22 километри во правец северозапад-југоисток. Урбаната експанзија на Скопје е ограничена од овие планински масиви, и се развива по тековите на реката Вардар и Серава, мала река што извира на север.

Урбаната зона на градот Скопје е со просечна надморска височина од околу 245 метри и зафаќа површина од 571 квадратни километри, додека урбанизираното подрачје зафаќа вкупна површина од 337 квадратни километри.



Слика 1. Топографија на Скопје (ЕСРИ дигитална висинска карта)

Скопската котлина е опкружена со планини од сите страни, од западната страна, Скопската котлина е опколена со планината Шара; на јужната страна, масивот Јакупица; на источната страна, ридови кои припаѓаат на Осоговскиот венец; а од северната страна со Скопска Црна Гора. Планината Водно, највисокиот врв во градските граници, се наоѓа на 1066 метри надморска височина и е дел од планинскиот венец Јакупица. И покрај фактот што Скопје се наоѓа во подножјето на планината Водно, градското подрачје е првенствено рамно. Многу помали ридови, од кои повеќето се покриени со дрвја и паркови, како што се ридот Гази Баба (325 m), Зајчев Рид (327 m) и подножјето на планината Водно, се наоѓаат во границите на градот (ридови со надморска височина помеѓу 350 и 400 метри).

Земјотресот од 1963 година, кој опустоши 80% од градот и последователната реставрација, имаше значително влијание врз урбаната морфологија на Скопје. Населбите, на пример, биле изградени на таков начин што густината на населението останала мала, за да се намали влијанието на идните земјотреси. Јужниот брег на реката Вардар е претежно составен од висококатници, вклучувајќи ја и широката населба Карпош западно од центарот на градот, која била подигната во 1970-тите. Новата општина Аеродром, на исток, била планирана во 1980-тите да прими 80.000 луѓе и е изградена на местото на поранешен аеродром. Центарот на градот се наоѓа помеѓу Карпош и Аеродром.

Градот Скопје опфаќа голем број населени места надвор од главниот регион. Некои од нив се трансформираат во приградски населби, како Сингелиќ, која се наоѓа на трасата кон Белград и има над 23.000 жители и Драчево со околу 20.000 жители. Други значителни населби, како Радишани, со околу 9.000 жители, се наоѓаат северно од градот, додека помали села може да се најдат на планината Водно или во општина Сарај, најрурална од десетте општини што го сочинуваат градот Скопје. Надвор од градските граници повеќе области, главно во општините Илинден и Петровец, се развиваат во приградски населби. Тие имаат корист од близината на главните автопати, железнички линии и аеродромот Петровец.

Производството на храна и пијалоци (леб, печива и месо), текстилната индустрија, печатарството, цементната и металопреработувачката се најважните индустрии во скопскиот регион. Поголемиот дел од индустриските области се во општина Гази Баба, покрај главните



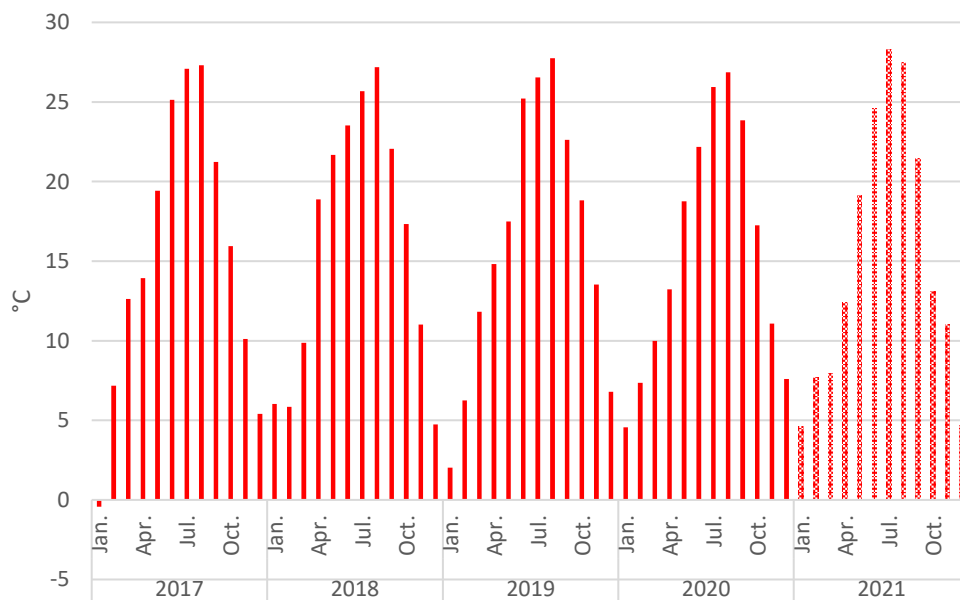
автопати и железнички линии кои водат кон Белград и Солун. Таму се наоѓаат челичарниците Арчелор Митал и Макстил, како и Пивара Скопје. Други индустриски зони се наоѓаат покрај пругата кон Грција меѓу Аеродром и Кисела Вода. Меѓу овие зони се Алкалоид Скопје (фармацевтски производи), Раде Кончар (производи за снабдување со електрична енергија), Империјал Тобако и комбинатот Титан Усје Цемент. Околу аеродромот и рафинеријата Окта има и две специјални технолошко- индустриски економски зони.

### 2.1.2. Клима

Климата во Скопје обично се опишува како континентална субмедитеранска или дури и топла континентална клима, во зависност од сезоната. Долгите, топли и влажни лета го карактеризираат регионот, иако зимите се кратки и прилично студени. Иако снежните врнежи се типични во зимските месеци, големите снежни акумулации се ретки, а снежната покривка во просек трае само неколку дена.

Со цел да се обезбедат порепрезентативни податоци за целото градско подрачје на Скопје, користен е сет на податоци за повторна анализа на ERA 5. Овој сет на податоци ги комбинира податоците од моделот со набљудувањата во реално време за одредена област (ERA5 е петта генерација на пакет за повторна анализа за глобалната клима и времето од Европскиот центар за временски прогнози со среден опсег).

Во текот на летото, температурите често надминуваат 30°C, а во ретки случаи надминуваат 40°C. Јули и Август се најтоплите месеци во годината, со просечни температури кои надминуваат 20 степени Целзиусови. Температурите се движат од 15 до 24 Целзиусови степени во пролет и есен. Во текот на зимата, дневните температури во просек се приближно 6 Целзиусови степени, но ноќните температури често паѓаат под 0 Целзиусови степени и повремено под -10 Целзиусови степени. Просечните температури од едвај неколку степени над нулата се во најстудените месеци јануари и декември, кои се и највлажни.

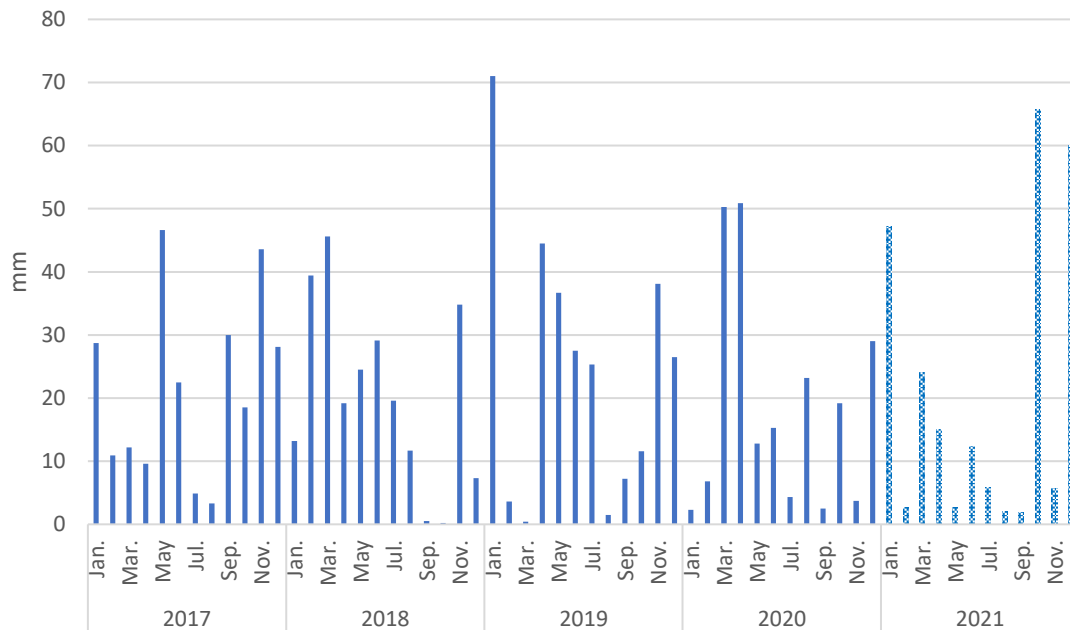


Слика 2. Просечни месечни температури во Скопје (2017-2021)

Поради истакнатата дождовна сенка што ја фрлаат планините Проклетије на северозапад, врнежите се релативно ниски, при што врнежите се само дел од оние што се добиваат на брегот на Јадранското Море на истата географска ширина. Просечните годишни врнежи се 357 mm (во петгодишниот период). Март, април и мај често се највлажните месеци во годината. Од

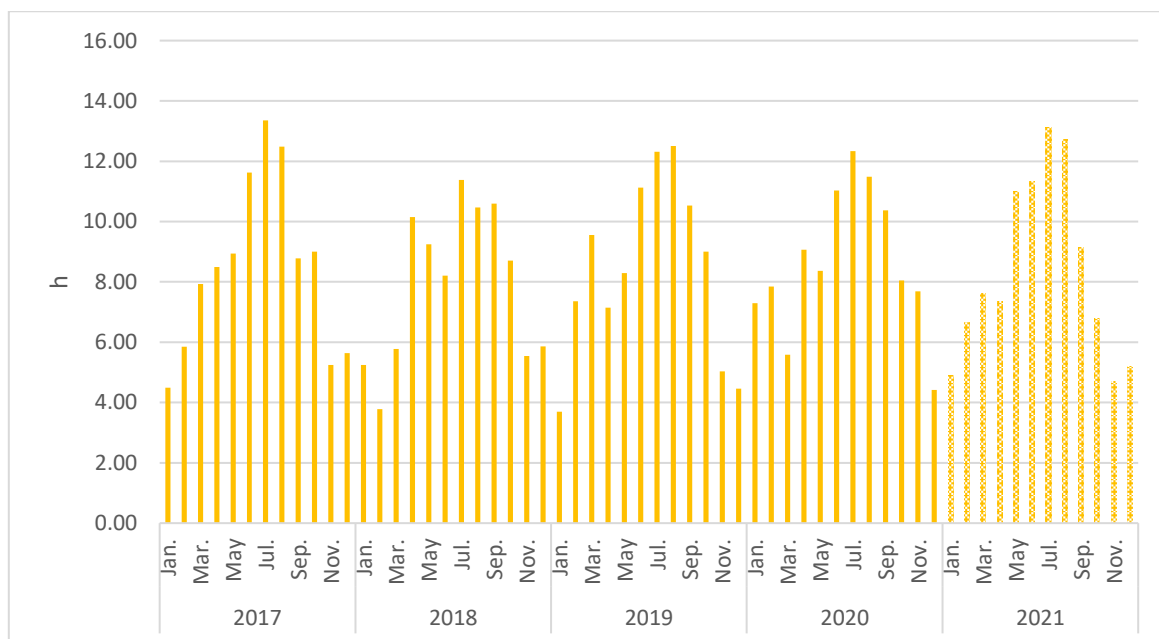


октомври до декември и од април до јуни, често се забележуваат најголеми врнежи. Слика 5 ги прикажува месечните вкупни врнежи за годините 2017-2021.

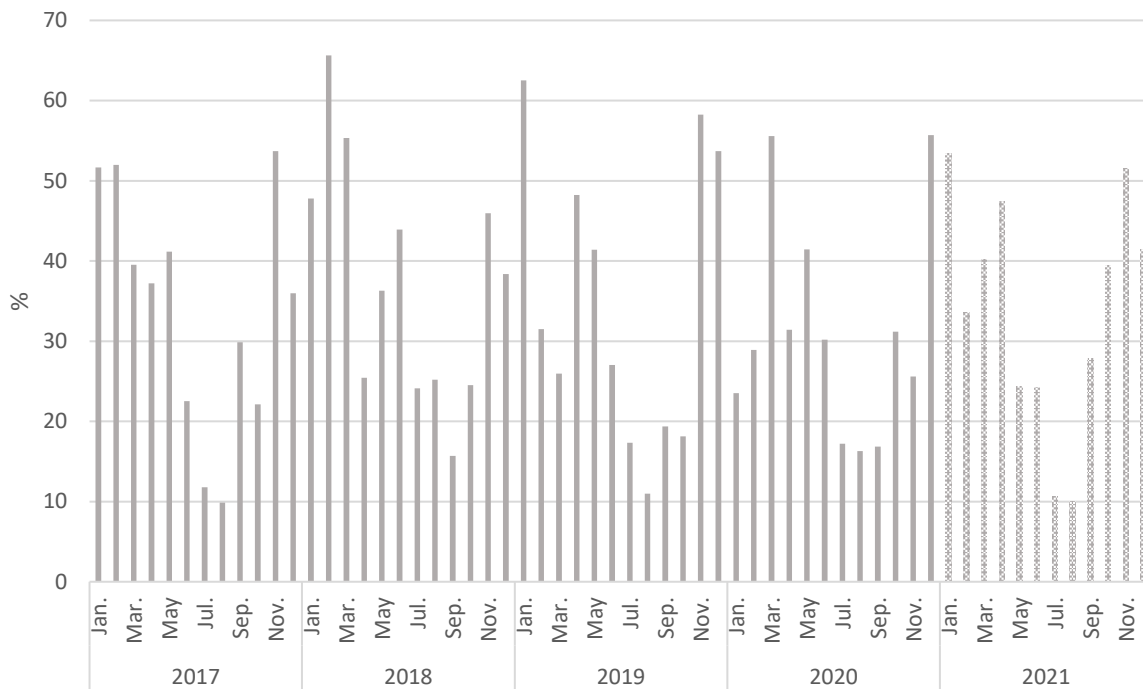


Слика 3. Месечни врнежи во градското подрачје на Скопје (2017-2021)

Вкупната количина на сонце што секоја година паѓа во Скопската котлина е приближно 2100 часа.

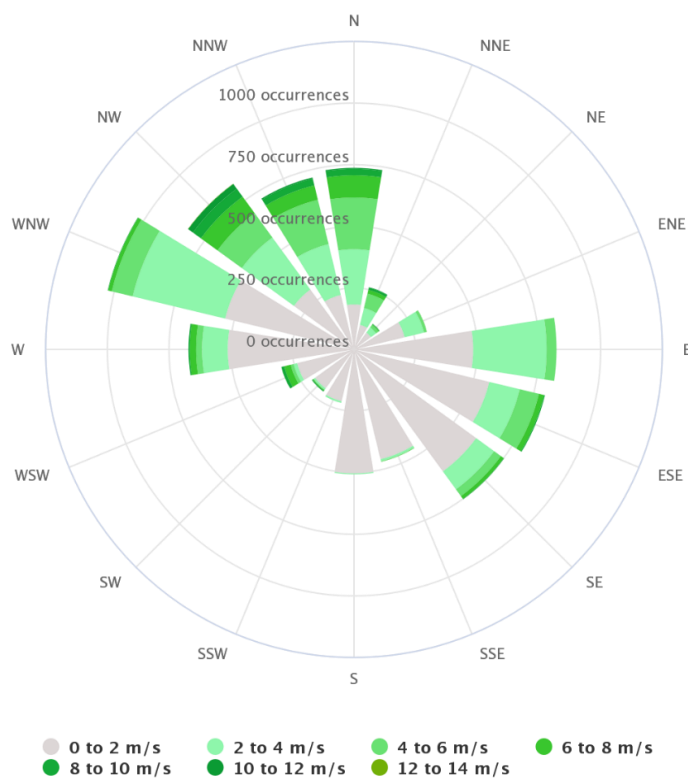


Слика 4. Месечни просечни сончеви часови за градското подрачје Скопје (2017-2021)



Слика 5. Просечен месечен процент на облаци за градското подрачје на Скопје (2017-2021)

Во согласност со моделот на податоци ERA 5, најчестите правци на ветерот се на запад и северо-запад. Како што е прикажано на Слика 6, брзината и насоката на ветерот се означени со роза на ветрови. Секој сектор на розата на ветерот е претставен со бројни појави на просечните сектори на ветерот (страни од кои дува ветер) и просечната брзина на ветерот (метри во секунда) претставена со бројни појави на секој сектор.



Слика 6. Ружа на ветровите за 2021 година, како одраз на просечната брзина и насоката на ветерот во Скопје (моделирана).

Разумно е да се претпостави дека метеорологијата игра значајна улога во инциденцата на загаденост на воздухот во Скопје. Во текот на зимата се бележат исклучително високи нивоа на загаденост на воздухот, што истовремено е период на стабилни атмосферски услови. Поради долгите периоди на слаби ветрови, минималниот дожд и развојот на температурни инверзии, во овие периоди има помала циркулација во атмосферата, а со тоа и помала дисперзија на емитираните загадувачки материји.

Треба да се напомене дека сите параметри за 2021 година се во просек од претходните 5 години, а тука се вклучени температурата, влажноста, врнежите, брзината и насоката на ветерот, облачноста и часовите на инсолација.

### 2.1.3. Транспорт и енергетска инфраструктура

Постојат два главни автопати, М3 и М4, кои минуваат по северниот и западниот брег на реката Вардар, соодветно, и ги поврзуваат југот и северот, како и истокот и западот. Обиколница го поврзува северниот дел на градот со јужниот дел на градот. Вкупната должина на патиштата во Скопскиот регион е 919 километри, а должината на патиштата во градот Скопје е 533 километри [9].

Во 2020 година во Скопје биле регистрирани 178 618 возила, што е рекордно високо ниво. Табела 2, го прикажува бројот на различни видови возила регистрирани во Скопје, како и сегментацијата на возниот парк според видот на горивата што се користат [7].

Табела 2 . Број на регистрирани возила во Скопје класифицирани според видот и горивото

	Мотоцикли	Патнички коли	Автобуси	Камиони	Лесни возила	Тешки возила
Бензин	4 261	79 247	52	3 514	30	71
Дизел	140	74 113	743	12 664	212	1 543
Микс	27	38	2	13	0	0
Плин	2	1 744	36	64	0	10
Електрични возила	36	53	0	3	0	0

Меѓународните железнички врски го поврзуваат Скопје со Белград на север, Солун на југ и Приштина на запад.

Скопскиот јавен превоз, го опслужува автобускиот систем кој го администрира градот и го управуваат неколку јавни и приватни компании.

Во Скопскиот регион, целата искористена електрична енергија се снабдува од националната електроенергетска мрежа. Производството на електрична енергија во границите на Скопје е занемарливо.

Во град Скопје постои градска гасоводна мрежа во должина од приближно 19 километри, која ги снабдува индустриите и енергетскиот сектор со природен гас. Мрежата обезбедува приближно 70 000 m<sup>3</sup>/h капацитет [8].

Топлинската мрежа со вкупна должина од 170 километри ги опслужува централните подрачја на градот Скопје. Топлината ја обезбедуваат пет различни топлани (капацитети на топла вода од 295 MW, 230 MW, 100 MW, 70 MW и 28 MW). Од 2016 година, приближно 51.000 домаќинства во Скопје се поврзани на мрежата, опслужувајќи повеќе од 33% од вкупното население на

градот. Приближно 4% од домаќинствата имаат свои котли, а останатите 63 проценти се греат на други извори [8].

### 3. Главни извори на емисија

Главните извори на емисии во градското подрачје на Скопје беа евалуирани и нивните соодветни емисии беа проценети во неколку официјално објавени документи, вклучувајќи ги, но не ограничувајќи се на AQIP за Скопје [8] и Интегрираниот инвентар на загадувачи за Скопје [9].

#### 3.1. Инвентар на емисии

Следниве сектори беа вклучени во проценката на емисиите:

- Производство на енергија,
- Индустрија,
- Сообраќај,
- Греење на домаќинствата,
- Управување со отпаден материјал,
- Градежен сектор,
- Земјоделството и
- Превоз.

Информациите за емисиите од енергетските фабрики и индустриите кои се поврзани со секој загадувач се собрани од мерења на оџакот (мерење на емисии), извршени во согласност со барањата за дозвола за емисии, а емисиите од другите сектори биле проценети со користење на метод од врвот надолу, како што е случајот со транспортот. Во согласност со Водичот за проценка на емисиите на ЕЕА, специфицирани се еден или повеќе индикатори за активност за секој сектор за емисии. Поголемиот дел од информациите кои се однесуваат на податоците за активноста се добиени од локални или национални статистики, кои се соодветно скалирани за областа на интерес (урбана област Скопје) и емисиите за одредени загадувачи се проценети со множење на податоците за активноста со факторите на емисија дадени во водичот.

##### 3.1.1. Производство на топлина и енергија

Како што веќе беше споменато, најголем дел од целата електрична енергија што се користи во градското подрачје на Скопје се снабдува од националната електроенергетска мрежа. Сепак, има голем број топлини кои се поврзани со системот за централно греење што го опслужува целиот центар на градот. Топлинската енергија што ја обезбедуваат тие топлини обезбедува приближно 30 % од целокупните потреби за греење на градот Скопје [8].

Табела 3. Енергетски фабрики лоцирани во Скопје [8]

Фабрики	Капацитет на моќност (MW)
ТЕ-ТО АД, Скопје	230
АД ЕЛЕМ Енергетика, Скопје	100
Балкан Енерџи – Топлана Исток	295
Балкан Енерџи – Топлана Запад	70
Балкан Енерџи – Топлана 11 Октомври	28
КОГЕЛ	26.5 (термички) 31 (електричен)

Табела 4 ги прикажува емисиите поврзани со производството на енергија и топлина во град Скопје, врз основа на мерењата направени во топланите во 2014 година [8]. Постепената замена на тешката нафта со природен гас, како примарен енергенс за централно греење во последните неколку години, како и инсталирањето горилници со ниски NO<sub>x</sub> во топлификационите капацитети, резултирала со големо намалување на емисиите во животната средина од овој сектор.

Табела 4. Вкупни емисии од секторот за производство на топлина и енергија

Сектор за производство на топлина и енергија	Загадувачи (во t/годишно)			
	TSP	SO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>	CO
Вкупни емисии	4	8	182	10

### 3.1.2. Индустија

Меѓу главните индустриски компании во Скопскиот регион се погоните за преработка на црни и обоени метали, хемиски фабрики, фабрика за преработка на цемент, погони за производство на асфалт и бетон и фирми кои се занимаваат со производство на храна и пијалоци. Списокот на идентификувани индустриски фабрики со значителни емисии во Скопје [8] е даден во Табела 5.

Табела 5. Најголемите индустриски компании со значителни емисии [8]

Име на компанијата	Тип на индустрија
Макстил	Железо и челик
Арчелор Митал	Железо и челик
РЖ Институт	Обоени метали
Џонсон Мети	Хемиска
Алкалоид	Хемиска
Титан УСЈЕ	Цемент
ЈП Улици и патишта	Тротоари и асфалти
Раде Кончар	Електрични апарати
Дуропак	Пакување
Пивара Скопје	Храна и пијалоци
Империјал Тобако	Тутун

Табела 6 ги наведува емисиите поврзани со индустриското производство во град Скопје, врз основа на податоците од мерењата на емисиите направени во 2014 година [8].

Табела 6. Емисии поврзани со индустриското производство [8]

Сектор за индустриско производство	Загадувачи (во t/годишно)			
	TSP	SO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>	CO
Вкупна емисија	25	159	1528	2816

### 3.1.3. Емисија на сообраќај

Емисиите од транспортниот сектор ги вклучуваат емисиите на издувните гасови и делот без издувни гасови, кои се предизвикани од абењето на пневматиците и сопирачките на возилата, како и од абењето на површината на патот. Проценката на емисиите е извршена во согласност со прирачникот за проценка на емисиите на Европската агенција за животна средина, врз основа

на информациите за возниот парк во Скопскиот регион (за 2014 година) за кои генерално се верува дека се достојна претстава за вистинскиот возен парк во оптек [8].

Табела 7. Вкупни емисии од секторот патен транспорт [8]

Сектор за патен транспорт	Загадувачи (во t/годишно)					
	CO	NH <sub>3</sub>	NMVOС	NO <sub>x</sub>	PM (exhaust + non-exhaust)	SO <sub>2</sub>
Патнички коли	3166	37	309	572	43	197
Лесни возила	270	2	27	105	12	21
Тешки возила	805	0	83	294	13	30
Автобуси	137	0	34	577	25	16
Мотоцикли	50	0	11	2	0	2
Вкупна емисија	4428	39	464	1549	93	265

Вкупниот износ на емисии за секторот патен сообраќај е сумиран во Табела 7 врз основа на податоците пресметани за секоја класа возила и вкупниот износ на емисии за секоја класа возила.

### 3.1.4. Домашно греење

Емисиите од домашното греење се проценети со помош на информациите за годишната потрошувачка на гориво во скопското подрачје и факторите на емисија за малите станбени постројки со согорување [8]. Пресметаната емисија не ја вклучува потрошувачката на електрична енергија или енергијата поврзана со централното греење, бидејќи тие веќе се вклучени во „секторот за производство на енергија“. Годишната потрошувачка на горива што се користат за проценка на емисиите од секторот за греење во домаќинствата е дадена подолу.

Табела 8. Годишна потрошувачка на горива

Гориво	Годишна употреба на горивата
Дрво	234 978 m <sup>3</sup>
Јаглен	1 275 t
нафта за греење	754 t
Плин	525 466 kg

Табела 9 го сумира вкупниот износ на проценетите емисии за секторот греење на домаќинствата, каде што емисиите од согорувањето на дрва ги претставуваат скоро сите (99%) од вкупните емисии од греењето во домаќинствата.

Табела 9. Вкупни емисии од секторот за греење во домаќинствата [8]

Сектор за домашно греење	Загадувачи (во t/годишно)					
	CO	NH <sub>3</sub>	NMVOС	NO <sub>x</sub>	SO <sub>x</sub>	PM
Биомаса	10 247	179	1 537	128	28	2 049
Јаглен	39	0	4	1	8	4
Плин	0	Na	0	1	2	0
Тешки масла, лесни масла	2	0	0	2	2	0
ВКУПНО	10 289	179	1 541	132	41	2 053

### 3.1.5. Управување со отпадниот материјал

Емисиите од активностите за управување со отпад вклучуваат активности за согорување и депонирање отпад на регионалната депонија Дрисла. И емисиите за согорување на медицински и депонирање на цврст отпад се пресметани со користење на основниот пристап наведен во Водичот на ЕЕА-2013 година [8]. Презентираната проценка се заснова на податоците од МЖСПП и операторот на регионалната депонија Дрисла за 2014 година и вклучува активности за депонирање на 153732 тони комунален цврст отпад и согорување на приближно 711 тони медицински отпад. Табела 10 ги прикажува проценетите емисии поврзани со овие активности.

Табела 10. Емисии од секторот за управување со отпаден материјал

Управување со отпаден материјал	Загадувачи (во t/годишно)				
	CO	NMVOС	NO <sub>x</sub>	PM	SO <sub>x</sub>
Вид на третманот					
Согорување на отпадот	0.1	0.5	1.6	12.1	0.4
Отстранување на отпадот	na	239.8	na	0.1	na
ВКУПНО	0.1	240.3	1.6	12.2	0.4

### 3.1.6. Градежни активности

Емисиите од градилиштата (на честички) се проценети според основниот пристап вклучен во Водичот на ЕЕА-2013 година, претпоставувајќи изградба на приближно 168 866 m<sup>2</sup> станови во текот на 2014 година [8]. Не се вклучени податоци за други градежни активности (инфраструктура, комерцијални објекти итн.). Проценетата емисија поврзана со овие активности е наведена во Табела 11.

Табела 11. Емисии од градежни активности

	Загадувачи (во t/годишно)
Градежен сектор	PM <sub>10</sub>
Градилишта	27
ВКУПНО	27

### 3.1.7. Земјоделство

Емисиите од земјоделските практики вклучуваат управување со ѓубриво (сточарство и емисии поврзани со примена на ѓубриво на земјиште), како и употреба на синтетички ѓубрива. Проценките се засноваат на податоци за животни одгледани во 2014 година, додека емисиите поврзани со употребата на синтетички ѓубрива се оценети со користење на основниот пристап наведен во Водичот на ЕЕА - 2013 година [8]. Проценките претпоставуваат дека 80 598 хектари обработливо земјиште и 84 тони азот се користат како ѓубриво. Табела 12 ги сумира вкупните емисии поврзани со земјоделските активности.

Табела 12. Емисии од земјоделството

	Загадувачи (во t/годишно)			
Земјоделство	NH <sub>3</sub>	NMVOС	NO <sub>x</sub>	PM
Управување со ѓубриво	809	346	5	50
Користење на ѓубриво	6	69	2	na
ВКУПНО	815	416	7	50

### 3.2. Вкупни емисии

Вкупните емисии на CO, NH<sub>3</sub>, NMVOC, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> и PM<sub>10</sub>, групирани по сектори за емисии, се наведени во Табелите 13 и 14 [8, 9].

Табела 13. Вкупни емисии за Скопскиот регион (референтна година 2014) [8]

Извори	Проценка на емисии (во t/годишно)					
	CO	NH <sub>3</sub>	NMVOC	NO <sub>x</sub>	SO <sub>x</sub>	PM
Сообраќај	4 428	39	464	1 549	265	93
Индустриско производство	2 816	na	na	1 528	159	25
Енергетски фабрики	10	na	na	182	8	4
Домашно греење	10 289	179	1 541	132	41	2 053
Управување со отпад	0	na	240	2	0	12
Земјоделски активности	na	815	416	7	na	50
Градилишта	0	na	0	0	0	27
<b>ВКУПНО</b>	<b>17 543</b>	<b>1 033</b>	<b>2 661</b>	<b>3 400</b>	<b>473</b>	<b>2 264</b>

Емисиите сумирани во планот за подобрување на квалитетот на воздухот за Скопје [8] се разликуваат од проценките презентирани во ажурираниот интегриран инвентар на загадувачи за Скопје [9], најмногу поради различниот пристап во организацијата и пресметките на податоците, исто како и поради различните референтни години (2014 наспроти 2019 година).

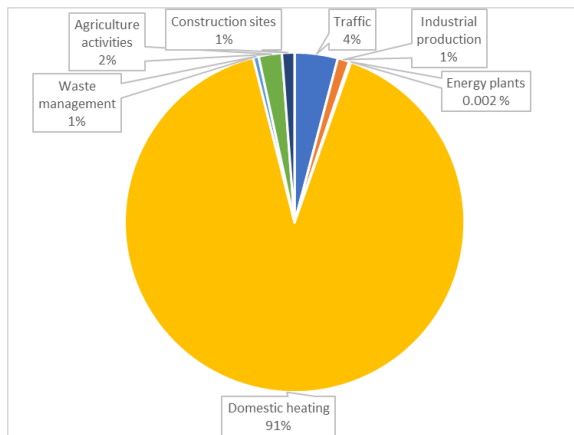
Планот за подобрување на квалитетот на воздухот во Скопје не ги вклучува емисиите на јаглерод диоксид (CO<sub>2</sub>), додека интегрираниот инвентар на загадувачи за Скопје не ги вклучува емисиите на амонијак за (NH<sub>3</sub>). Емисиите на поголемиот дел од загадувачите проценети во интегрираниот инвентар на загадувачи во Скопје [9] се многу поголеми од оние проценети во планот за подобрување на квалитетот на воздухот во Скопје [8], особено суспендираните честички, јаглерод моноксидот и емисиите на NMVOC.

Табела 14. Вкупни емисии за град Скопје (референтна година 2019) [9]

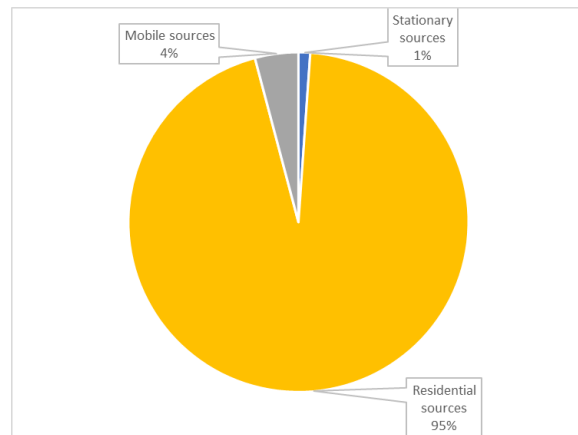
	Проценка на емисии (во t/годишно)					
	SO <sub>x</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	TSP	NMVOC
Стационарни извори	37	1 187	1 164 243	1 911	84	147
Резиденцијални извори	72	36 882	1 022 796	475	7 172	5 601
Мобилни извори	6	8 911	706 839	3 957	312	1 241
Фугитивни емисии						594
<b>ВКУПНО</b>	<b>116</b>	<b>46 979</b>	<b>2 893 879</b>	<b>6 344</b>	<b>7 568</b>	<b>7 583</b>

Сепак, двата документи го посочуваат греењето на домаќинствата како најголем извор на емисии на суспендираните честички, одговорен за повеќе од 90 % од вкупните емисии на честички.





a. Емисија на честички AQIP-2014 [8]



b. Емисија на честички IPI -2019 [9]

Слика 7. Придонес за емисија на честички од извори во Скопје

### 3.3. Профили на изворите

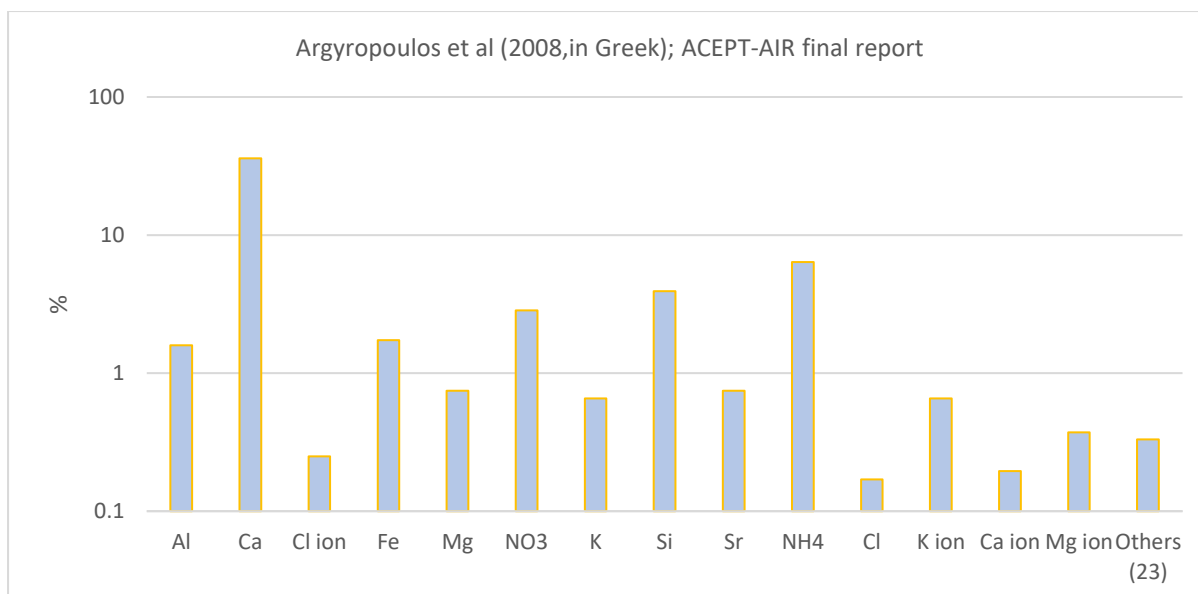
Хемиските профили на изворите идентификувани во инвентарот се добиени со помош на податоците објавени во SPECIEUROPE, односно базата на изворни профили развиени од JRC во рамките на проектот FAIRMODE [10]. SPECIEUROPE се состои од хемиски профили на честички, органски и неоргански, добиени од мерења на европски извори и студии за распределба на изворите спроведени во Европа.

Врз основа на податоците дадени во инвентарите за емисии, вклучени се хемиски профили за следните извори:

- Цементна индустрија,
- Топење железо со лачна печка
- Согорување на биомаса
- Отворено согорување на растителни остатоци
- Изградба на градежни објекти
- Сообраќај урбан + издув на возила
- Прашина од почва + прашина од патишта
- Сол за одмрзнување
- Мазут + нафта

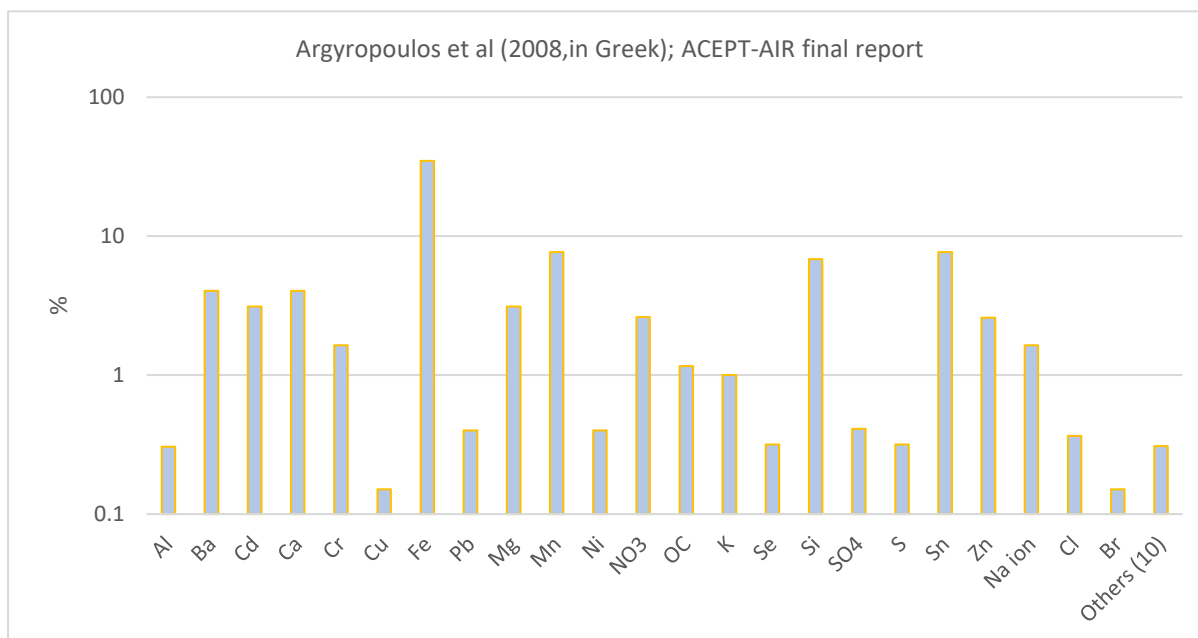
Краток опис на изворот, начинот на земање примероци, аналитичките процедури кои се користени, географската локација, елементарниот состав (релативна маса на елементите) и библиографијата се дадени во деловите што следат.

Избраниот профил на цементната индустрија се заснова на примерок од цементарница во Волос, Грција. Примерокот е повторно суспендиран во комора и анализиран со користење на енергетска дисперзивна флуоресценција на рендген зраци (ED-XRF) за елементарен состав и јонска хроматографија (IC) за анализа на јони растворливи во вода. Калциумот (Ca) е убедливо најзастапен елемент (36,02 %), следен од Si (3,93 %), Fe (1,7 %) и Al (1,59 %). Амониум (6,36 %) и нитрати (2,85 %) се најзастапени јони.



Слика 8. Хемиски профил на цементната индустрија

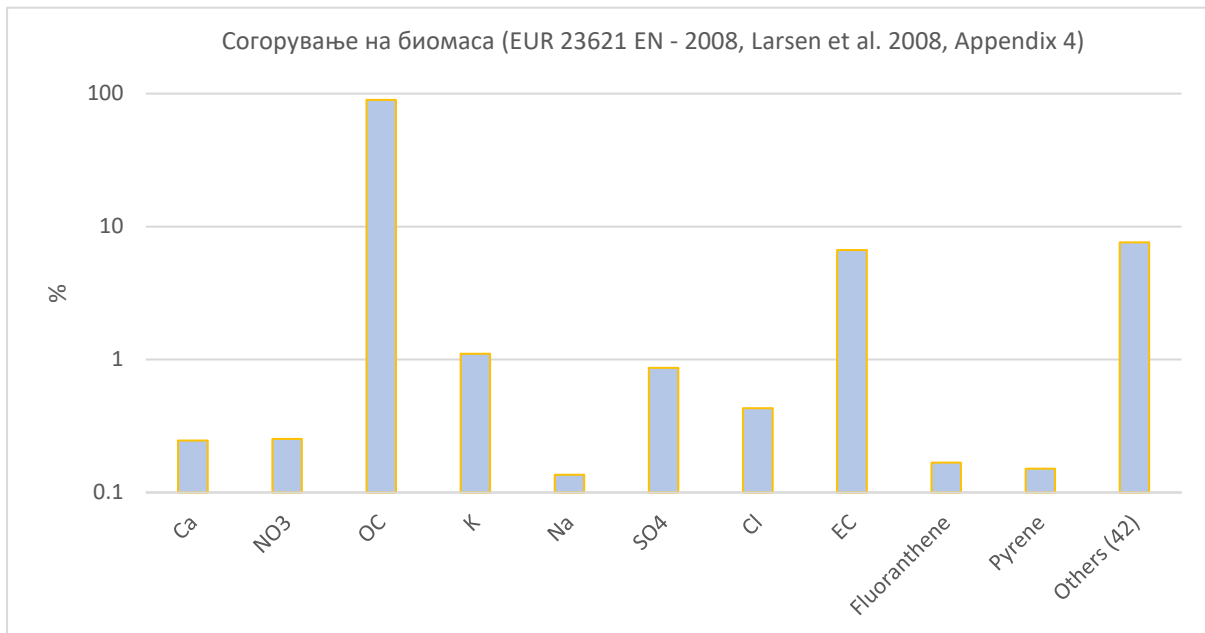
Профилот на индустријата за производство на челик и железо се заснова на примерок земен од фабриката за преработка на челик во топилницата во Волос, Грција. Примерокот бил повторно суспендиран во комора и анализиран со користење на енергетска дисперзивна флуоресценција на рендген зраци (ED-XRF) за елементарен состав и јонска хроматографија (IC) за анализа на јони растворливи во вода. Железото (Fe) е најзастапен елемент (34,92%), потоа Sn (7,69%), Mn (7,69%), Si (6,82%), Ba (4,03%), Ca (4,03%), Cd (3.144. %), Zn (2,59 %) и Cr (1,64 %). Нитратите (2,85 %) се најзастапени јони.



Слика 9. Хемиски профил на индустријата со челик

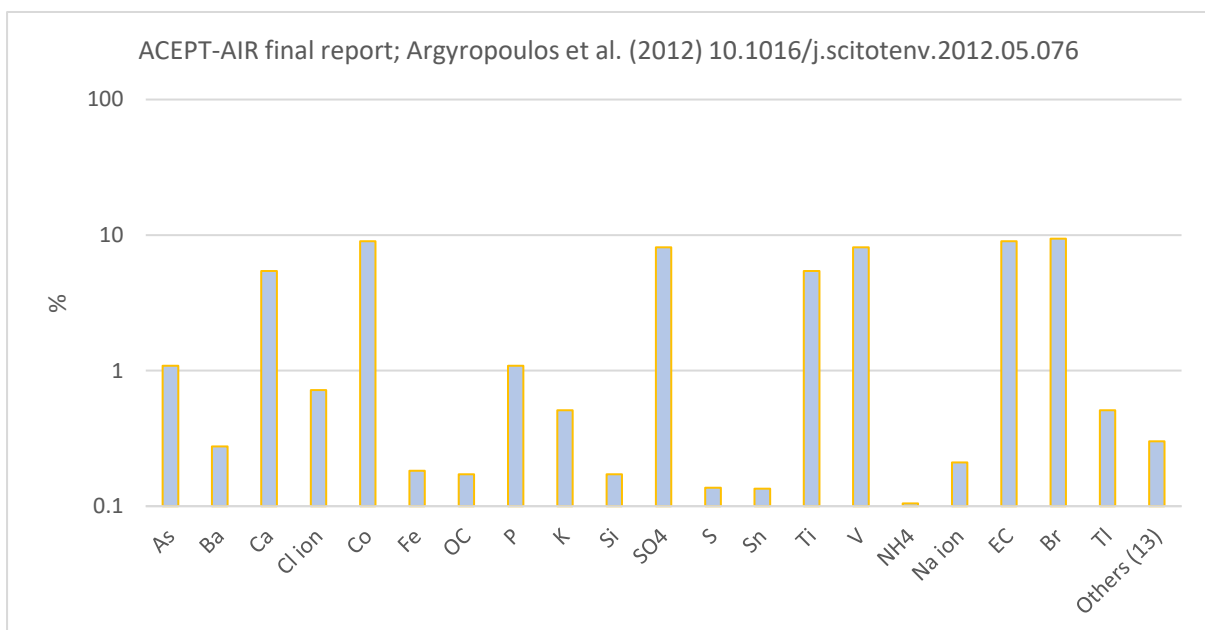
Профилот на согорување на биомаса се заснова на податоците од JRC, повикувајќи се на емисиите од согорување на дрво од затворена печка во Краков, Полска. Елементарната анализа е извршена со употреба на емисии на рендгенски зраци предизвикани од честички (PIXE), додека методите на фотометриска и јонска хроматографија (IC) се користени за анализа на јони растворливи во вода, термичка оптичка анализа (TOT) се користеше за анализа на OC и EC и

гасната хроматографија- спектрометрија (GC-MS) за органските соединенија. Органскиот јаглерод (OC) и елементарниот јаглерод (EC) се убедливо најзастапени соединенија (89,63 и 6,65% соодветно), проследени со K (1,11 %) и Cl (0,43%). Сулфатите (0,87%) и нитратите (0,25%) се најзастапени јони.



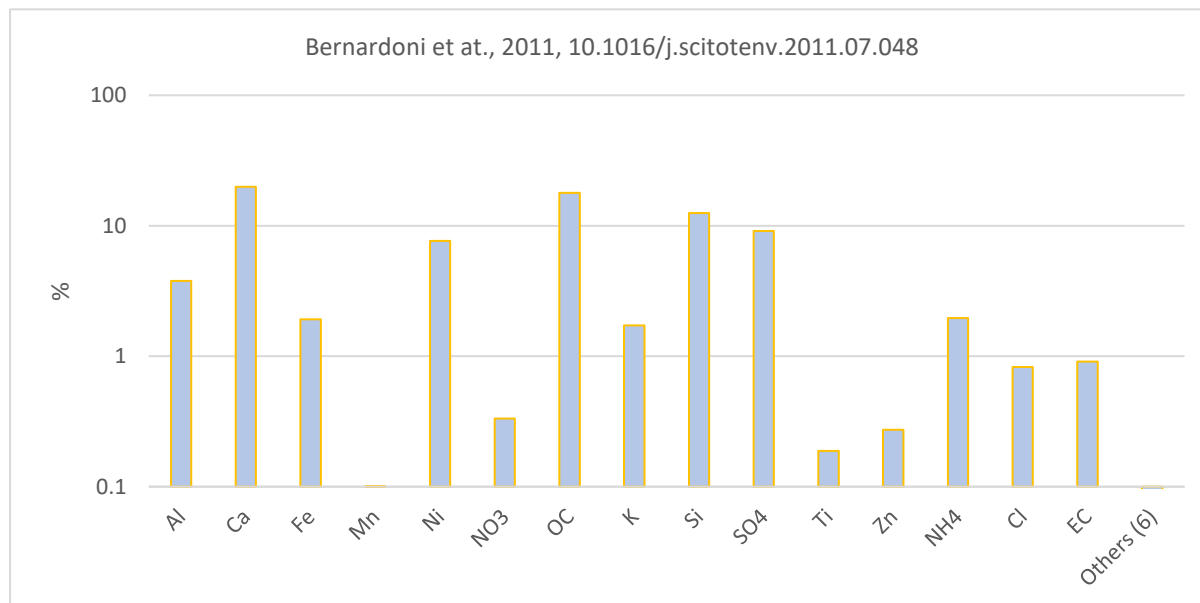
Слика 10. Хемиски профил на согорување на маса во затворен камин

Отворено согорување на остатоци од земјоделски култури или профилот на горење на земјоделски полиња се заснова на директни примероци од филтри од областа Солун во Северна Грција. Примероците се анализирани со користење на енергетска дисперзивна флуоресценција на рендген зраци (ED-XRF) за елементарен состав и јонска хроматографија (IC) за анализа на јони растворливи во вода. Бромот е најзастапен елемент (9,43%), потоа EC (9,0%) и Co (9,0%). Други метали, вклучувајќи V (8,133%), Ti (4,83%) и As (1,1%), исто така, имаат значителни концентрации. Сулфатите (8,13%) се убедливо најзастапени јони.



Слика 11. Хемиски профил на отворено горење на растителни остатоци

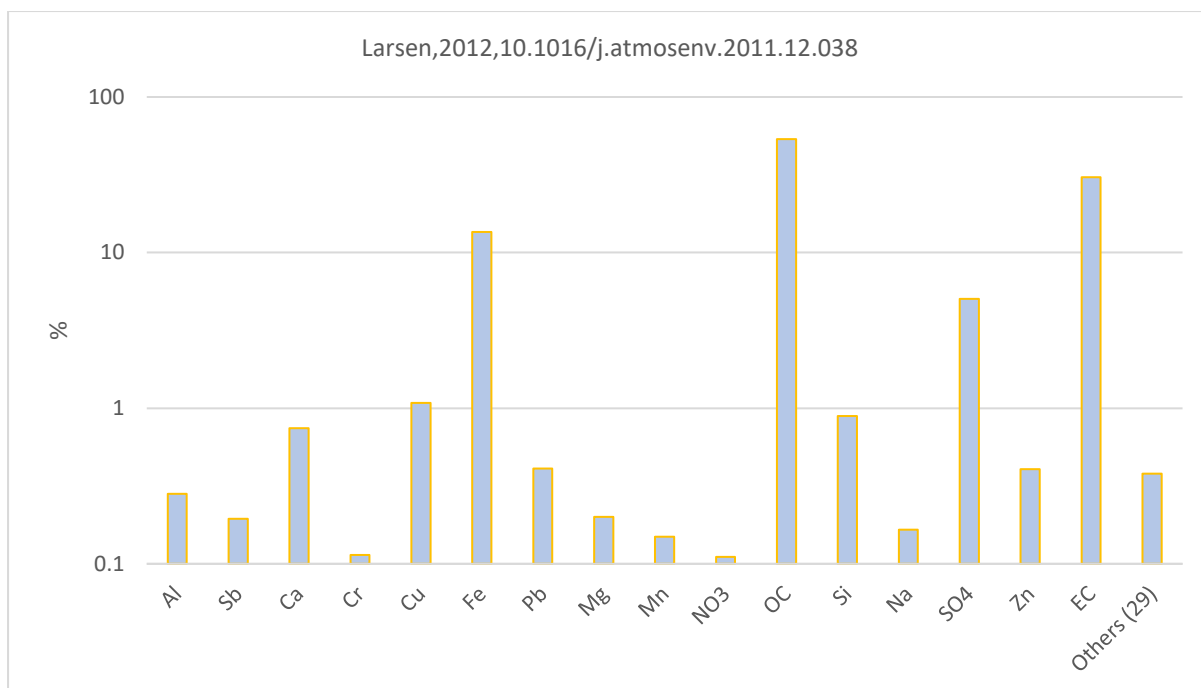
Изворниот профил на емисии од градежни активности се заснова на податоци добиени од Милано, Италија. Не се дадени конкретни информации за начинот на земање на примероци и аналитичките процедури. Калциумот е најзастапен елемент (19,85 %), веднаш потоа OC (17,9%) и Si (12,55%). Други метали, вклучувајќи Ni (7,66%), Al (3,78%), Fe (1,91%) и K (1,71%), исто така, имаат значителни концентрации. Сулфатите (9,14%) и амониумот (1,96%) се најзастапени јони.



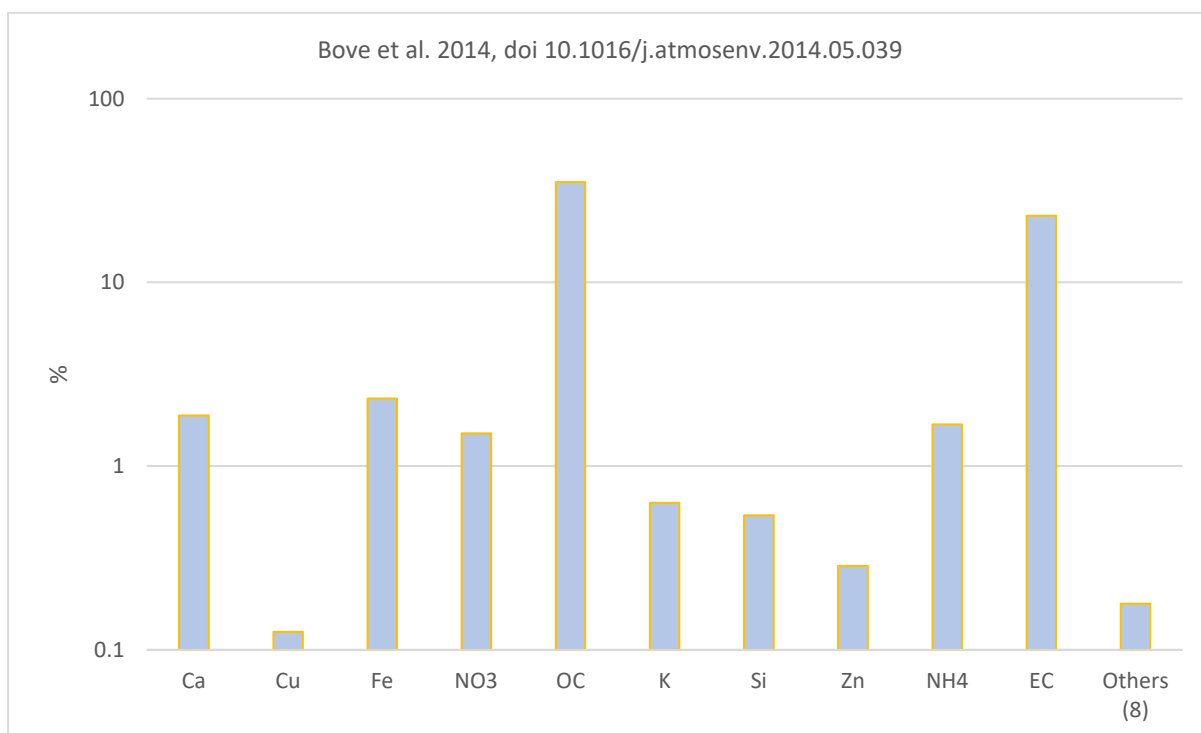
Слика 12. Хемиски профил на градежни активности

Профилот на изворот на сообраќај вклучува два одделни профили, издув од дизел и бензински мотори и профил на урбан сообраќај, добиени врз основа на податоците од моделирањето со PMF во Валтелина и Џенова Корсо во Фиренца, Италија. Не се дадени конкретни информации за начинот на земање примероци и аналитичките процедури.

OC и EC се најзастапени соединенија во двата профили, OC (53,59 и 35,1%) и EC (30,46 и 23,04%) соодветно. Некои елементи, вклучително и Fe (13,56 и 2,34%), Cu (1,1%) и Si (0,89%) во мешаните издувни гасови и Ca (1,89%) во градскиот сообраќај, исто така имаат значителни концентрации. Сулфатите (5,05%) се убедливо најзастапени јони во мешаните издувни гасови, додека амониумот (1,68%) и нитратите (1,51%) се најзастапени јони во емисиите од градскиот сообраќај.

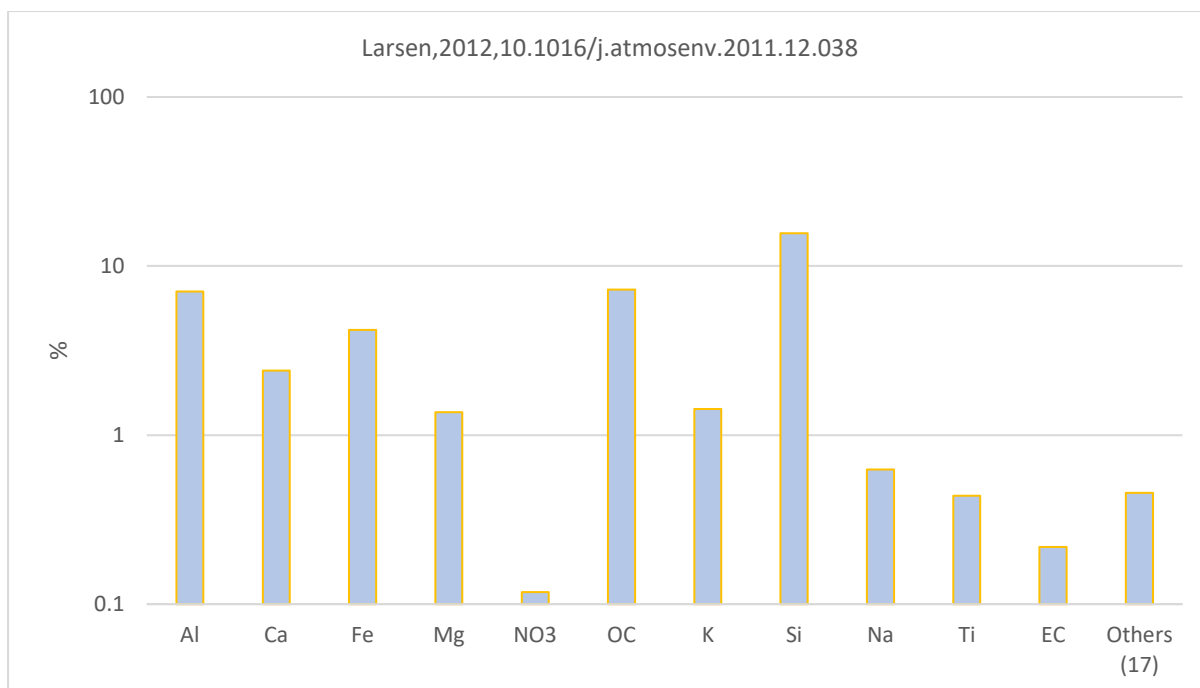


Слика 13. Хемиски профил на издувен дизел и бензин



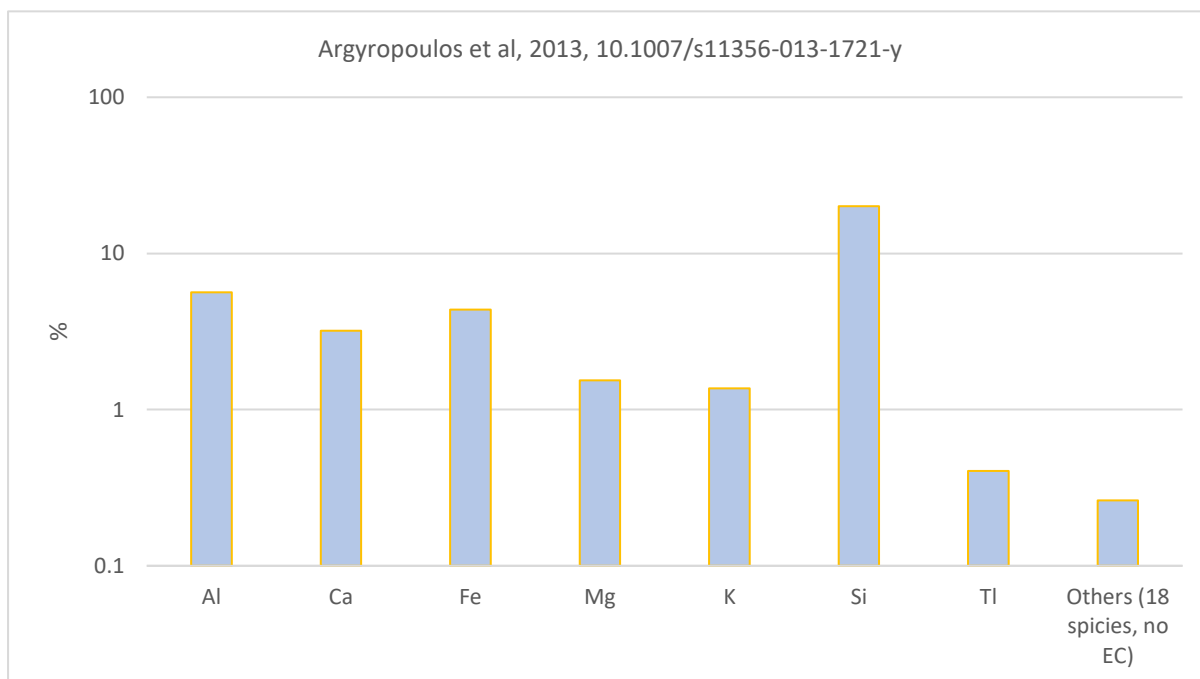
Слика 14. Хемиски профил на сообраќај во градското подрачје

Прашината ре-суспендирана од патиштата е уште еден профил поврзан со сообраќајните емисии. Избраниот профил се базира на податоци од моделирањето со PMF во Валтелина во долината По, Италија. Описот на користените примероци и аналитичките процедури не беше вклучен во податоците. Силициумот (Si) е најзастапен елемент (15,63%), потоа OC (7,25%), Al (7,07%), Fe (4,19 %), Ca (2,41%), Mg (1,37%) и K (1,43%). Не биле пријавени значителни концентрации на јони растворливи во вода.



Слика 15. Хемиски профил на патна прашина

Профилот на минерална прашина се заснова на примероци собрани од областа Солун во Северна Грција. Примероците биле сушени и повторно суспендирани во чист воздух, а потоа земени со LVS и анализирани со користење на енергетска дисперзивна флуоресценција на рендген зраци (ED-XRF) за елементарен состав и јонска хроматографија (IC) за анализа на јони растворливи во вода. Силициумот е најзастапен елемент (20,9%), следен од Al (5,65%), Fe (4,36%), Ca (3,20%), Mg (1,56%), K (1,37%) и Ti (0,41%). Не беа пријавени значителни концентрации на јони растворливи во вода.

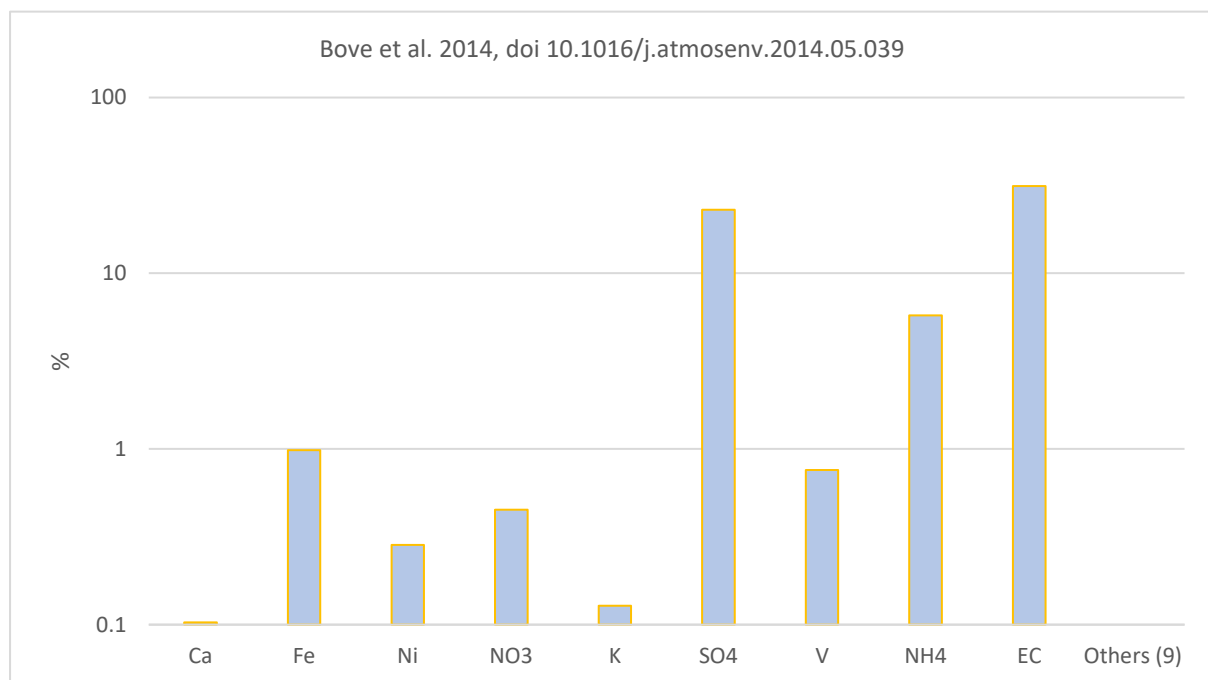


Слика 16. Хемиски профил на прашина од почва

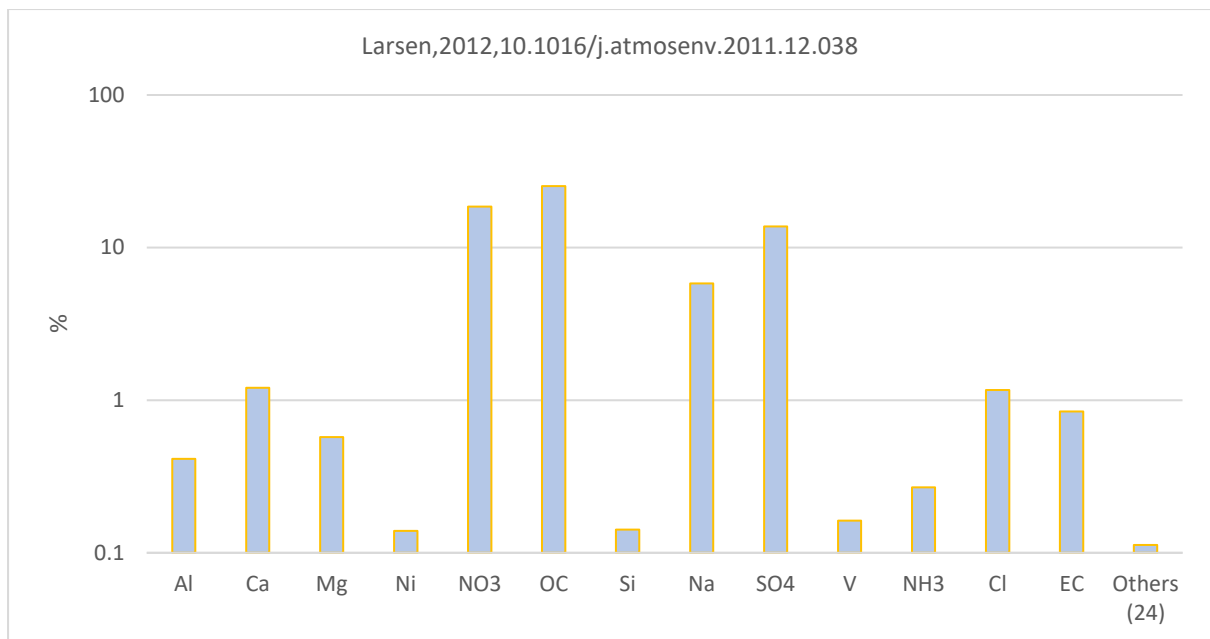
Согорувањето на нафтата и мазутот вклучува емисии од широк опсег на извори, од кои повеќето се системи за греење на поголеми згради (училишта, болници и други јавни институции), емисии од индустриско согорување и до одреден степен емисии од постари возила на дизел.

Хемискиот профил на согорување на нафта се заснова на податоците од моделирањето со PMF во Џенова Корсо, Фиренца во Италија. Примероците се анализирани со користење на енергетска дисперзивна флуоресценција на рендген зраци (ED-XRF) за елементарен состав, јонска хроматографија (IC) за анализа на јони растворливи во вода и термичка оптичка анализа (TOT) за OC\EC анализа. Елементарниот јаглерод е убедливо најзастапено соединение (31,3%), проследено со сулфати и амониум јони (23 и 5,75% соодветно). Што се однесува до металите, железото и ванадиумот покажуваат највисоки концентрации (0,98 и 0,76 % соодветно), проследени со Ni (0,28%), K (0,128%) и Ca (0,10%).

Хемискиот профил на мазутот се заснова на податоците на JRC за емисијата на мали (<5 MW) котли на мазут во Краков, Полска. Не се дадени конкретни информации за начинот на земање примероци и аналитичките процедури. Органскиот јаглерод е најзастапено соединение (25,3%), потоа нитрати (18,53%) и сулфати (13,78%). Други елементи вклучуваат Ca (1,2%), Cl (1,16%), Mg (0,57%), Al (0,42%), V (0,16%) и Ni (0,14%).



Слика 17. хемиски профил на согорување на нафта



Слика 18. Хемиски профил на согурување на мазут

Изворните профили наведени погоре беа искористени за да се доделат категории на извори на факторите генерирани со PMF анализата. Оваа постапка беше поддржана со квантитативна и описна споредба на хемиските профили на факторот со оние измерени на изворот и профилите од претходните студии за распределба на изворите во литературата, како што е дадено погоре.



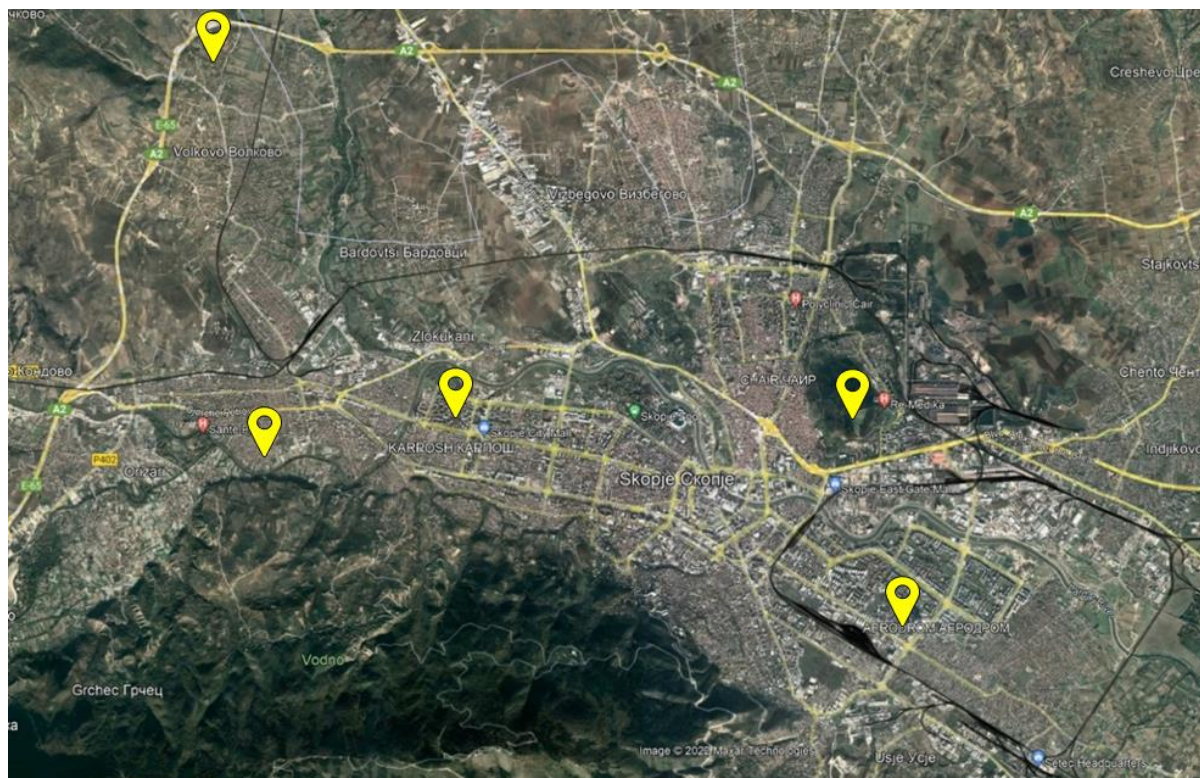
#### 4. Земање примероци и анализа на честичките

Имајќи ги предвид целите на истражувањето за SA, тековната достапност на податоци, упатствата за барањата на проектниот документ за распределба на изворите на загадување на воздухот со модели на рецептори [11], беа избрани и поставени вкупно пет (5) специфични рецептори/точки за земање примероци во Скопје. Како што е договорено во тесни консултации со сите вклучени страни и со поддршка на техничките тимови на МЖСПП, точките за земање примероци вклучуваат две постојани локации (покриени во текот на цела година):

- Локација за мониторинг Карпош (наш код MP1-AQP), како претставник за урбана позадина (без директна изложеност на значајни извори),
- Локација за мониторинг Ново Лисиче (наш код MP2-AQP), како претставник за урбана зона изложена на мешавина на извори (сообраќај, греење на станбени простории и мешани индустриски извори).

Дополнително, а со цел да се подобри разграничувањето на зоните на влијание на изворите и да се зголеми квалитетот на податоците, беа поставени три индикативни локации за мониторинг (делумна покриеност во секоја сезона) како што следува:

- ОУ „Димитар Поп Гергиев - Беровски“ во Ѓорче Петров како место под можен прилив на загадување по долините на реките Вардар и Треска (наша шифра MP3-AQT).
- ОУ „Јоаким Крчовски“ во Волково како место под можен прилив на загадување по долината на реката Лепенец (наша шифра MP4-AQT).
- Локација за мониторинг на државната мрежа Гази Баба (наш код MP5-AQT), како локација со специфична индустриска изложеност.



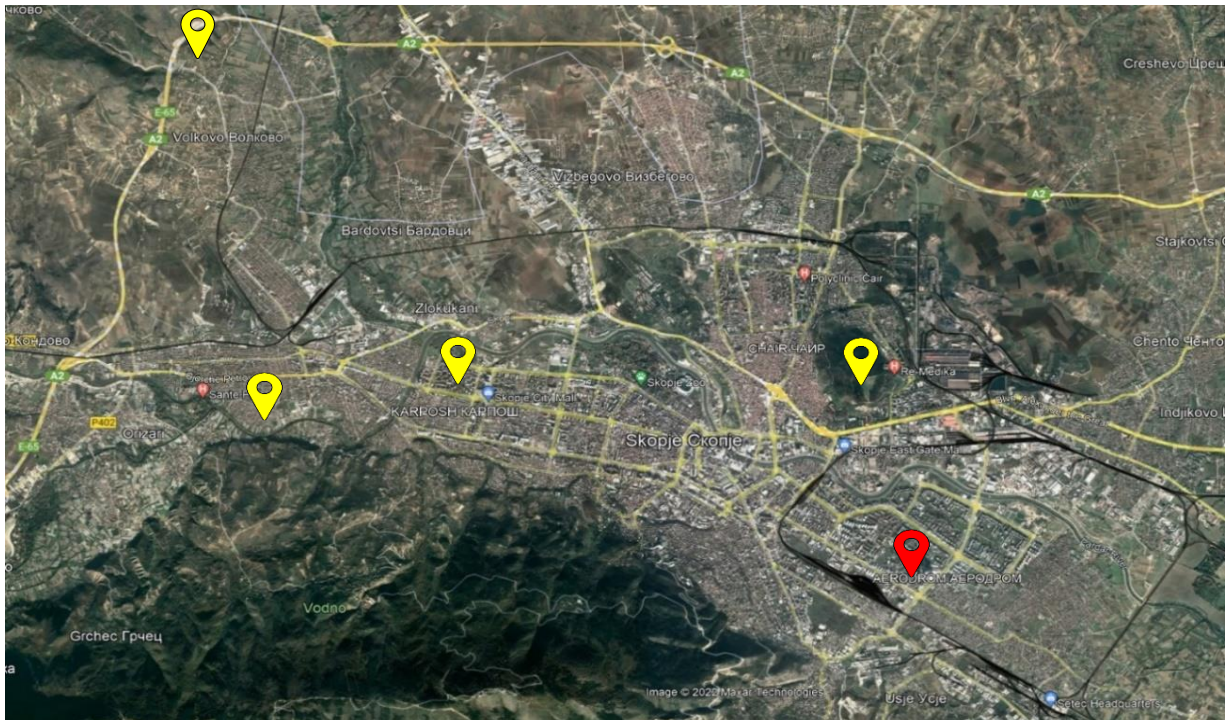
Слика 19. Мапа со локации за опсервација

Програмите за земање примероци беа истовремено започнати на двете постојани и едно индикативно место на 29.10.2020 година и завршија на 04.12.2021 година. Во овој период беа



земени вкупно 376 примероци на локацијата за земање примероци Карпош (MP1-AQP), 367 на локацијата за земање примероци во Лисиче (MP2-AQP) и 60 примероци на секое од привремените места за земање примероци (MP3-AQT, MP4-AQT и MP5 -AQT). Детали за мониторинг локациите се дадени подолу.

### Ново Лисиче – постојана локација за земање примероци (MP1-AQP)

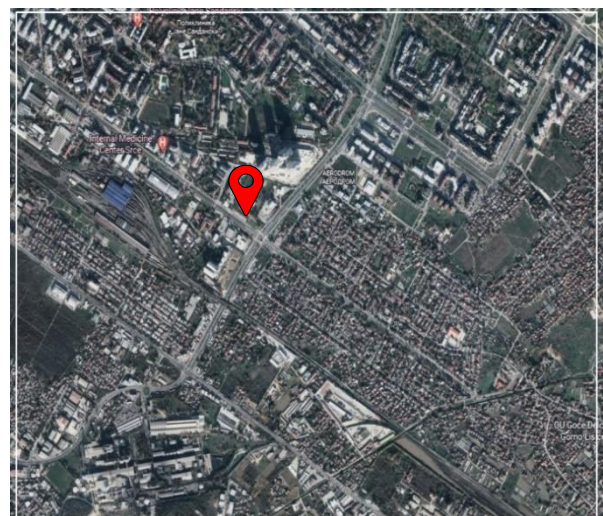


Местото за следење е поставено блиску до голема раскрсница. Растојанието до најблиската улица е 45 m, а до раскрсницата 70 m. Фабриката за цемент се наоѓа на 1,2 km во југозападен правец до станицата и каменолом за лапор на растојание од 1,8 km. Областа околу мерната локација претставува мешавина од комерцијални и станбени зони.



Слика од локацијата

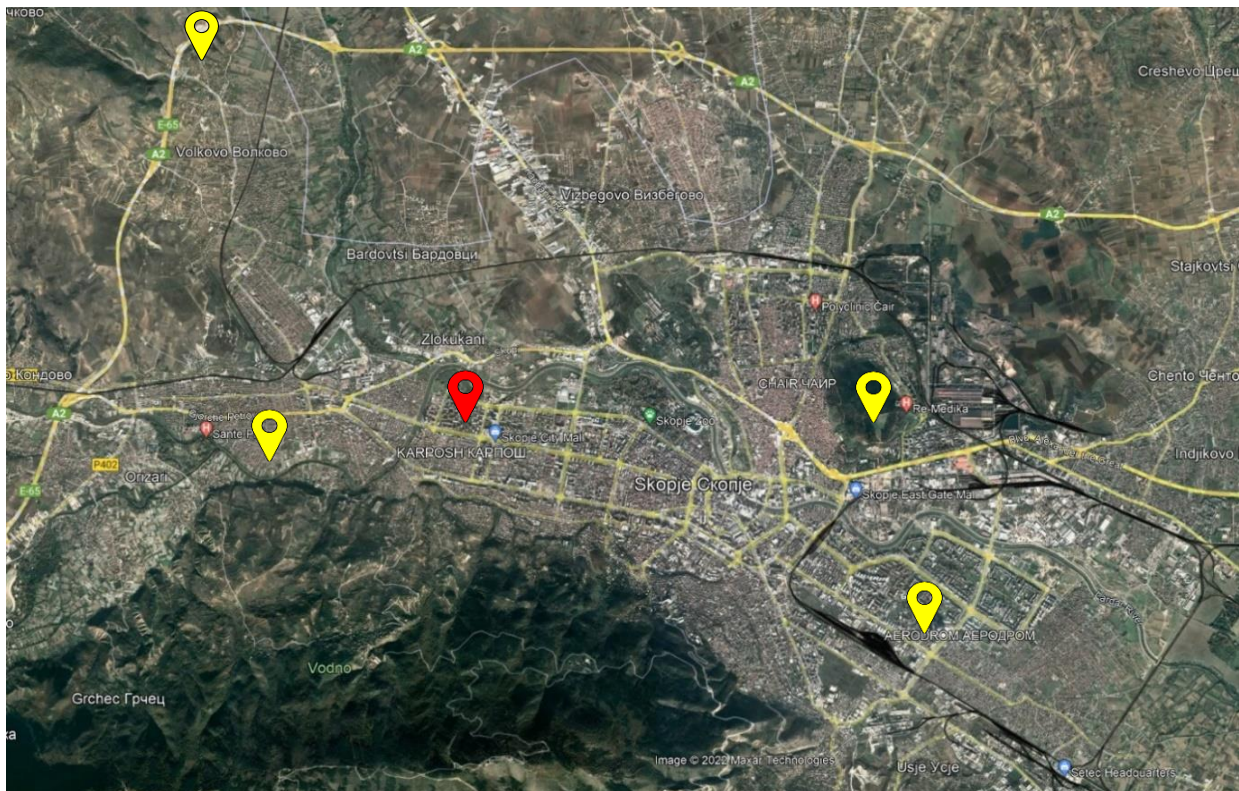
GPS coordinates: Y = 7.538.493; X = 4.647.405



2 x 2 km<sup>2</sup> Област околу локацијата за набљудување



## Карпош – постојана локација за земање примероци (MP2-AQP)

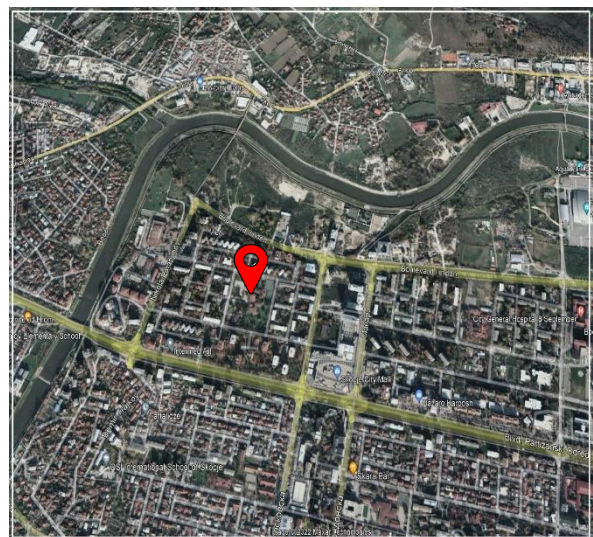


Местото за следење е позиционирано во училишен двор среде урбана станбена зона во западниот дел на Скопје. Најблиските сообраќајници со мала брзина се оддалечени 20–120 m, а главните булеварии се наоѓаат на приближно 250 m. Оваа урбана станица ги претставува севкупните концентрации на урбаната позадина.



Слика од локацијата

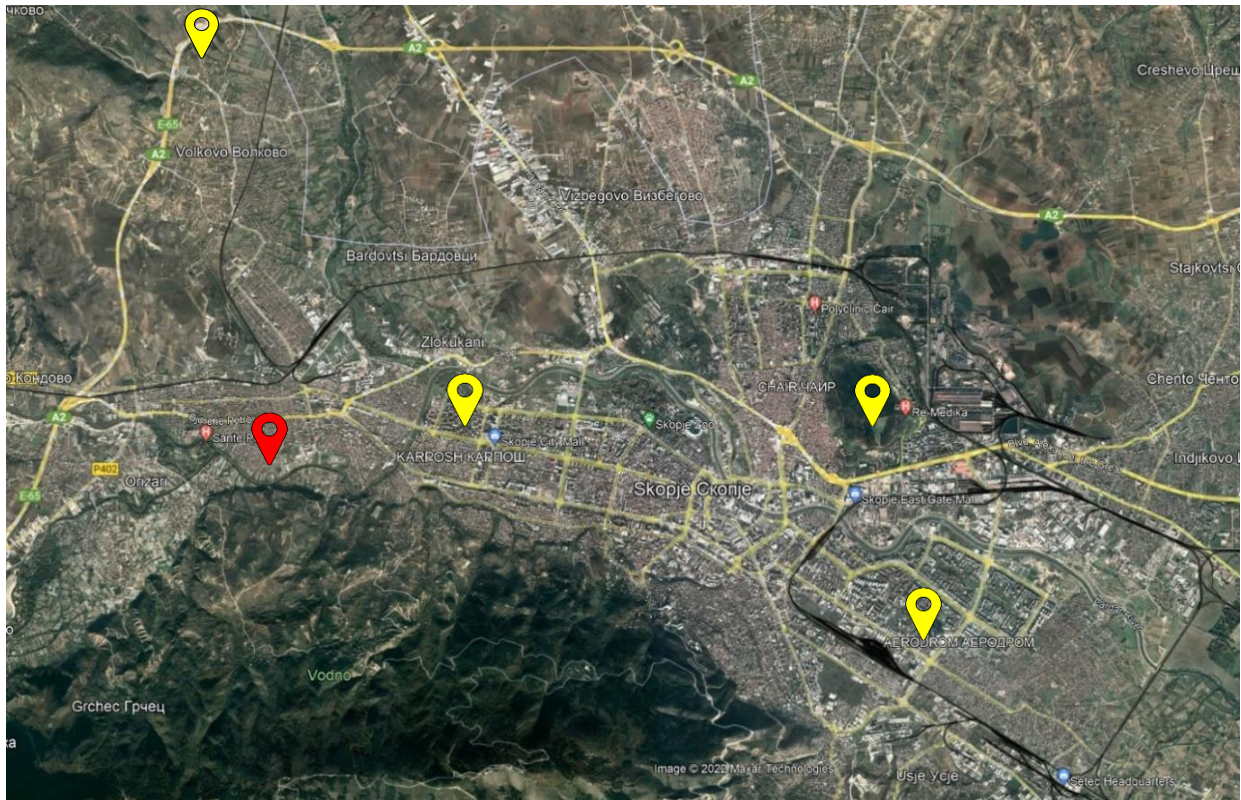
GPS coordinates – Y - 7.532.044 X - 4.650.585



2 x 2 km<sup>2</sup> област околу местото за набљудување



## Горче Петров (Хром) – индикативна локација за набљудување (MP3-AQT)

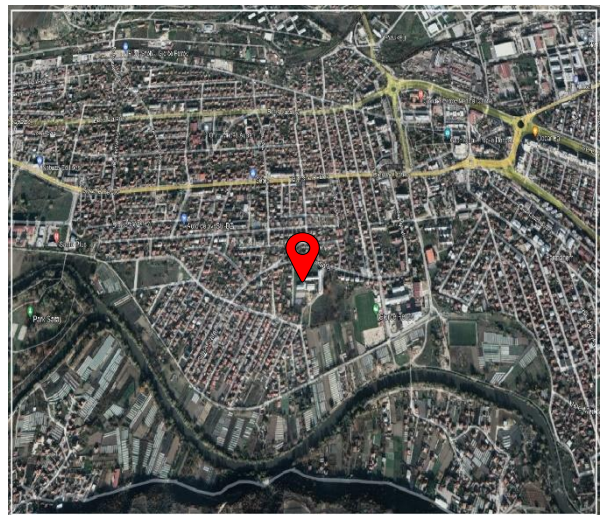


Локацијата се наоѓа во градско подрачје со улици со мала брзина и претежно индивидуално домување во дворот на ОУ „Димитар Поп Георгиев – Беровски“.



Слика од локацијата

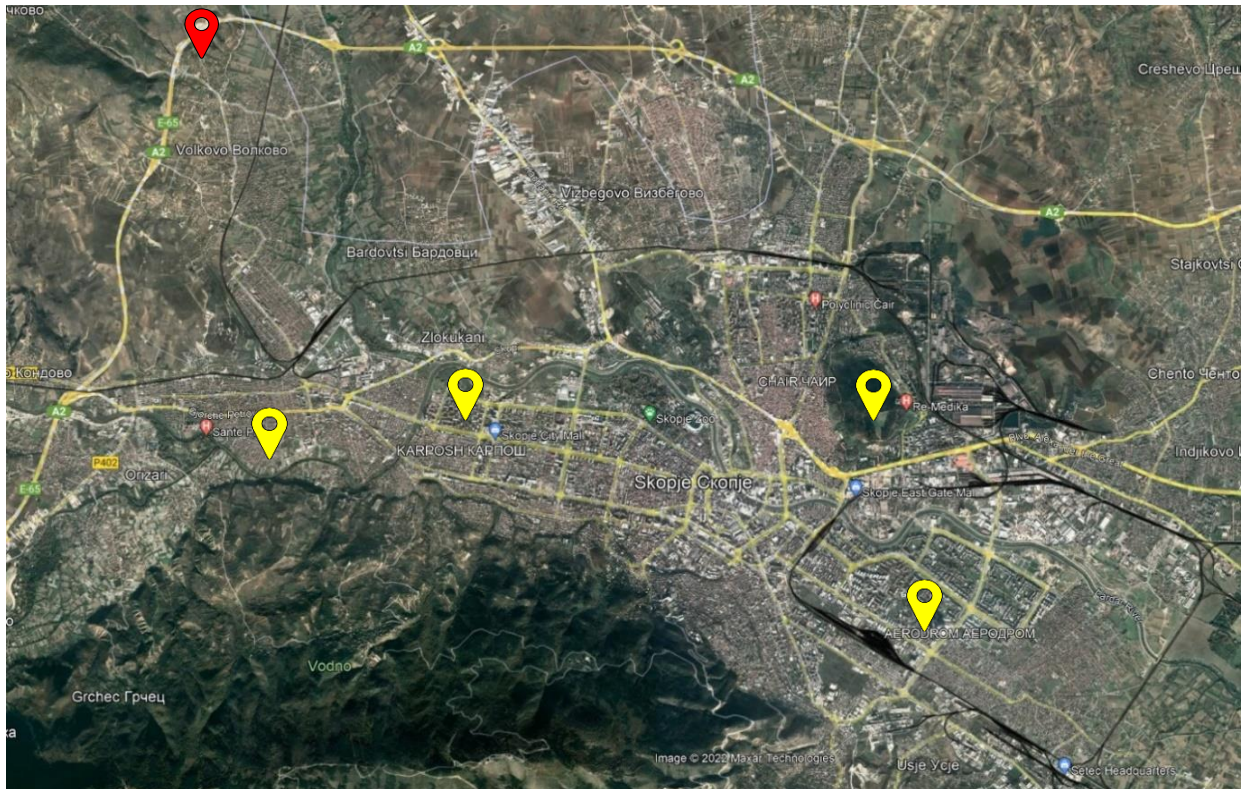
GPS coordinates – Y - 7.529.605 X - 4.650.217



2 x 2 km<sup>2</sup> област околу местото за набљудување



## Ѓорче Петров (Волково) – индикативна локација за набљудување (MP4-AQT)

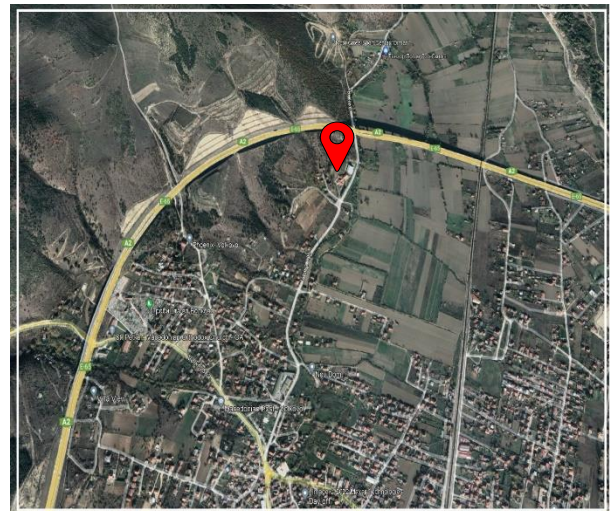


Локацијата се наоѓа во задниот двор на ОУ „Јоаким Крчовски“, опкружен претежно со рурална средина и се отвора кон долината на реката Лепенец на север. Нема поголеми локални извори, со исклучок на скопската обиколница, која се наоѓа на неколку стотина метри северно.

GPS coordinates – Y - 7.528.864 X - 4.655.902



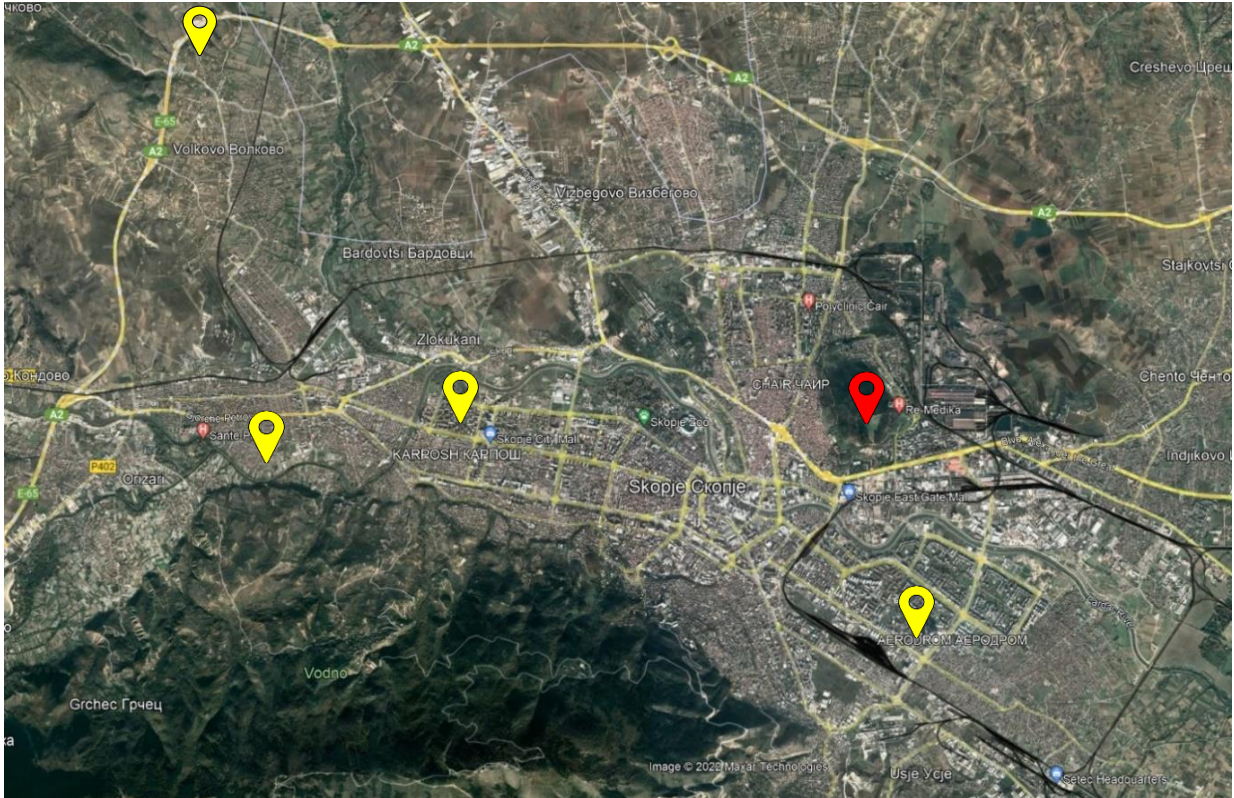
Слика од локацијата



2 x 2 km<sup>2</sup> област околу местото за набљудување



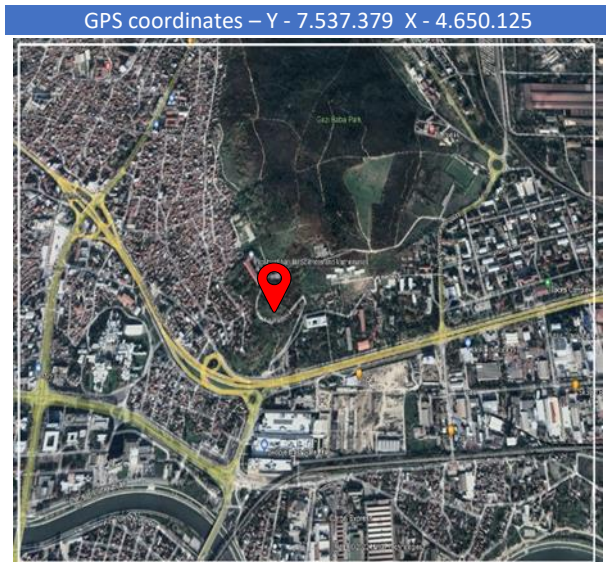
## Гази Баба – индикативна локација за набљудување (MP5-AQT)



Локацијата е во шума, блиску до главната индустриска област на железарницата и нема други локални извори во близина на локацијата.



Слика од локацијата



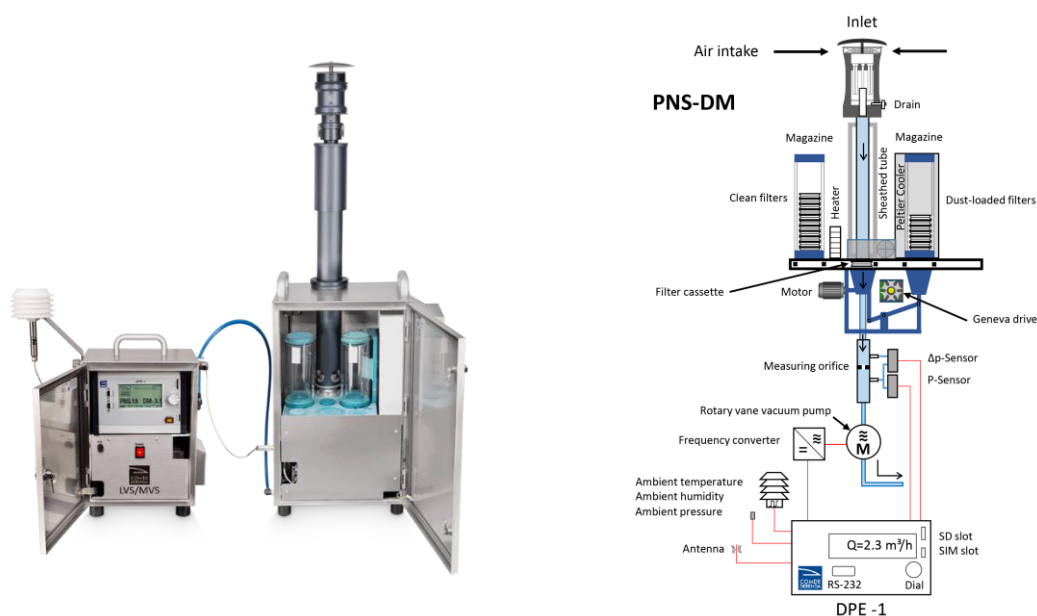
2 x 2 km<sup>2</sup> област околу местото за набљудување

#### 4.1. Земање примероци и определување на масовна концентрација на амбиентални честички (PM<sub>2,5</sub>)

Процесот на земање примероци беше извршен целосно во согласност со барањата на стандардниот гравиметриски метод на мерење за одредување на масената концентрација на PM<sub>10</sub>/PM<sub>2,5</sub> на суспендираните честички (EN 12341:2014). Земањето примероци беше извршено на тефлонски филтри од 47 mm (Advantec длабински филтер PF 020 и PF 040), според Стандардната оперативна процедура на АМБИКОН лаб, УГД, ISO 17025 акредитирана за животна средина и примероци од тестирање на животната средина (<https://iarm.gov.mk/en/2021/07/01/lt-052-university-goce-delcev-shtip/>).

##### 4.1.1. Процедура за земање примероци

Сите места за земање примероци беа опремени со системи за секвенцијално земање примероци низок/среден волумен (PNS 18T-DM-6.1, Comde Derenda, Германија), сертифицирани како референтни уреди за земање примероци PM<sub>2,5</sub> според EN 12341:2014.



Слика 20. Систем за секвенцијално земање примероци PNS 18T-DM 6.1

Системите за секвенцијално земање примероци обезбедуваат целосно автоматско земање примероци според претходно поставените параметри. За секоја локација беа поставени сесии од 14 до 16 дена. Секоја влезна комора беше наполнета со 16 до 18 филтри во просториите на лабораторијата АМБИКОН, од кои горниот не се користеше за земање примероци, туку како заштита за собирање на можни пасивни наслаги на честички. Дополнително, еден филтер беше префрлен во комората за складирање без изложување и се користеше како теренски бланко филтер.

Сите податоци од мониторингот беа електронски евидентирани, вклучувајќи ID на примерок, време на работа на пумпата, време на мерење, брзина на моторот, вистински проток, нормализиран проток, волумен земен од актуелниот примерок, волумен земен од нормализираниот примерок, притисок на филтерот, притисок на амбиенталниот воздух, надворешна температура, температура на филтерот, температурата во комората и релативната влажност.



За време на секоја операција за промена на филтер во комората или во период од 14 до 16 дена, беа извршени неколку процедури за обезбедување квалитет и контрола, вклучувајќи:

- чистење на главата за земање примероци,
- проверка на точноста на читањето за сите сензори и
- тест за затегнатост на истекување.

Главата за земање примероци, вклучително и внатрешноста на тубуларната обвивка, влезната страна на мултиџет единицата, импакторот и млазните цевки се чистат со алкохол и се сушат со сува крпа. Ударната плоча се подмачкува со силиконски спреј. Екранот за инсекти се проверува за пречки и се чисти доколку е потребно. Забелешките за чистењето и визуелната проверка се евидентирани во дневникот за земање примероци во лабораторија.

Точноста на читањето на сите сензори ќе се проверува преку краток тест, циклус за земање примероци, а цело време, читањата на сензорите се споредуваат со надворешни калибрирани стандарди, вклучувајќи:

- тест на поставената брзина на проток, наспроти отчитувањето на калибриран надворешен мерач на проток (со сертификат издаден од лабораторија за калибрација ISO 17025),
- тест на отчитувања на температурата, влажноста и амбиенталниот притисок на системот, против калибрирани надворешни амбиентални Temp, RH и мерач на амбиентален притисок (со сертификат издаден од лабораторија за калибрација ISO 17025),

Податоците за читањата од сите сензори беа евидентирани во посебна форма на дневник за лабораториски примероци.

Тестот за херметичност на системот беше изведен преку метод со низок притисок, целосно според делот 5.1.7.2 од EN 12431:2014. Системот има интегрирана процедура за тестирање на истекување, при што пумпата работи со затворен адаптер за калибрација додека не се достигне 400 hPa под-притисок во комората. Пумпата се исклучува и по 5 минути се отчитува притисокот од екранот. Ако вредноста на притисокот во комората е над 210 hPa, системот го поминал тестот за работа. Според барањата на горенаведените норми, тестот се повтори 3 пати (вкупно 3 патеки). Податоците од тестовите беа евидентирани во посебен лист од дневникот за земање примероци во лабораторија.

#### 4.1.2. Ракување и мерење на филтри

Пред земањето примероци, сите филтри беа уникатно идентификувани и кондиционирани на 19 °C до 21 °C и 45 до 50% RH во климатската комора (ICH 110, Memmert, Германија) за  $\geq 48$  часа и беа измерени двапати со најмалку 12 часа реконструктивен период, за да се потврди стабилизацијата на масата (квалификувана разлика  $< 40 \mu\text{g}$ ). За секоја серија, два (2) празни филтри се оставени да служат како лабораториска контрола во просторијата за мерење.





Слика 21. Просторија за мерење – АМБИКОН лаб, УГД

По секоја сесија на земање примероци, полната комора беше извадена од куќиштето, заштитниот референтен филтер беше отстранет од комората и фрлен, додека нова (празна) комора беше фиксирана како комора за складирање. Штом се извади од куќиштето, комората за складирање беше запечатена со капа и парафилм и се чуваше во транспортен фрижидер.

Филтрите по изложувањето беа вратени во просторијата за мерење и кондиционирани во комора со контролирана температура и влажност повеќе од 48 часа и потоа измерени. По дополнителниот период на климатизација од минимум 24 часа, филтрите беа повторно мерени и прифатени како стабилизирани ако разликата помеѓу резултатите е  $\leq 60 \mu\text{g}$ . Истите услови беа применети и за лабораториските и теренските празни контролни филтри.

Мерењето беше извршено со електронски контролирана микро вага Radwag MYA5.3Y.F (резулација  $d = 1 \mu\text{g}$ ), опремена со антистатички јонизатор, а инсталирана во просторија со контролирана температура и влажност. Сетот на податоци за мерење и условите во просторијата беше електронски евидентиран.

Тековната контрола на квалитетот беше извршена целосно во согласност со барањата на стандардниот гравиметриски метод на мерење за одредување на масената концентрација на  $\text{PM}_{10}/\text{PM}_{2,5}$  на суспендирани честички (EN 12341:2014), според стандардната оперативна процедура на Лабораторијата АМБИКОН-УГД, ISO 17025 акредитирана за животна средина и примероци од областите за тестирање на животната средина.

Мерните несигурности беа пресметани по концептот GUM (JCGM 100) и ги вклучија сите поединечни извори на несигурност.

Масената концентрација на суспендираните честички беше пресметана како разлика во масата помеѓу изложениот и празниот филтер, поделена со волуменот на воздух земен од примерокот, определен како брзина на проток помножена со времето на земање примероци. Резултатите од мерењето се изразуваат во  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , каде што волуменот на воздухот е пресметан врз основа на амбиенталните услови во близина на влезот за време на земање примероци.

Собраните податоци и коментарите се вклучени во резултатите од тестирањето на секој филтер, дадени како дополнителен материјал на овој извештај (А – 1 Масена концентрација на амбиентални честички).

## 4.2. Хемиска спецификација

Елементарната анализа на атмосферските аеросоли, особено PM<sub>2,5</sub>, е корисна алатка за одредување на нивниот извор, како и влијанието што го имаат врз животната средина. Тоа може да се направи на различни начини. Некои аналитички процедури се многу скапи, додека други одземаат многу време, а некои методи го уништуваат примерокот. Во моментот, се користат неколку различни методи за одредување на елементарните концентрации во аеросолите, како што се електронска микроскопија за скенирање [12,13], дисперзивно енергетска флуоресценција на рендген зраци (ED-XRF) [14,15], јонска хроматографија [15,16], спектрометрија на атомска емисија со индуктивна плазма (ICP-AES) [17-19], ICP-масена спектрометрија [19], спектроскопија на атомска апсорпција (AAS) [15,16], емисија на рендген зраци предизвикана од честички (PIXE) [16, 20], метод на топлинска оптичка пропустливост (TOT) [16], метод на јонско селективна електрода [17], гасна хроматографија-масена спектрометрија [21], капиларна електрофореза [22] и спектрофотометрија [23].

### 4.2.1. Елементарна анализа со користење на енергетска дисперзивна флуоресцентна спектрометрија на рендген зраци

Елементарната анализа на PM<sub>2,5</sub> на аеросоли беше спроведена со помош на енергетски дисперзивен флуоресцентен спектрометар со рендгенски зраци NEX CG произведен од Rigaku, Јапонија. Секундарните цели на NEX CG значително ги подобруваат границите за откривање на елементите во матриците со силно расејување, вклучително и вода, јаглеводороди и биолошки материјали, а уникатното оптичко јадро со Декартовата геометрија значително го зголемува сигналот. Спектрометарот е способен за рутинска анализа на елементи во трагови дури и во примероци од филтри, благодарение на значителното намалување на шумот во позадина и соодветното зголемување на најголемите вредности на елементите [24].



Слика 22. NEX CG од производителот Rigaku

Анализите беа спроведени во лабораторијата АМБИКОН, на Универзитетот „Гоце Делчев“ во Штип, Република Северна Македонија, според EPA/625/R-96/010a Збирка на методи, Метод IO-

3.3: определување на метали во амбиенталните честички со употреба на флуоресцентна спектроскопија со рендген зраци (XRF) објавена од Агенцијата за заштита на животната средина на САД.

Кривата на калибрација на NEX CG беше генерирана со користење на сертифицираниот стандарден референтен материјал SRM 2783 од Националниот институт за стандарди и технологија (NIST) во една точка, имајќи ги предвид надградбите на инструментот. За калибрирање на елементите што не беа вклучени во SRM 2783 беа користени сертифицирани референтни материјали од Micromatter, како што се KCl и CdSe.

Резултатите од тековната контрола на квалитетот (дневна анализа на сертифициран референтен филтер - SRM 2783) се дадени во Табелата подолу.

Табела 15. Резултати од контрола на квалитетот – EDXRF NEX CG

Хемиски елемент	Сертифицирана референтна концентрација		Просек	Стандардни девијации	Коефициент на варирање (%)	Резултат(%)
	ng/cm <sup>2</sup>	Сертифициран референтен материјал				
Na	187,0	SRM 2783	171,8	42,2	24,5	100,00
Mg	865,0		840,2	49,8	5,9	100,00
Al	2330,0		2078,8	63,3	3,0	100,00
Si	5884,0		5401,2	259,1	4,8	100,00
S	105,0		99,7	8,9	8,9	100,00
K	530,0		488,0	45,6	9,3	100,00
Ca	1325,0		1312,9	144,9	11,0	100,00
Ti	150,0		124,2	14,2	11,4	100,00
Cr	13,6		19,8	2,4	12,0	100,00
Mn	32,0		29,1	1,8	6,1	100,00
Fe	2661,0		2572,4	267,5	10,4	100,00
Co	0,8		0,5	0,1	12,7	100,00
Ni	6,8		6,6	0,5	8,3	100,00
Cu	41,0		38,3	2,3	6,1	100,00
Zn	180,0		172,5	10,9	6,3	100,00
As	1,2		1,3	0,1	5,3	100,00
Sc	0,4		11,0	2,8	25,3	99,73
V	4,9		7,4	1,7	22,5	99,99
Rb	2,4		2,2	0,15	6,8	100,00
Sb	7,2		5,8	1,6	27,1	100,00
Ba	33,6		26,5	7,9	29,7	100,00
Ce	2,3		1,1	0,3	26,2	100,01
Sm	0,2		0,2	0,012	7,2	100,00
W	0,5		0,4	0,04	10,4	100,00
Pb	32,0	30,5	1,6	5,2	100,00	
Th	0,3	0,3	0,02	9,0	100,00	
Cl	856,8	KCl 47546 Micromatter	827,4	61,3	7,4	100,00

Se	1073,8	CdSe 47569	1004,4	16,8	1,7	100,00
Cd	1526,2	Micromatter	1523,8	56,3	3,7	100,00

#### 4.2.2. Анализа на јони растворливи во вода

Јоните растворливи во вода беа извлечени од филтрите со употреба на ултразвучна бања и мешање, а како што е препорачано во стандардната оперативна процедура за анализа на катјони PM<sub>2,5</sub> [25]. Филтрите беа преполовени со помош на керамички ножици и масата на филтрите беше одредена со помош на електронски контролирана микро вага со резолуција од 1 µg. Половина од филтерот се става во пластични садови за центрифугирање наполнети со 25 mL ултра чиста вода (> 18 MΩ-cm) и се остава на собна температура во ултразвучна бања (GT Sonic Pro, OK) за време од 60 минути. Мраз беше додаден во ултразвучната бања за да се задржи температурата под 27°C. По завршувањето, пластичните садови се ставаат на центрифугата и се мешаат 9 часа со 640 вртежи во минута со помош на орбитален тресач IKA KS 130. По завршувањето на постапката, а со цел да се обезбеди време за стабилизација на примерокот, примероците се чуваат во фрижидер преку ноќ.

Јоните растворливи во вода, вклучувајќи сулфати (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), нитрати (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) и амониум (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) беа фотометриски анализирани со помош на спектрофотометар Spectroquant® Prove 600 од Merck.



Слика 23. Spectroquant® Prove 600, Merck

Амониумските јони беа анализирани со користење на 1.14752.0001 Spectroquant® тест аналоген на методите EPA 350.1, ISO 7150-1 и DIN 38406-5 и граници на детекција од 0,015 mg/l NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Контролата на квалитетот беше обезбедена со користење на Certipur - сертифициран референтен раствор на NH<sub>4</sub>Cl во H<sub>2</sub>O (1000 mg/l NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) следлив до NIST.

Сулфатните јони беа анализирани со користење на 1.01812.0001 Spectroquant® тест аналоген на методите EPA 375.4, APHA 4500-SO<sub>4</sub>2-E и ASTM D516-16 и граници на детекција од 0.5 mg/l SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Контролата на квалитетот беше обезбедена со користење на Certipur - сертифициран референтен раствор на Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> во H<sub>2</sub>O (1000 mg/l SO<sub>4</sub>) следлив до NIST.

Нитратните јони беа анализирани со користење на 1.09713.0001 Spectroquant® тест аналоген на методот DIN 38405-9in и граница на детекција од 0,2 mg/l NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Контролата на квалитетот беше обезбедена со користење на Certipur - сертифициран референтен раствор на NaNO<sub>3</sub> во H<sub>2</sub>O (1000 mg/l NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) следлив до NIST.

Табела 16. Резултати од контрола на квалитетот – Spectroquant Prove 600

Јон	Концентрација во сертифициран референтен раствор		Просек	Стандардна девијација	Коефициент на варијација (%)	Резултат(%)
	mg/l	Сертифициран референтен раствор				
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,1	NH <sub>4</sub> Cl во H <sub>2</sub> O (1000 mg/l NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ), Certipur	0,099	0,01	14,8	100,0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> во H <sub>2</sub> O (1000 mg/l SO <sub>4</sub> ), Certipur	9,849	0,49	5,0	100,0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10	NaNO <sub>3</sub> во H <sub>2</sub> O (1000 mg/l NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ), Certipur	9,921	0,33	3,3	100,0

#### 4.2.3. Анализа на елементарен јаглерод

Црниот јаглерод или елементарниот јаглерод е одреден со помош на оптички трансмисометар Magee Scientific, SootScan™ Model OT21 со извор на светлина со двојна бранова должина (880 nm за квантитативно мерење на елементарниот јаглерод во суспендирани честички и 370 nm за квалитативна проценка на одредени ароматични органски соединенија во суспендираните честички), со примена на EPA емпириска ЕС врска за тефлонски FRM филтри.



Слика 24. Magee Scientific, SootScan™ Model OT21 Optical Transmissometer

Валидноста на репродуктивноста на фотометрискиот детектор беше обезбедена со употреба на оптички комплет со неутрална густина, следлива до NIST, а како што е препорачано од производителот.

#### 4.3. Набљудувања и резултати

Во овој дел се претставени набљудувањата од програмите за мониторинг спроведени на 5 локации во Скопје, почнувајќи од октомври 2020 година до крајот на октомври 2021 година. Резултатите на процентот на честички варираат според тоа какви хемиски елементи се вклучени: земјени елементи (Al, Si, Ca, Ti и Fe), јони растворливи во вода (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) и поголема група други елементи (Na, S, K, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sc, V, Rb, Sb, Ba, Ce, Sm, W, Pb, Th, Cl, Se, Cd).

Целосната база на податоци од хемиската анализа е вклучена како дополнителен материјал во овој извештај (А - 2 Хемиска спецификација на честички), додека описот на податоците и наодите врз основа на статистичка анализа се опишани во продолжение.

#### 4.3.1. Статистичка евалуација

Описната статистика ни помага да ги сумираме, опишеме и илустрираме податоците на позначаен начин, што го олеснува нивното толкување. Затоа, подолу е дадено резиме на описни коефициенти за збирките податоци собрани за секоја од локациите, вклучени во програмата за следење.

Презентираната описна статистичка анализа ги вклучува двете категории: мерења на централна тенденција и мерки на варијабилност (или варијација).

Мерките на централната тенденција се техники за опишување на положбата на центарот на дистрибуција на фреквенција во однос на збир на податоци. Иако за оваа цел може да се користат мноштво статистички податоци како што се режимот, медијаната и средната вредност, средната позиција во овој случај е опишана со аритметичка средина.

Мерките за варијабилност се средство за сумирање на збир на податоци, со тоа што ќе се покаже колку широко се дистрибуирани набљудуваните резултати. Се користат неколку статистички податоци за да се објасни ова ширење, вклучувајќи минимум, максимум, квантили, коефициенти на варијација и стандардна девијација.

Описните коефициенти се комбинираат со табеларни и графички описи, исто како и коментарите и дискусијата за резултатите.

Дополнително, дадена е корелација на матрица која ја илустрира врската помеѓу сите вредности во базата на податоци, како основна алатка за сумирање на масивни збирки на податоци и идентификување и визуелизирање на трендовите на податоците.

Табелата на матрицата за корелација ги содржи коефициентите на корелација помеѓу секоја променлива врз основа на тестот за параметарска корелација на Pearson и нејзината боја кодирана за вредности на корелација над  $\pm 0,6$ .

Во овој конкретен случај, корелационите матрици ги прикажуваат односите помеѓу видовите, укажувајќи на нивните заеднички извори, но исто така служи како влез за истражувачка факторска анализа и контрола на квалитетот на податоците.

Табела 17. Статистичка евалуација – база на податоци Карпош

	Units	N	Mean	SD	Minimum	Maximum	C.V.	95 th %	5 th %
PM2,5	µg/m <sup>3</sup>	331	36,40	24,18	3,30	167,35	0,66	87,81	11,69
Na	ng/m <sup>3</sup>	331	10,425	9,143	1,070	87,353	0,877	27,943	5,176
Mg		331	35,095	39,657	0,519	271,873	1,130	97,926	1,863
Al		331	107,718	140,459	1,536	928,900	1,304	338,586	7,892
Si		331	286,289	329,589	1,460	2212,996	1,151	844,820	19,509
S		331	158,655	75,975	19,358	467,932	0,479	319,400	68,170
K		331	305,563	296,774	32,398	1570,100	0,971	872,200	55,809
Ca		331	683,073	481,733	7,955	3247,775	0,705	1532,248	71,644
Ti		331	14,016	15,260	0,608	111,611	1,089	40,119	2,032
Cr		331	0,825	0,671	0,025	4,053	0,813	2,127	0,151
Mn		331	3,993	2,351	0,050	15,422	0,589	7,930	0,579
Fe		331	266,110	211,006	14,097	1540,138	0,793	620,022	48,082
Co		331	0,031	0,020	0,003	0,113	0,646	0,077	0,014
Ni		331	0,388	0,327	0,025	1,435	0,841	1,007	0,076
Cu		331	5,700	4,374	0,101	25,627	0,767	13,291	0,234
Zn		331	36,834	34,976	3,474	253,341	0,950	102,608	8,761
As		331	1,486	3,123	0,327	15,608	2,101	10,686	0,375
Sc		331	1,618	0,134	0,692	3,723	0,083	1,610	1,610
V		331	1,789	0,793	0,442	5,337	0,443	3,159	0,533
Rb		331	0,394	0,320	0,008	1,276	0,811	0,988	0,050
Sb		331	1,603	0,598	0,305	3,122	0,373	2,769	0,501
Ba		331	3,553	4,171	0,039	65,199	1,174	8,521	1,762
Ce		331	0,150	0,110	0,003	1,697	0,735	0,288	0,031
Sm		331	0,007	0,006	0,001	0,030	0,845	0,021	0,002
W		331	0,059	0,066	0,003	0,282	1,113	0,209	0,008
Pb		331	8,671	5,245	0,176	38,176	0,605	17,848	2,291
Th		331	0,036	0,044	0,000	0,146	1,233	0,126	0,003
Cl		331	80,930	88,546	0,207	628,315	1,094	239,502	4,040
Se		331	0,708	0,575	0,025	3,776	0,812	2,064	0,201
Cd		331	4,576	1,448	0,503	12,990	0,316	6,445	2,643
EC		331	6022,96	2931,34	389,68	14844,52	0,487	10829,35	1703,23
NH <sub>4</sub>		331	1056,23	829,85	45,45	4234,07	0,786	2901,27	145,43
SO <sub>4</sub>		331	5664,07	9937,10	9,09	44267,09	1,754	36904,06	418,12
NO <sub>3</sub>		331	2156,86	3050,58	9,09	17204,40	1,414	8821,60	25,45



Табела. 17- а . Матрица на корелација – база на податоци Карпош

	PM2.5	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sc	V	Rb	Sb	Ba	Ce	Sm	W	Pb	Th	Cl	Se	Cd	EC	NH4	SO4	NO3				
PM2.5	1.00																																					
Na	0.10	1.00																																				
Mg	0.07	0.42	1.00																																			
Al	0.05	0.41	0.97	1.00																																		
Si	0.05	0.43	0.98	1.00	1.00																																	
S	0.55	0.01	0.05	0.04	0.04	1.00																																
K	0.89	0.13	0.06	0.05	0.05	0.54	1.00																															
Ca	0.09	0.45	0.89	0.83	0.87	0.10	0.07	1.00																														
Ti	0.05	0.43	0.97	0.99	0.99	0.04	0.06	0.85	1.00																													
Cr	0.03	0.26	0.61	0.53	0.56	-0.05	0.01	0.65	0.55	1.00																												
Mn	0.15	0.30	0.59	0.55	0.57	0.09	0.16	0.59	0.56	0.51	1.00																											
Fe	0.19	0.41	0.96	0.95	0.96	0.15	0.20	0.89	0.96	0.60	0.66	1.00																										
Co	-0.19	0.12	0.20	0.17	0.20	-0.21	-0.20	0.25	0.19	0.33	0.32	0.20	1.00																									
Ni	-0.25	0.22	0.35	0.32	0.35	-0.21	-0.29	0.40	0.34	0.43	0.52	0.34	0.65	1.00																								
Cu	0.16	0.15	0.13	0.05	0.09	-0.04	0.13	0.24	0.07	0.33	0.44	0.19	0.55	0.56	1.00																							
Zn	0.50	0.03	-0.09	-0.13	-0.12	0.29	0.54	-0.07	-0.11	0.04	0.53	0.04	-0.02	-0.01	0.32	1.00																						
As	-0.19	0.16	-0.05	0.07	0.08	-0.20	-0.22	0.09	0.06	0.04	0.06	0.01	0.25	0.42	0.19	-0.19	1.00																					
Sc	0.10	0.01	-0.04	-0.03	-0.03	0.20	0.10	-0.04	-0.03	0.05	0.14	0.01	0.07	0.14	0.09	0.16	-0.01	1.00																				
V	0.24	0.30	0.43	0.41	0.42	0.16	0.22	0.44	0.42	0.32	0.29	0.43	0.19	0.14	0.16	0.07	0.02	0.12	1.00																			
Rb	0.25	0.35	0.23	0.21	0.24	-0.07	0.23	0.31	0.22	0.27	0.42	0.27	0.50	0.62	0.70	0.25	0.39	0.08	0.24	1.00																		
Sb	-0.04	0.05	0.30	0.26	0.28	0.18	-0.01	0.39	0.28	0.30	0.24	0.31	0.01	0.13	0.06	-0.03	-0.05	0.10	0.24	-0.03	1.00																	
Ba	0.19	0.02	0.10	0.06	0.06	0.04	0.20	0.14	0.03	0.16	0.13	0.09	-0.02	-0.01	0.15	0.09	-0.04	-0.01	0.25	0.08	0.06	1.00																
Ce	-0.03	0.03	0.10	0.09	0.09	-0.01	0.00	0.11	0.10	0.09	0.09	0.10	0.02	0.08	0.03	-0.02	0.03	0.01	0.04	0.04	0.21	-0.04	1.00															
Sm	-0.39	0.01	-0.12	-0.14	-0.12	-0.21	-0.40	-0.09	-0.13	0.07	0.12	-0.17	0.44	0.58	0.32	-0.14	0.33	0.14	-0.13	0.29	-0.01	-0.09	0.01	1.00														
W	-0.25	0.23	0.10	0.07	0.11	-0.34	-0.32	0.20	0.09	0.28	0.27	0.07	0.68	0.75	0.63	-0.09	0.53	0.10	0.12	0.73	-0.04	-0.02	0.03	0.60	1.00													
Pb	0.40	0.11	0.09	0.00	0.02	0.18	0.39	0.12	0.02	0.17	0.47	0.15	0.26	0.28	0.59	0.65	-0.17	0.10	0.15	0.55	0.00	0.12	-0.01	0.07	0.26	1.00												
Th	-0.21	0.26	0.16	0.14	0.17	-0.34	-0.29	0.25	0.14	0.28	0.34	0.13	0.63	0.77	0.64	-0.02	0.50	0.05	0.15	0.80	-0.05	0.05	0.02	0.52	0.91	0.35	1.00											
Cl	0.78	0.32	-0.06	-0.09	-0.08	0.42	0.85	0.03	-0.07	-0.01	0.16	0.06	-0.05	-0.14	0.36	0.56	-0.08	0.04	0.23	0.44	-0.05	0.15	-0.02	-0.24	-0.06	0.55	-0.01	1.00										
Se	-0.15	0.22	0.12	0.09	0.12	-0.29	-0.20	0.19	0.10	0.20	0.30	0.09	0.52	0.61	0.54	0.01	0.31	-0.04	0.13	0.64	-0.03	-0.01	0.04	0.39	0.70	0.31	0.75	0.02	1.00									
Cd	0.00	-0.01	0.00	-0.01	0.00	0.12	0.03	0.03	-0.01	0.06	0.10	0.02	0.01	0.06	-0.02	0.13	-0.03	0.19	0.10	-0.02	0.14	0.08	0.09	-0.01	-0.04	0.06	-0.02	-0.02	-0.04	1.00								
EC	0.58	0.14	0.00	-0.07	-0.05	0.16	0.57	0.05	-0.06	0.05	0.13	0.07	0.13	0.04	0.52	0.45	-0.07	-0.01	0.18	0.60	-0.17	0.14	-0.02	-0.15	0.19	0.55	0.28	0.67	-0.03	1.00								
NH4	0.66	-0.18	-0.30	-0.28	-0.30	0.74	0.65	-0.33	-0.29	-0.26	-0.14	-0.19	-0.34	-0.44	-0.10	0.41	-0.28	0.20	0.00	-0.10	-0.04	-0.05	-0.05	-0.32	-0.43	0.21	-0.44	0.55	-0.34	0.05	0.30	1.00						
SO4	0.01	0.06	0.04	-0.01	0.01	0.04	0.00	0.10	0.00	0.01	0.09	0.02	0.10	0.12	0.19	0.09	0.01	-0.09	-0.02	0.24	-0.05	0.00	0.04	0.06	0.17	0.14	0.23	0.12	0.24	-0.02	0.23	-0.06	1.00					
NO3	0.84	0.01	-0.16	-0.15	-0.16	0.54	0.89	-0.15	-0.15	-0.12	0.00	-0.02	-0.23	-0.36	0.07	0.51	-0.21	0.12	0.11	0.14	-0.09	0.08	-0.04	-0.36	-0.33	0.33	-0.32	0.78	-0.20	0.01	0.53	0.82	-0.02	1.00				



Табела 18. Статистичка евалуација – база на податоци Ново Лисиче

	Units	N	Mean	SD	Minimum	Maximum	C.V.	95 th %	5 th %
PM2,5	µg/m <sup>3</sup>	255	45.68	28.85	10.51	165.61	0.63	104.47	16.03
Na	ng/m <sup>3</sup>	255	14.690	32.978	0.214	435.500	2.245	35.873	5.747
Mg		255	44.240	41.085	0.503	387.685	0.929	107.387	2.573
Al		255	124.186	129.011	2.366	1150.468	1.039	318.957	15.422
Si		255	340.465	306.990	3.977	2837.400	0.902	769.318	52.311
S		255	185.804	120.843	31.165	696.555	0.650	435.384	66.978
K		255	385.263	399.742	43.726	2432.802	1.038	1210.378	64.470
Ca		255	1158.023	737.345	5.186	5689.805	0.637	2372.790	222.834
Ti		255	16.328	13.686	0.514	119.671	0.838	37.929	3.940
Cr		255	1.356	1.121	0.025	8.509	0.827	3.094	0.176
Mn		255	4.898	2.438	0.298	15.885	0.498	8.985	1.604
Fe		255	430.872	256.085	27.692	2026.031	0.594	837.294	123.955
Co		255	0.029	0.021	0.003	0.143	0.702	0.070	0.005
Ni		255	0.452	0.414	0.025	4.167	0.915	1.158	0.095
Cu		255	7.632	5.790	0.176	64.861	0.759	16.036	1.453
Zn		255	47.279	38.891	4.557	264.099	0.823	127.433	12.285
As		255	1.420	3.132	0.101	16.866	2.205	11.328	0.375
Sc		255	1.636	0.156	0.201	2.653	0.095	1.841	1.610
V		255	2.068	0.863	0.496	4.934	0.417	3.557	0.609
Rb		255	0.485	0.381	0.023	1.810	0.785	1.199	0.068
Sb		255	1.792	0.723	0.356	5.639	0.403	2.986	0.795
Ba		255	6.382	4.800	0.157	35.999	0.752	14.002	1.859
Ce		255	0.206	0.999	0.003	16.071	4.849	0.222	0.027
Sm		255	0.006	0.004	0.001	0.022	0.749	0.014	0.003
W		255	0.057	0.063	0.003	0.234	1.105	0.195	0.008
Pb		255	9.116	5.534	0.831	42.645	0.607	18.442	2.233
Th		255	0.033	0.043	0.000	0.145	1.274	0.127	0.002
Cl		255	112.643	117.561	0.076	907.729	1.044	332.427	6.188
Se		255	0.799	0.778	0.025	4.657	0.974	2.517	0.250
Cd		255	4.748	1.307	0.831	11.504	0.275	7.592	3.653
EC		255	15436.51	8444.12	2490.00	38625.00	0.547	33083.14	4904.00
NH <sub>4</sub>		255	868.70	794.15	27.27	4704.45	0.91	2298.82	118.17
SO <sub>4</sub>		255	4126.41	6335.67	9.09	53938.79	1.54	11026.00	558.12
NO <sub>3</sub>		255	2240.81	2969.53	9.09	18742.76	1.32	8000.85	25.45

Табела 18- а. Матрица на корелација – база на податоци Ново Лисиче

	PM2.5	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sc	V	Rb	Sb	Ba	Ce	Sm	W	Pb	Th	Cl	Se	Cd	EC	NH4	SO4	NO3			
PM2.5	1.00																																				
Na	0.00	1.00																																			
Mg	0.09	0.12	1.00																																		
Al	0.05	0.12	0.95	1.00																																	
Si	0.07	0.14	0.97	0.98	1.00																																
S	0.57	-0.06	0.23	0.19	0.18	1.00																															
K	0.82	-0.03	0.17	0.12	0.12	0.76	1.00																														
Ca	0.18	0.14	0.88	0.80	0.86	0.25	0.23	1.00																													
Ti	0.10	0.14	0.93	0.95	0.97	0.13	0.12	0.85	1.00																												
Cr	0.16	0.06	0.63	0.62	0.60	0.17	0.21	0.69	0.61	1.00																											
Mn	0.30	0.01	0.63	0.61	0.61	0.26	0.28	0.64	0.63	0.62	1.00																										
Fe	0.34	0.09	0.89	0.85	0.88	0.35	0.39	0.90	0.90	0.72	0.77	1.00																									
Co	0.02	0.02	0.26	0.26	0.28	-0.13	-0.08	0.30	0.30	0.25	0.32	0.27	1.00																								
Ni	0.01	-0.01	0.30	0.37	0.30	0.00	0.03	0.32	0.34	0.52	0.49	0.37	0.41	1.00																							
Cu	0.31	-0.05	0.23	0.28	0.21	0.15	0.28	0.33	0.25	0.55	0.53	0.39	0.41	0.75	1.00																						
Zn	0.59	-0.05	0.01	-0.04	-0.05	0.41	0.55	0.07	0.00	0.18	0.53	0.25	0.00	0.10	0.36	1.00																					
As	-0.15	-0.02	-0.22	-0.09	-0.08	-0.21	-0.22	-0.13	-0.10	-0.11	-0.08	-0.18	0.28	0.20	0.06	-0.23	1.00																				
Sc	0.45	-0.01	0.05	0.04	0.04	0.52	0.54	0.10	0.03	0.07	0.08	0.16	0.02	0.07	0.16	0.21	0.00	1.00																			
V	0.28	0.12	0.42	0.41	0.40	0.31	0.34	0.39	0.40	0.37	0.31	0.47	0.14	0.21	0.21	0.16	-0.20	0.25	1.00																		
Rb	0.59	-0.02	0.11	0.09	0.11	0.19	0.50	0.26	0.19	0.28	0.41	0.34	0.43	0.47	0.64	0.39	0.17	0.29	0.24	1.00																	
Sb	0.08	0.06	0.59	0.57	0.58	0.36	0.23	0.59	0.54	0.47	0.40	0.57	0.13	0.17	0.08	0.01	-0.09	0.20	0.27	-0.06	1.00																
Ba	0.29	0.00	0.53	0.46	0.46	0.43	0.45	0.55	0.42	0.47	0.41	0.61	0.10	0.17	0.23	0.19	-0.17	0.15	0.37	0.14	0.44	1.00															
Ce	-0.05	-0.01	0.04	0.02	0.02	0.02	-0.03	0.03	0.00	0.04	0.05	0.04	-0.03	0.06	0.06	0.00	-0.01	-0.01	-0.06	-0.04	0.02	0.05	1.00														
Sm	-0.28	-0.08	-0.18	-0.15	-0.16	-0.17	-0.29	-0.20	-0.19	-0.16	-0.08	-0.27	0.29	0.18	0.04	-0.20	0.27	-0.05	-0.12	0.03	-0.11	-0.17	0.00	1.00													
W	-0.11	-0.02	-0.03	-0.01	0.02	-0.37	-0.29	0.07	0.07	0.10	0.13	-0.02	0.59	0.50	0.46	-0.15	0.44	-0.05	-0.06	0.58	-0.23	-0.23	-0.05	0.37	1.00												
Pb	0.45	-0.03	0.08	0.01	0.02	0.22	0.39	0.17	0.08	0.26	0.43	0.26	0.23	0.30	0.55	0.66	-0.20	0.15	0.21	0.58	0.01	0.12	0.07	-0.05	0.21	1.00											
Th	-0.06	-0.04	-0.01	0.02	0.02	-0.34	-0.23	0.10	0.08	0.17	0.18	0.03	0.58	0.59	0.58	-0.07	0.43	-0.05	-0.02	0.65	-0.19	-0.13	0.00	0.35	0.91	0.31	1.00										
Cl	0.62	0.58	0.04	-0.02	0.02	0.35	0.65	0.18	0.04	0.13	0.16	0.23	-0.01	-0.02	0.26	0.42	-0.14	0.34	0.24	0.46	0.03	0.21	-0.05	-0.27	-0.09	0.39	-0.05	1.00									
Se	0.09	-0.03	0.03	0.02	0.06	-0.25	-0.13	0.15	0.14	0.14	0.23	0.12	0.57	0.43	0.45	0.00	0.24	-0.01	0.03	0.63	-0.15	-0.11	-0.02	0.22	0.76	0.33	0.76	0.03	1.00								
Cd	-0.02	-0.05	-0.08	-0.06	-0.10	0.15	0.08	-0.11	-0.10	0.07	-0.04	-0.06	-0.10	0.09	0.04	-0.05	-0.06	0.20	0.13	-0.03	0.11	0.08	0.24	0.08	-0.11	-0.03	-0.09	-0.03	-0.07	1.00							
EC	0.56	0.00	-0.13	-0.18	-0.15	-0.01	0.35	0.05	-0.06	0.16	0.23	0.15	0.16	0.12	0.41	0.52	-0.03	0.05	0.10	0.66	-0.26	0.08	-0.03	-0.19	0.23	0.53	0.31	0.47	0.38	-0.14	1.00						
NH4	0.63	-0.09	-0.23	-0.22	-0.24	0.65	0.63	-0.23	-0.22	-0.13	-0.01	-0.06	-0.19	-0.20	0.02	0.45	-0.19	0.47	0.15	0.25	-0.05	0.02	-0.03	-0.21	-0.31	0.27	-0.28	0.37	-0.13	0.12	0.26	1.00					
SO4	0.34	-0.04	0.07	0.06	0.07	0.37	0.38	0.09	0.06	0.11	0.08	0.16	-0.09	-0.10	0.05	0.15	-0.11	0.24	0.12	0.13	0.17	0.24	-0.02	-0.17	-0.18	0.12	-0.17	0.29	-0.07	0.05	0.09	0.36	1.00				
NO3	0.82	-0.04	-0.08	-0.11	-0.11	0.59	0.84	-0.02	-0.08	0.04	0.16	0.16	-0.09	-0.08	0.21	0.58	-0.18	0.50	0.26	0.51	0.00	0.20	-0.04	-0.28	-0.22	0.40	-0.17	0.60	-0.03	0.06	0.50	0.85	0.37	1.00			

Табела 19. Статистичка евалуација – база на податоци Хром

	Units	N	Mean	SD	Minimum	Maximum	C.V.	95 th %	5 th %
PM2,5	µg/m <sup>3</sup>	60	43.98	30.26	8.81	129.87	0.69	102.29	10.67
Na	ng/m <sup>3</sup>	60	8.568	3.785	3.082	25.028	0.442	16.242	4.587
Mg		60	18.757	16.956	0.311	88.024	0.904	44.497	1.331
Al		60	51.576	41.331	2.314	202.521	0.801	124.849	9.447
Si		60	146.776	111.757	3.219	551.029	0.761	344.520	20.675
S		60	158.293	108.956	14.741	471.179	0.688	425.286	28.237
K		60	496.798	542.142	28.099	2145.060	1.091	1536.564	54.747
Ca		60	481.562	280.035	15.240	1381.118	0.582	919.356	52.533
Ti		60	8.341	5.247	0.392	27.003	0.629	20.851	2.172
Cr		60	0.519	0.273	0.101	1.610	0.525	1.016	0.126
Mn		60	4.116	2.452	0.226	12.040	0.596	9.455	0.734
Fe		60	179.811	98.162	20.111	479.855	0.546	422.680	55.052
Co		60	0.029	0.017	0.004	0.093	0.566	0.063	0.010
Ni		60	0.375	0.329	0.025	1.082	0.878	0.907	0.074
Cu		60	4.681	3.340	0.126	16.083	0.713	9.866	0.470
Zn		60	50.418	49.891	4.956	202.659	0.990	152.926	8.720
As		60	2.451	4.466	0.375	13.835	1.822	13.332	0.375
Sc		60	1.666	0.193	1.607	2.872	0.116	1.896	1.608
V		60	1.710	0.699	0.494	3.605	0.409	2.980	0.561
Rb		60	0.518	0.346	0.013	1.104	0.667	1.033	0.057
Sb		60	1.619	0.614	0.382	3.119	0.379	2.678	0.642
Ba		60	3.045	4.055	0.874	32.014	1.332	7.749	1.684
Ce		60	0.128	0.063	0.003	0.338	0.496	0.231	0.010
Sm		60	0.006	0.005	0.000	0.022	0.776	0.014	0.001
W		60	0.064	0.062	0.004	0.214	0.979	0.194	0.008
Pb		60	10.967	12.833	0.855	95.430	1.170	20.147	3.448
Th		60	0.041	0.050	0.001	0.206	1.241	0.133	0.003
Cl		60	109.593	110.229	0.207	460.891	1.006	341.902	0.207
Se		60	0.648	0.476	0.045	3.169	0.734	1.259	0.209
Cd		60	7.408	7.156	1.592	30.035	0.966	27.357	4.431
EC		60	9489.05	3596.01	3018.00	18105.00	0.38	15619.75	4673.25
NH <sub>4</sub>	60	1181.89	998.60	127.14	3911.17	0.84	3146.46	270.20	
SO <sub>4</sub>	60	10583.58	16769.93	354.21	56111.65	1.58	44369.32	734.22	
NO <sub>3</sub>	60	3165.50	4023.08	9.08	13980.36	1.27	11708.48	25.43	



Табела. 19- а . Матрица на корелација- база на податоци Хром

	PM2.5	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sc	V	Rb	Sb	Ba	Ce	Sm	W	Pb	Th	Cl	Se	Cd	EC	NH4	SO4	NO3			
PM2.5	1.00																																				
Na	0.28	1.00																																			
Mg	-0.08	0.08	1.00																																		
Al	-0.15	0.18	0.85	1.00																																	
Si	-0.13	0.26	0.81	0.98	1.00																																
S	0.73	0.25	-0.07	-0.11	-0.06	1.00																															
K	0.92	0.18	-0.07	-0.20	-0.21	0.74	1.00																														
Ca	-0.14	0.28	0.78	0.83	0.87	-0.01	-0.21	1.00																													
Ti	-0.19	0.03	0.81	0.88	0.85	-0.19	-0.22	0.82	1.00																												
Cr	0.17	0.06	0.23	0.28	0.23	0.10	0.23	0.21	0.35	1.00																											
Mn	0.39	0.13	0.28	0.26	0.23	0.35	0.46	0.26	0.28	0.37	1.00																										
Fe	0.22	0.05	0.66	0.68	0.64	0.25	0.24	0.62	0.74	0.49	0.70	1.00																									
Co	-0.33	-0.10	-0.02	0.05	0.12	-0.22	-0.38	0.06	0.00	-0.22	-0.13	-0.18	1.00																								
Ni	-0.50	0.06	-0.03	0.10	0.16	-0.49	-0.57	0.14	0.12	-0.28	-0.09	-0.13	0.64	1.00																							
Cu	0.29	0.24	0.07	0.18	0.21	0.28	0.34	0.09	0.00	0.16	0.50	0.29	0.09	0.12	1.00																						
Zn	0.73	0.14	-0.07	-0.17	-0.18	0.56	0.78	-0.21	-0.22	0.28	0.74	0.31	-0.27	-0.39	0.40	1.00																					
As	-0.26	0.35	-0.24	0.18	0.25	-0.21	-0.35	0.22	0.08	-0.09	-0.06	-0.11	0.22	0.53	0.25	-0.32	1.00																				
Sc	0.53	0.26	-0.11	-0.14	-0.13	0.66	0.65	-0.14	-0.16	0.27	0.53	0.36	-0.19	-0.24	0.37	0.56	-0.13	1.00																			
V	0.27	0.12	0.29	0.27	0.27	0.25	0.28	0.31	0.28	0.00	0.23	0.28	0.01	-0.06	0.29	0.13	-0.02	0.03	1.00																		
Rb	0.48	0.45	-0.07	0.06	0.17	0.39	0.43	0.05	-0.15	-0.02	0.27	0.04	0.32	0.26	0.68	0.37	0.34	0.33	0.25	1.00																	
Sb	-0.07	-0.25	0.19	0.11	0.09	0.01	-0.07	0.24	0.38	0.14	0.30	0.43	0.14	0.29	-0.12	-0.04	-0.07	0.17	0.16	-0.17	1.00																
Ba	0.18	0.04	0.18	0.04	-0.04	0.09	0.35	-0.01	0.02	0.16	0.31	0.09	-0.21	-0.15	0.43	0.22	-0.09	0.21	0.34	0.11	-0.07	1.00															
Ce	0.40	0.09	0.04	0.13	0.13	0.46	0.37	0.20	0.13	0.11	0.38	0.37	-0.12	-0.13	0.18	0.33	0.04	0.38	0.19	0.20	0.23	0.13	1.00														
Sm	-0.42	-0.04	0.05	0.21	0.27	-0.34	-0.51	0.17	0.14	-0.31	-0.15	-0.10	0.59	0.79	0.09	-0.42	0.46	-0.21	0.05	0.24	0.22	-0.21	-0.16	1.00													
W	-0.43	0.25	-0.02	0.21	0.29	-0.33	-0.54	0.18	0.07	-0.24	-0.13	-0.19	0.58	0.78	0.26	-0.43	0.66	-0.22	-0.13	0.41	0.02	-0.11	-0.22	0.70	1.00												
Pb	0.31	0.15	-0.02	-0.08	-0.04	0.22	0.23	-0.12	-0.18	-0.02	0.23	0.00	0.13	0.12	0.20	0.45	-0.19	0.23	0.07	0.36	0.08	0.02	0.12	0.01	0.04	1.00											
Th	-0.28	0.33	0.01	0.21	0.31	-0.24	-0.38	0.17	0.00	-0.16	-0.10	-0.21	0.52	0.71	0.41	-0.23	0.57	-0.13	-0.04	0.57	-0.12	0.03	-0.09	0.61	0.82	0.37	1.00										
Cl	0.90	0.34	-0.08	-0.15	-0.12	0.77	0.94	-0.15	-0.22	0.18	0.43	0.23	-0.23	-0.42	0.45	0.72	-0.21	0.70	0.31	0.59	-0.12	0.30	0.32	-0.36	-0.34	0.33	-0.16	1.00									
Se	-0.14	0.28	0.08	0.19	0.27	-0.21	-0.31	0.19	0.03	-0.15	-0.05	-0.12	0.36	0.51	0.23	-0.07	0.31	-0.20	0.08	0.37	0.00	-0.11	-0.04	0.46	0.50	0.61	0.72	-0.17	1.00								
Cd	-0.33	-0.34	0.02	-0.12	-0.19	-0.38	-0.26	-0.02	0.19	-0.09	0.06	0.16	0.12	0.39	-0.32	-0.20	-0.08	-0.05	-0.08	-0.44	0.61	0.00	-0.01	0.23	-0.02	-0.14	-0.23	-0.34	-0.16	1.00							
EC	0.73	0.14	-0.03	-0.06	-0.04	0.40	0.70	-0.18	-0.18	0.19	0.26	0.10	-0.12	-0.39	0.42	0.61	-0.17	0.21	0.26	0.55	-0.26	0.14	0.10	-0.27	-0.24	0.20	-0.11	0.69	-0.05	-0.48	1.00						
NH4	0.75	0.00	-0.27	-0.37	-0.36	0.81	0.76	-0.31	-0.30	0.08	0.31	0.17	-0.22	-0.43	0.15	0.61	-0.36	0.55	0.18	0.25	0.15	0.01	0.32	-0.34	-0.46	0.23	-0.42	0.75	-0.32	-0.07	0.45	1.00					
SO4	0.42	0.33	-0.03	-0.17	-0.13	0.54	0.40	0.10	-0.17	-0.03	0.09	-0.03	-0.16	-0.35	-0.25	0.30	-0.25	0.28	0.16	0.04	-0.10	-0.02	0.13	-0.30	-0.36	0.13	-0.30	0.40	-0.16	-0.21	0.09	0.39	1.00				
NO3	0.90	0.17	-0.20	-0.31	-0.29	0.81	0.94	-0.25	-0.31	0.15	0.38	0.18	-0.33	-0.56	0.24	0.75	-0.35	0.60	0.24	0.40	0.05	0.17	0.35	-0.50	-0.54	0.27	-0.40	0.91	-0.31	-0.26	0.64	0.89	0.49	1.00			

Табела 20. Статистичка евалуација – база на податоци Волково

	Units	N	Mean	SD	Minimum	Maximum	C.V.	95 th %	5 th %
PM2,5	µg/m <sup>3</sup>	60	35.75	23.58	7.68	111.32	0.66	85.95	8.44
Na	ng/m <sup>3</sup>	60	11.850	10.514	5.520	69.663	0.887	28.925	6.014
Mg		60	27.313	38.932	1.572	209.577	1.425	83.094	2.074
Al		60	87.142	160.246	5.551	852.899	1.839	373.833	8.827
Si		60	234.196	374.017	14.907	2020.539	1.597	893.828	31.750
S		60	135.604	64.495	44.479	326.596	0.476	251.375	57.235
K		60	248.286	207.786	41.684	805.869	0.837	651.803	50.721
Ca		60	558.882	466.797	37.427	2491.168	0.835	1322.528	73.966
Ti		60	11.453	17.388	0.373	90.163	1.518	41.690	2.147
Cr		60	1.797	1.383	0.025	3.542	0.769	3.380	0.075
Mn		60	4.099	2.840	0.226	11.042	0.693	9.589	0.601
Fe		60	232.934	238.458	20.873	1249.912	1.024	640.749	56.628
Co		60	2.074	1.836	0.003	3.914	0.886	3.734	0.005
Ni		60	1.150	1.428	0.025	3.965	1.242	3.773	0.025
Cu		60	5.775	3.928	0.277	16.804	0.680	12.279	0.879
Zn		60	41.886	40.886	2.012	195.966	0.976	120.943	6.554
As		60	3.510	2.290	0.201	12.577	0.652	10.615	1.449
Sc		60	3.629	0.033	3.619	3.808	0.009	3.640	3.621
V		60	1.467	0.707	0.466	3.170	0.482	2.473	0.494
Rb		60	0.753	1.212	0.008	4.654	1.610	4.652	0.066
Sb		60	1.516	0.494	0.395	2.843	0.326	2.352	0.861
Ba		60	2.767	2.126	0.402	12.550	0.768	6.510	1.657
Ce		60	1.391	1.116	0.015	2.512	0.802	2.398	0.045
Sm		60	2.359	2.431	0.000	5.104	1.030	4.869	0.002
W		60	1.509	1.813	0.003	3.993	1.202	3.802	0.008
Pb		60	8.347	5.584	0.679	21.984	0.669	20.528	2.182
Th		60	1.390	1.694	0.001	3.703	1.219	3.532	0.004
Cl		60	80.976	74.898	1.711	383.752	0.925	219.995	3.421
Se		60	2.554	1.376	0.025	3.835	0.539	3.665	0.221
Cd		60	3.981	0.701	2.790	7.949	0.176	4.951	3.796
EC		60	6749.37	3387.65	1358.00	13353.00	0.502	12243.65	1807.20
NH <sub>4</sub>		60	901.82	691.88	54.50	3105.31	0.767	2004.10	108.08
SO <sub>4</sub>		60	6090.39	9272.05	118.07	44220.47	1.522	22084.52	551.12
NO <sub>3</sub>		60	1702.52	2144.83	18.17	9225.13	1.260	6292.32	25.43

Табела. 20- а. Матрица на корелација- база на податоци Волково

	PM2.5	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sc	V	Rb	Sb	Ba	Ce	Sm	W	Pb	Th	Cl	Se	Cd	EC	NH4	SO4	NO3		
PM2.5	1.00																																			
Na	0.06	1.00																																		
Mg	0.02	0.31	1.00																																	
Al	0.05	0.29	0.97	1.00																																
Si	0.05	0.30	0.98	1.00	1.00																															
S	0.19	-0.14	0.08	0.15	0.13	1.00																														
K	0.54	-0.02	0.10	0.12	0.10	0.39	1.00																													
Ca	0.04	0.30	0.93	0.88	0.91	0.03	-0.01	1.00																												
Ti	0.04	0.28	0.96	1.00	0.99	0.15	0.13	0.88	1.00																											
Cr	-0.17	-0.19	-0.04	-0.02	-0.04	-0.02	0.00	-0.14	-0.04	1.00																										
Mn	0.03	0.09	0.60	0.48	0.50	-0.17	0.03	0.54	0.48	-0.13	1.00																									
Fe	0.15	0.29	0.97	0.98	0.98	0.17	0.24	0.90	0.98	-0.09	0.54	1.00																								
Co	0.20	-0.08	-0.49	-0.42	-0.46	0.30	0.51	-0.63	-0.41	0.09	-0.49	-0.41	1.00																							
Ni	-0.10	-0.24	-0.17	-0.16	-0.18	-0.25	0.01	-0.29	-0.18	0.34	-0.02	-0.22	0.24	1.00																						
Cu	0.20	0.01	0.16	0.01	0.05	-0.27	0.12	0.23	0.01	-0.15	0.50	0.11	-0.32	-0.08	1.00																					
Zn	0.17	-0.10	0.01	-0.12	-0.11	-0.02	0.24	-0.05	-0.13	-0.09	0.62	-0.03	0.02	0.09	0.53	1.00																				
As	0.26	0.11	-0.09	-0.06	-0.04	-0.30	-0.16	0.06	-0.07	-0.19	0.00	-0.06	-0.33	-0.07	0.25	-0.07	1.00																			
Sc	0.29	-0.09	-0.10	-0.07	-0.09	0.33	0.35	-0.18	-0.09	0.05	0.08	-0.05	0.16	0.08	0.06	0.25	-0.02	1.00																		
V	0.10	0.10	0.49	0.52	0.52	0.07	-0.03	0.48	0.51	-0.19	0.28	0.51	-0.29	-0.27	-0.03	-0.01	-0.06	-0.12	1.00																	
Rb	-0.11	0.09	-0.10	-0.10	-0.10	0.08	-0.23	-0.12	-0.12	0.32	-0.18	-0.17	0.01	0.23	0.00	-0.07	-0.06	-0.07	-0.23	1.00																
Sb	0.01	0.10	0.38	0.41	0.42	0.06	0.01	0.44	0.43	-0.19	0.06	0.39	-0.33	-0.23	-0.14	-0.29	-0.03	0.04	0.26	-0.12	1.00															
Ba	0.37	0.10	0.60	0.60	0.60	0.12	0.27	0.60	0.57	-0.07	0.33	0.64	-0.21	-0.15	0.11	-0.05	-0.06	-0.07	0.48	-0.13	0.20	1.00														
Ce	0.05	-0.22	-0.05	-0.03	-0.03	-0.02	-0.05	-0.08	-0.07	0.07	0.06	-0.06	-0.06	0.18	0.09	0.13	0.11	0.18	0.09	0.05	-0.23	0.18	1.00													
Sm	0.28	0.07	-0.16	-0.10	-0.14	0.42	0.57	-0.28	-0.09	0.19	-0.19	-0.04	0.67	0.11	-0.25	0.11	-0.21	0.20	-0.14	0.10	-0.20	-0.03	-0.11	1.00												
W	0.31	-0.03	-0.26	-0.25	-0.28	0.36	0.54	-0.31	-0.23	-0.06	-0.34	-0.16	0.63	-0.05	-0.17	0.10	-0.14	0.05	-0.11	-0.08	-0.23	-0.05	-0.17	0.60	1.00											
Pb	0.07	-0.05	0.12	-0.06	-0.03	-0.17	0.20	0.09	-0.05	-0.21	0.62	0.05	-0.20	-0.09	0.72	0.72	-0.03	0.05	0.01	-0.13	-0.12	0.02	-0.01	-0.09	-0.05	1.00										
Th	0.02	-0.24	-0.35	-0.29	-0.32	0.15	0.19	-0.44	-0.28	0.31	-0.34	-0.32	0.64	0.32	-0.29	0.01	-0.24	0.24	-0.21	0.15	-0.24	-0.29	-0.18	0.54	0.42	-0.25	1.00									
Cl	0.44	0.21	-0.12	-0.17	-0.17	0.11	0.73	-0.13	-0.17	-0.17	0.16	-0.05	0.32	-0.07	0.45	0.50	0.10	0.29	-0.19	-0.09	-0.11	0.01	-0.09	0.38	0.35	0.51	0.08	1.00								
Se	-0.10	0.11	0.12	0.19	0.16	0.23	0.10	0.05	0.19	-0.11	0.03	0.16	0.09	-0.05	-0.45	-0.14	-0.27	0.19	0.04	-0.16	0.22	0.01	-0.13	0.22	-0.03	-0.21	0.05	-0.05	1.00							
Cd	-0.17	-0.13	-0.14	-0.07	-0.08	0.21	-0.16	-0.12	-0.07	-0.26	-0.15	-0.10	-0.04	-0.17	-0.29	-0.17	-0.17	-0.17	0.01	0.05	-0.03	0.20	-0.09	0.04	-0.18	-0.15	-0.21	-0.20	0.27	1.00						
EC	0.34	-0.07	-0.26	-0.34	-0.34	0.10	0.64	-0.30	-0.32	-0.13	0.03	-0.19	0.47	0.02	0.36	0.50	-0.06	0.19	-0.24	-0.16	-0.36	-0.09	0.02	0.46	0.59	0.52	0.20	0.67	-0.17	-0.20	1.00					
NH4	0.28	-0.28	-0.33	-0.25	-0.29	0.75	0.56	-0.41	-0.25	0.01	-0.34	-0.20	0.55	-0.13	-0.33	0.06	-0.29	0.42	-0.18	-0.03	-0.03	-0.15	0.02	0.59	0.50	-0.04	0.30	0.34	0.27	0.20	0.36	1.00				
SO4	0.05	-0.11	-0.05	-0.08	-0.07	0.13	0.04	0.05	-0.09	0.11	-0.05	-0.03	-0.07	0.04	0.17	0.00	0.26	-0.03	-0.15	0.01	-0.22	-0.09	0.04	0.00	0.03	0.06	-0.10	0.12	-0.25	-0.10	0.17	0.10	1.00			
NO3	0.48	-0.15	-0.20	-0.16	-0.19	0.47	0.88	-0.28	-0.15	-0.02	-0.16	-0.05	0.60	-0.02	0.00	0.19	-0.15	0.34	-0.23	-0.15	-0.09	0.01	-0.09	0.63	0.60	0.19	0.26	0.70	0.15	-0.04	0.66	0.79	0.14	1.00		

Табела 21. Статистичка евалуација – база на податоци Гази Баба

	Units	N	Mean	SD	Minimum	Maximum	C.V.	95 th %	5 th %
PM2,5	µg/m <sup>3</sup>	56	46.62	34.20	8.40	153.04	0.73	133.80	10.26
Na	ng/m <sup>3</sup>	56	8.595	3.019	2.912	25.120	0.351	12.878	5.668
Mg		56	28.602	21.962	1.295	95.146	0.768	68.966	2.365
Al		56	73.413	70.783	2.887	411.714	0.964	153.147	12.493
Si		56	210.290	171.615	4.418	934.139	0.816	440.956	47.060
S		56	165.580	84.889	0.179	449.869	0.513	302.120	48.576
K		56	251.958	251.082	14.987	1100.182	0.997	713.964	35.231
Ca		56	681.435	523.854	31.029	2019.113	0.769	1552.094	109.818
Ti		56	10.541	8.301	1.653	41.013	0.788	23.608	2.390
Cr		56	0.801	0.775	0.050	4.175	0.967	2.301	0.125
Mn		56	4.602	2.684	0.297	14.691	0.583	9.204	1.415
Fe		56	301.624	236.445	21.339	947.605	0.784	716.579	64.996
Co		56	0.032	0.024	0.003	0.092	0.757	0.088	0.008
Ni		56	0.421	0.666	0.025	4.954	1.581	0.932	0.095
Cu		56	7.469	5.568	0.230	26.356	0.745	15.737	0.922
Zn		56	54.129	44.025	0.482	171.593	0.813	154.005	8.423
As		56	1.172	2.581	0.369	11.013	2.202	8.928	0.373
Sc		56	1.606	0.004	1.584	1.609	0.003	1.609	1.600
V		56	1.731	0.781	0.441	3.497	0.451	3.150	0.505
Rb		56	0.382	0.297	0.010	1.114	0.779	0.883	0.048
Sb		56	1.539	0.567	0.340	3.094	0.368	2.333	0.711
Ba		56	2.942	1.998	0.152	10.009	0.679	7.521	1.773
Ce		56	0.127	0.040	0.020	0.231	0.315	0.162	0.037
Sm		56	0.007	0.006	0.003	0.022	0.821	0.018	0.003
W		56	0.048	0.050	0.003	0.200	1.047	0.157	0.014
Pb		56	9.498	5.071	0.406	24.502	0.534	18.459	3.320
Th		56	0.032	0.040	0.000	0.128	1.227	0.115	0.004
Cl		56	103.098	107.570	0.206	504.459	1.043	269.953	0.240
Se		56	0.698	0.517	0.101	2.337	0.741	1.946	0.163
Cd		56	4.653	2.860	1.560	23.197	0.615	6.020	1.789
EC		56	11936.95	9469.74	1132.00	37116.00	0.79	29327.25	1848.25
NH <sub>4</sub>		56	1253.30	969.80	54.44	3596.66	0.77	3505.14	99.33
SO <sub>4</sub>		56	5989.32	9411.57	725.48	44254.22	1.57	22069.70	1345.33
NO <sub>3</sub>	56	2739.71	3772.28	25.05	16163.60	1.38	9022.94	25.30	



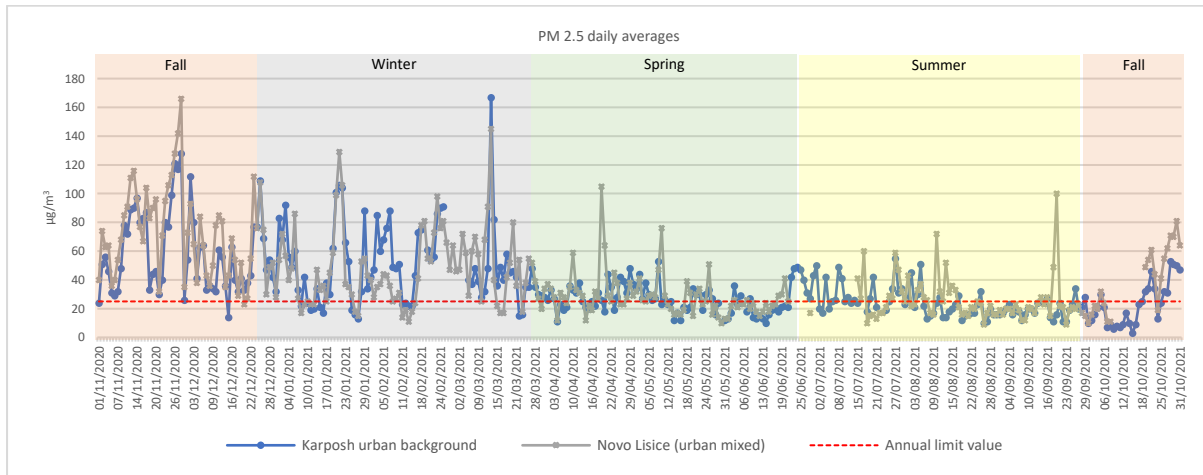
Табела. 21- а . Матрица на корелација- база на податоци Гази Баба

	PM2.5	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sc	V	Rb	Sb	Ba	Ce	Sm	W	Pb	Th	Cl	Se	Cd	EC	NH4	SO4	NO3			
PM2.5	1.00																																				
Na	-0.01	1.00																																			
Mg	0.68	0.14	1.00																																		
Al	0.61	0.04	0.90	1.00																																	
Si	0.64	0.09	0.95	0.99	1.00																																
S	0.60	-0.10	0.53	0.47	0.51	1.00																															
K	0.78	0.11	0.64	0.47	0.54	0.73	1.00																														
Ca	0.64	0.10	0.84	0.62	0.73	0.62	0.75	1.00																													
Ti	0.69	0.03	0.93	0.95	0.97	0.53	0.59	0.76	1.00																												
Cr	0.68	0.14	0.63	0.50	0.55	0.45	0.70	0.67	0.57	1.00																											
Mn	0.34	0.41	0.43	0.27	0.32	0.36	0.53	0.33	0.29	0.33	1.00																										
Fe	0.80	0.13	0.87	0.75	0.81	0.68	0.86	0.82	0.83	0.76	0.50	1.00																									
Co	-0.45	0.57	-0.31	-0.35	-0.34	-0.58	-0.42	-0.37	-0.38	-0.21	0.12	-0.33	1.00																								
Ni	0.25	0.24	0.13	0.04	0.07	0.02	0.38	0.14	0.08	0.43	0.36	0.32	0.20	1.00																							
Cu	0.33	0.51	0.35	0.20	0.25	0.12	0.52	0.31	0.25	0.49	0.58	0.43	0.67	1.00																							
Zn	0.14	0.30	0.16	0.01	0.04	0.16	0.38	0.13	0.03	0.20	0.75	0.31	0.14	0.31	0.49	1.00																					
As	-0.27	0.29	-0.35	-0.24	-0.24	-0.30	-0.25	-0.25	-0.23	-0.18	-0.11	-0.23	0.45	0.09	0.14	-0.22	1.00																				
Sc	0.33	-0.02	0.25	0.19	0.22	0.43	0.35	0.35	0.22	0.19	0.06	0.25	-0.57	-0.16	-0.21	0.01	-0.28	1.00																			
V	0.14	0.11	0.42	0.35	0.41	0.13	0.25	0.47	0.36	0.18	0.12	0.30	-0.15	-0.13	-0.01	0.00	-0.13	0.39	1.00																		
Rb	0.24	0.61	0.22	0.04	0.10	0.02	0.43	0.23	0.11	0.40	0.48	0.41	0.57	0.56	0.88	0.40	0.23	-0.27	-0.03	1.00																	
Sb	0.19	-0.17	0.33	0.20	0.26	0.25	0.24	0.50	0.29	0.17	-0.04	0.28	-0.32	-0.05	-0.06	0.01	-0.24	0.14	0.27	-0.13	1.00																
Ba	0.50	0.18	0.50	0.32	0.38	0.43	0.60	0.55	0.38	0.72	0.42	0.58	-0.06	0.40	0.46	0.19	-0.19	0.21	0.13	0.48	0.08	1.00															
Ce	-0.16	0.02	-0.06	-0.04	-0.05	-0.03	-0.06	-0.04	-0.07	-0.03	0.10	-0.01	0.01	0.06	0.03	0.02	0.17	0.12	0.16	-0.06	-0.01	0.14	1.00														
Sm	-0.54	0.41	-0.48	-0.47	-0.49	-0.56	-0.52	-0.56	-0.54	-0.32	0.00	-0.49	0.80	0.18	0.22	0.06	0.39	-0.47	-0.35	0.34	-0.45	-0.13	-0.01	1.00													
W	-0.46	0.42	-0.35	-0.36	-0.36	-0.58	-0.40	-0.40	-0.38	-0.22	0.07	-0.33	0.89	0.21	0.42	0.12	0.52	-0.44	-0.12	0.55	-0.28	-0.10	0.08	0.70	1.00												
Pb	0.39	0.43	0.38	0.13	0.20	0.30	0.65	0.36	0.19	0.40	0.76	0.55	0.19	0.45	0.79	0.73	-0.17	0.05	0.09	0.70	0.03	0.44	-0.04	0.03	0.16	1.00											
Th	-0.40	0.52	-0.30	-0.35	-0.33	-0.53	-0.28	-0.34	-0.37	-0.19	0.18	-0.24	0.92	0.33	0.55	0.19	0.53	-0.55	-0.18	0.68	-0.31	-0.05	0.02	0.75	0.93	0.30	1.00										
Cl	0.63	0.31	0.53	0.29	0.38	0.53	0.89	0.67	0.42	0.63	0.52	0.77	-0.09	0.52	0.74	0.42	-0.11	0.21	0.19	0.69	0.17	0.65	0.00	-0.25	-0.10	0.77	0.04	1.00									
Se	-0.16	0.35	-0.15	-0.22	-0.20	-0.39	-0.13	-0.16	-0.18	0.04	0.04	-0.07	0.70	0.21	0.49	0.19	0.27	-0.41	-0.08	0.64	-0.08	0.03	-0.07	0.45	0.76	0.30	0.75	0.15	1.00								
Cd	-0.02	-0.21	-0.18	-0.18	-0.20	-0.22	-0.10	-0.18	-0.17	-0.06	-0.11	-0.14	-0.01	-0.04	-0.10	-0.09	-0.04	-0.09	-0.11	-0.08	0.01	0.07	0.11	-0.06	-0.02	-0.15	-0.03	-0.09	-0.03	1.00							
EC	0.67	0.20	0.57	0.33	0.42	0.57	0.89	0.72	0.49	0.61	0.39	0.78	-0.21	0.33	0.56	0.26	-0.18	0.24	0.25	0.60	0.22	0.60	-0.06	-0.37	-0.21	0.62	-0.09	0.92	0.08	-0.07	1.00						
NH4	0.63	-0.16	0.31	0.23	0.27	0.83	0.76	0.45	0.33	0.46	0.24	0.56	-0.56	0.17	0.16	0.17	-0.30	0.43	0.06	0.09	0.15	0.43	-0.11	-0.55	-0.56	0.34	-0.48	0.61	-0.28	-0.07	0.64	1.00					
SO4	0.08	-0.14	0.22	0.36	0.30	0.15	-0.01	0.00	0.29	0.06	-0.09	0.11	-0.19	-0.15	-0.11	-0.22	-0.15	0.16	0.04	0.23	0.15	-0.04	-0.16	-0.05	-0.14	-0.14	-0.24	-0.13	-0.16	-0.15	-0.09	0.06	1.00				
NO3	0.74	0.06	0.48	0.33	0.40	0.69	0.93	0.63	0.46	0.69	0.42	0.74	-0.38	0.40	0.46	0.32	-0.22	0.32	0.17	0.41	0.18	0.59	-0.11	-0.48	-0.38	0.58	-0.26	0.84	-0.06	-0.08	0.83	0.87	-0.05	1.00			

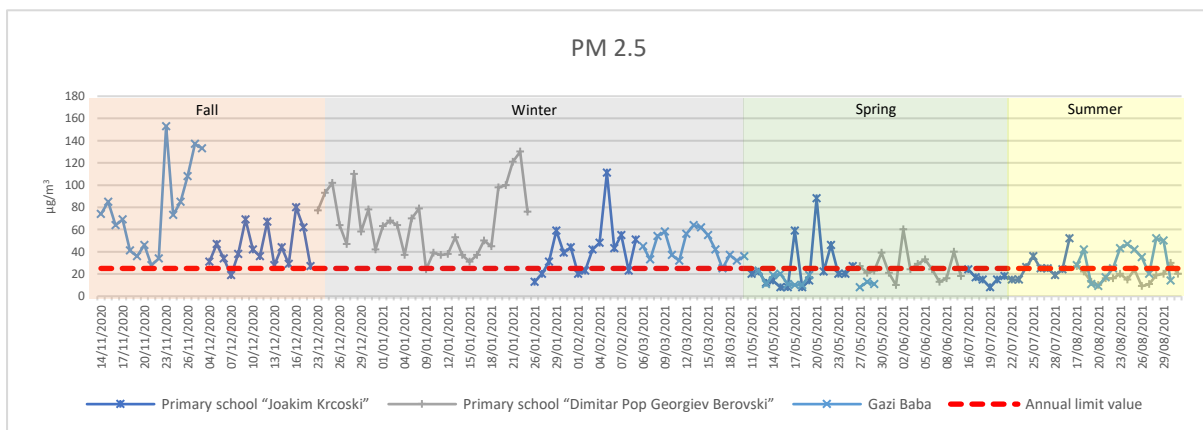


#### 4.3.2. Резултати и дискусија

Како што е прикажано погоре, собраните податоци покажуваат дека дневните просечни концентрации на PM<sub>2,5</sub> измерени на сите мониторинг локации во градското подрачје на Скопје, покажуваат значителна сезонска и просторна варијабилност, надминувајќи ги сите целни вредности на Европската Унија за заштита на здравјето на луѓето.



Слика 25. Масени концентрации на честичките 2.5 – постојани локации за мониторинг



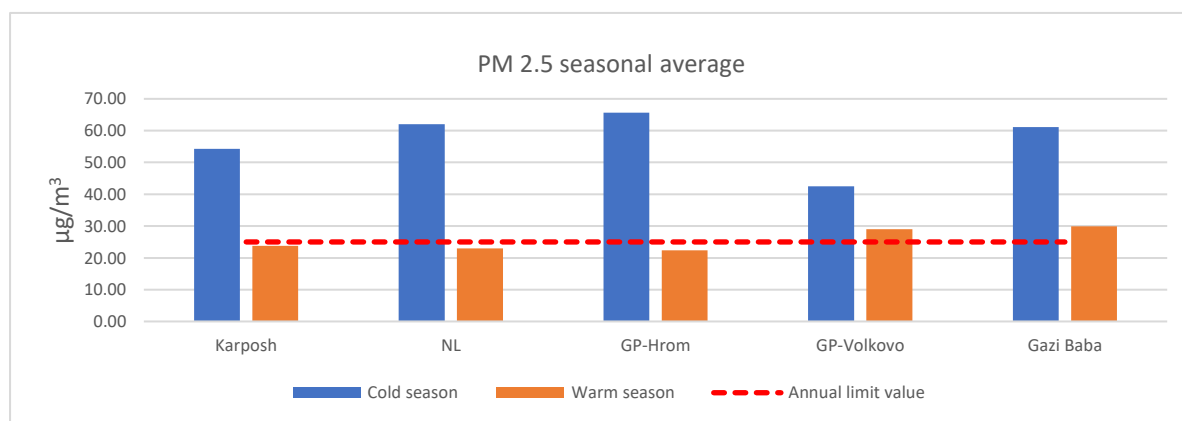
Слика 26. Масени концентрации на честичките 2.5– индикативни (краткорочни) локации за мониторинг  
Највисоки концентрации се измерени во Гази Баба ( $46,62 \pm 34,20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), потоа Ново Лисиче ( $45,68 \pm 28,85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), Ѓорче Петров – Хром ( $43,98 \pm 30,26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), Карпош ( $36,41 \pm 36,40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), и Ѓорче Петров – Волково ( $35,75 \pm 23,58 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Концентрациите на масата на честички (PM<sub>2,5</sub>) измерени во Скопје беа меѓу највисоките пријавени во Европа (PM<sub>2,5</sub> просечни годишни концентрации забележани во Европа се пријавени во дијапазон од 3 до 35  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) [26].

Процентот на денови што ги надминуваат годишните гранични вредности за PM<sub>2,5</sub> ( $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) е 62,30% за Ново Лисиче (195 од 313 валидни дневни вредности) и 58,97% за локацијата во Карпош (194 од 329 валидни дневни вредности), со забележани значително повисоки концентрации во текот на студените месеци.

Табела 22. Статистичка евалуација на масените концентрации на суспендираните честичките PM 2,5 во градското подрачје на Скопје

	Единица	Карпош	Ново Лисиче	ЃП-Хром	ЃП- Волково	Гази Баба
Mean	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	36.40	45.68	43.98	35.75	46.62
SD	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	24.18	28.85	30.26	23.58	34.20
Minimum	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	3.30	10.51	8.81	7.68	8.40
Maximum	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	167.35	165.61	129.87	111.32	153.04
N		331	255	60	60	56
C.V.		0.66	0.63	0.69	0.66	0.73
95 th %	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	87.818	104.84	102.29	85.95	133.80
5 th %	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	11.69	16.03	10.67	8.43	10.26

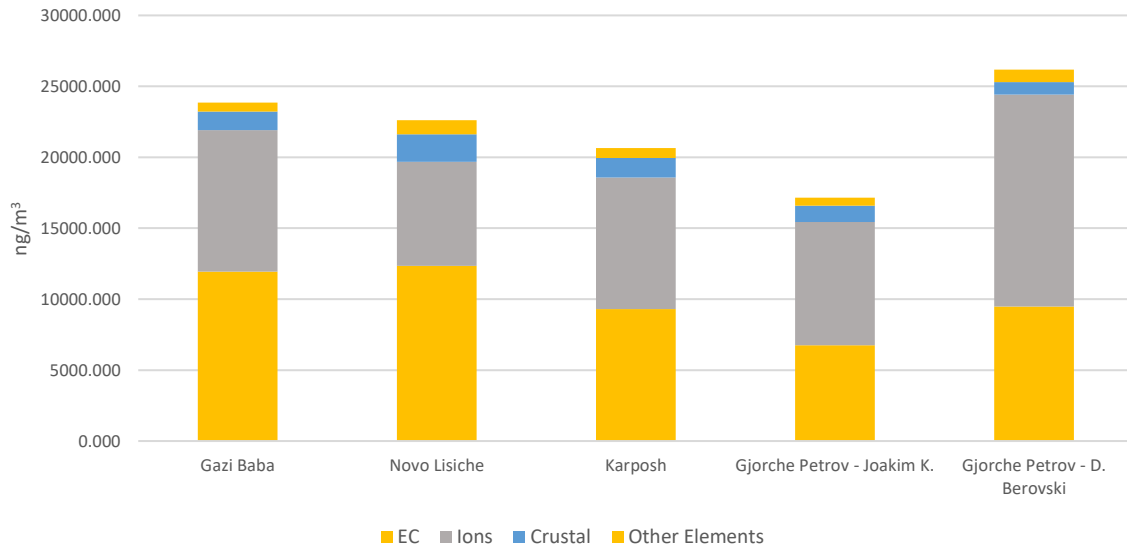
Просечните концентрации на PM 2,5 регистрирани на локацијата во Карпош за време на студената сезона (ноември, декември, јануари февруари и март) беа  $54,26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , а само  $24,79 \mu\text{g}/\text{m}^3$  во текот на топлата сезона (мај, јуни, јули, август и септември ). Слични варијации беа пронајдени за сите мониторинг локации во градското подрачје на Скопје, а како што е прикажано на графиконот подолу.



Слика 27. Сезонски варијации на масените концентрации на суспендираните честички PM 2.5 во скопското градско подрачје

Хемискиот состав на суспендираните честички PM<sub>2,5</sub> се разликува низ Европа и во просек, Централна Европа има повеќе јаглеродни материи во PM<sub>2,5</sub>, северозападна Европа има повеќе нитрати, а јужна Европа има повеќе минерална прашина во сите фракции [26].

Поради фактот што поголемиот дел од концентрациите на загадувачи во Скопската котлина потекнуваат од локални емисии и се влошени од локалната топографија, заедно со стабилните атмосферски услови во текот на зимата, ова урбано подрачје вообичаено покажува исклучително хомогено поле на загадување, и просторно и според компонентите [27].



Слика 28. Главни компоненти и елементарни групи во аеросолите од скопското градско подрачје

Сличниот состав на главните компоненти и елементарните групи потврдуваат дека слични извори влијаат на сите рецептори низ урбаното подрачје.

Придонесот на почвената (минерална) прашина забележан во Скопје е сличен на вредностите пронајдени во другите делови на Европа [26] и започнува од 4,9% во Ново Лисиче, 4,8% во Карпош, 4,46% во ГП-Волково и нешто пониско 3,2% во ГП-Хром и 3,18% во Гази Баба. Елементите како Mg, Al, Si, Ca, Ti и Fe, кои обично се користат како трагачи за прашина од почвата, се добро поврзани, што укажува на заеднички извор за овие елементи и обезбедува јасна идентификација на овој извор во последователната факторска анализа.

Придонесот на морската сол е занемарлив, како што би се очекувало за типично континентална локација, а помалите количества би можеле да се припишат повеќе на суспензијата на сол за одмрзнување, отколку на транспортот.

Придонесите на сулфатите и нитратите се во долниот опсег на вредности забележани низ Европа и беа пронајдени слични вредности со вредностите забележани во Јужна Европа [26]. Иако ова може да се припише на неколку фактори, мора да се забележат релативно ниски просечни концентрации на нивните гасни претходници како што се сулфурните и азотни оксиди. Просечниот придонес на сулфатот во вкупната маса на честичките е 12,42% во ГП-Волково, 12,26 отсто во ГП-Хром, 11,51 отсто во Гази Баба, 10,17 отсто во Карпош и 9,5 отсто во Ново Лисиче, додека просечниот придонес на нитратите достигнува 4,85 отсто во ГП-Хром, 4,4% во Карпош, 4,29% во Гази Баба, 4,15% во ГП-Волково и 3,7% во Ново Лисиче.

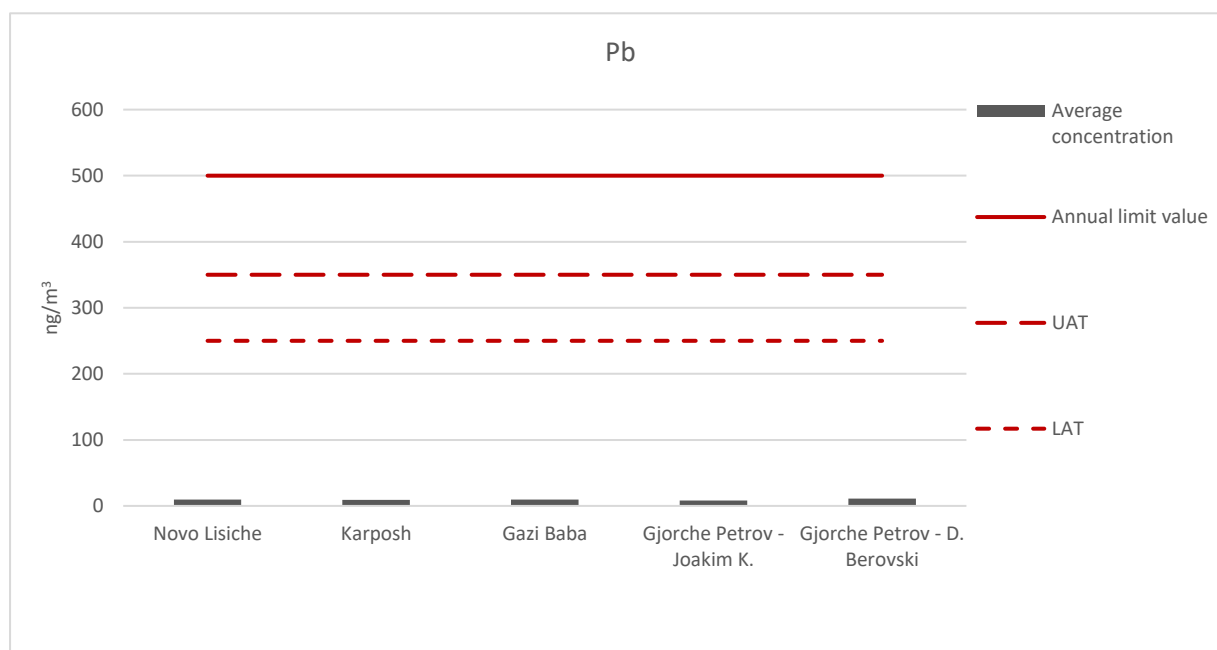
Сепак, придонесите на елементарниот јаглерод (EC) пронајдени во урбаното подрачје на Скопје се повисоки од европските просеци и спаѓаат во опсегот на оние пронајдени во Централна Европа, што веројатно ја одразува мешавината на локални извори, каде што согорувањето на дрвото беше идентификувано како еден од најзначајните извор на емисија на честички [8, 9] за сите рецептори, како и локацијата изложена на сообраќај во Ново Лисиче.

Табела 23. Главен придонес на честичките PM 2,5 во урбаните средини (%) [26]

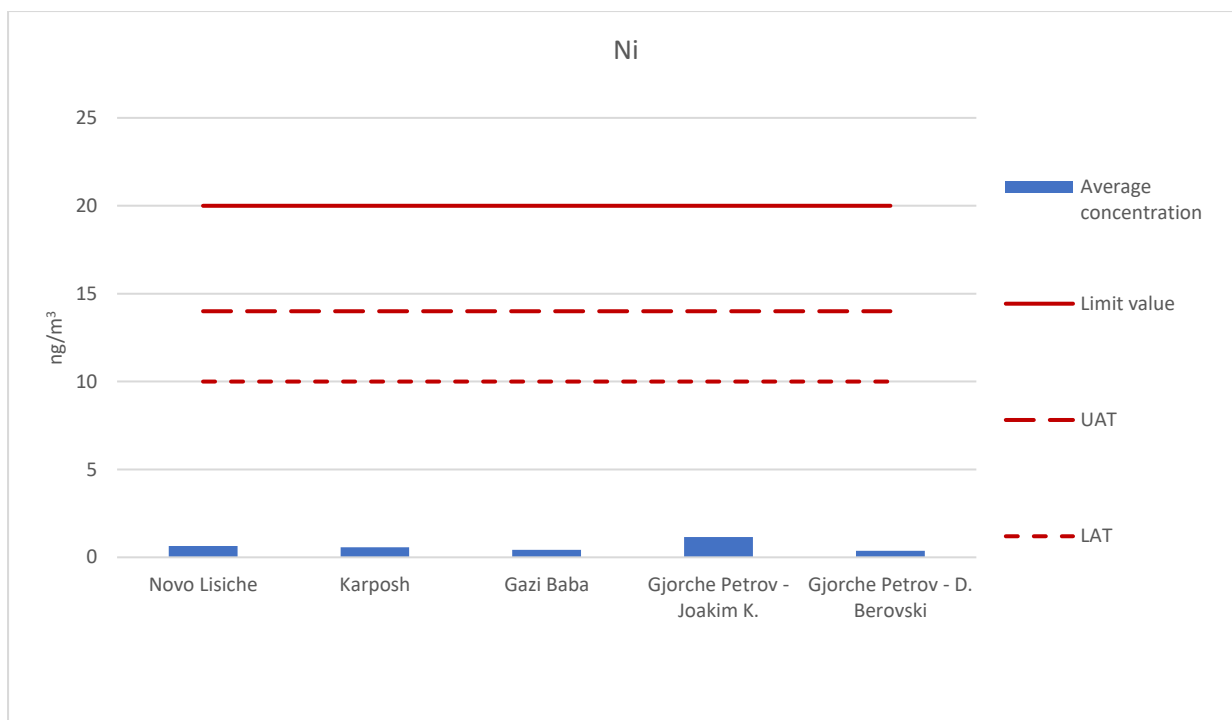
%	Северно-западна Европа	Јужна Европа	Централна Европа	Градско подрачје на Скопје
Почвена (минерална) прашина	5	11	5	4,2
Патна сол /Морска сол	4	6	1	0,2
SO <sub>4</sub>	21	15	19	12
NO <sub>3</sub>	16	7	13	4,3
EC	7	8	14	23,2

Придонесот на EC во вкупната маса на честички се движи од 33,7% во Ново Лисиче (локација изложена на сообраќај, како и емисии од индустрија и греење на резиденцијални објекти), 25,6% во Гази Баба, 21,6% во ЃП-Хром, 18,8% во ЃП – Волково и 16,5% во урбаната позадина на локацијата Карпош. Се покажа дека елементарниот јаглерод е во корелација со K, Cl, Rb, амониум и нитратни јони, елементи кои главно се поврзани со емисиите од согорување на биомаса. Сите тие елементи добро се поврзуваат и со вкупната маса на честички, што покажува дека согорувањето на биомасата е значаен придонесувач во вкупната маса на оваа фракција честички.

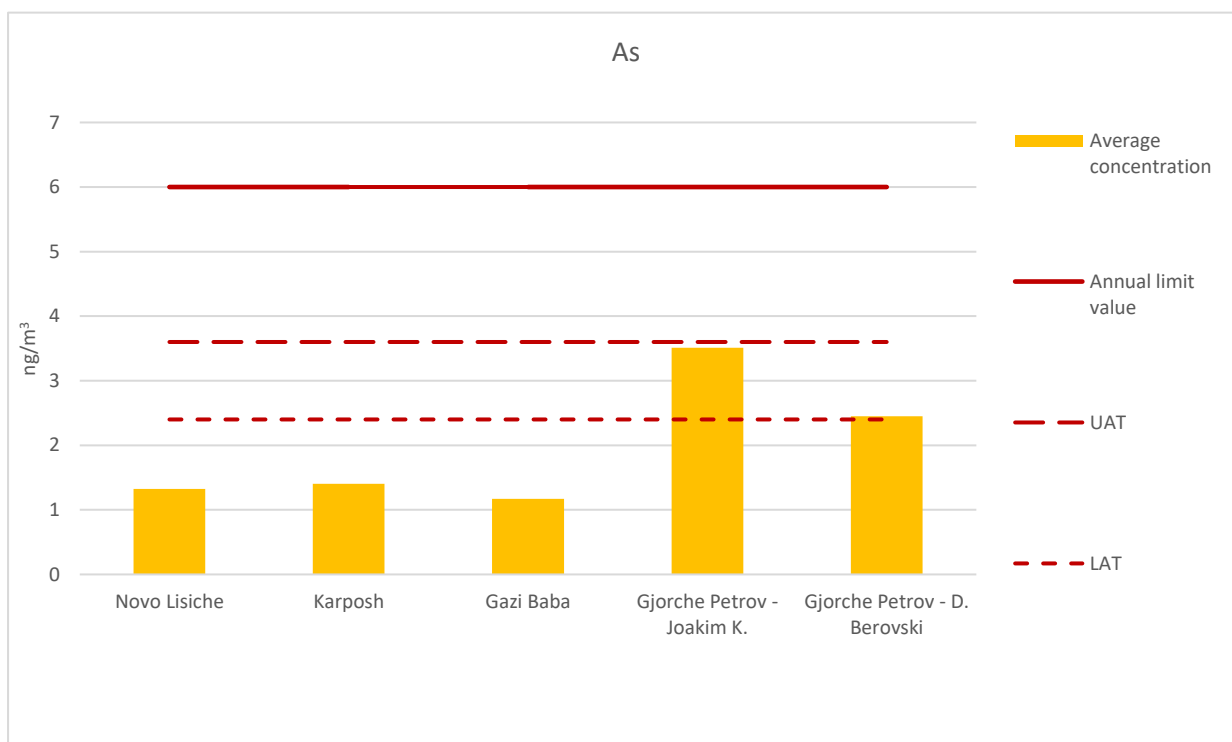
Според резултатите од проценката на регулираните метали, вклучително олово, арсен и никел, беше утврдено дека концентрациите се во рамките на годишната граница, горниот праг на проценка и вредностите на долниот праг на проценка како што е наведено во Директивите 2008/51/ЕС и 2004/ 71/ЕЗ. Сепак, концентрациите на As пронајдени на две локации (Волково и Ѓорче Петров) беа на или над пониската цел за проценка. Кадмиумот беше исклучен од евалуацијата бидејќи повеќе од 80 проценти од отчитувањата беа блиску или под границата на детекција на методот.



Слика 29. Годишна концентрација на олово (Pb) во честички (PM2,5) во скопското градско подрачје

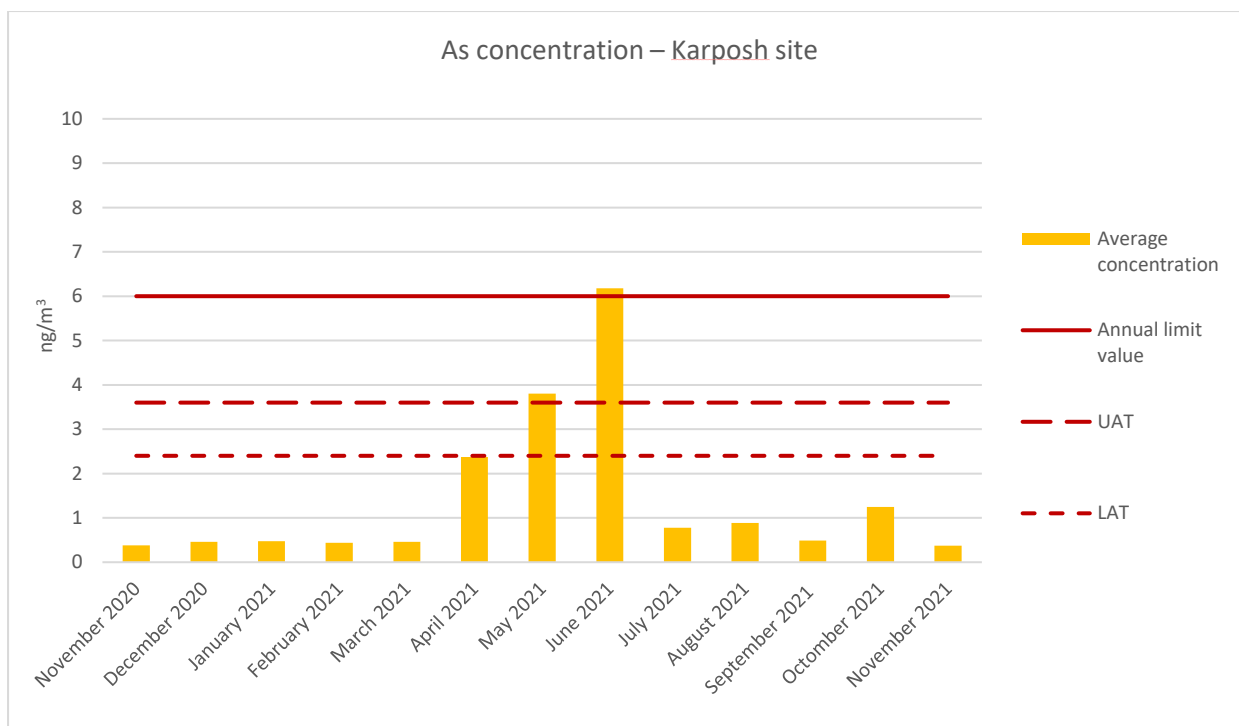


Слика 30. Годишна концентрација на никел (Ni) во скопското градско подрачје

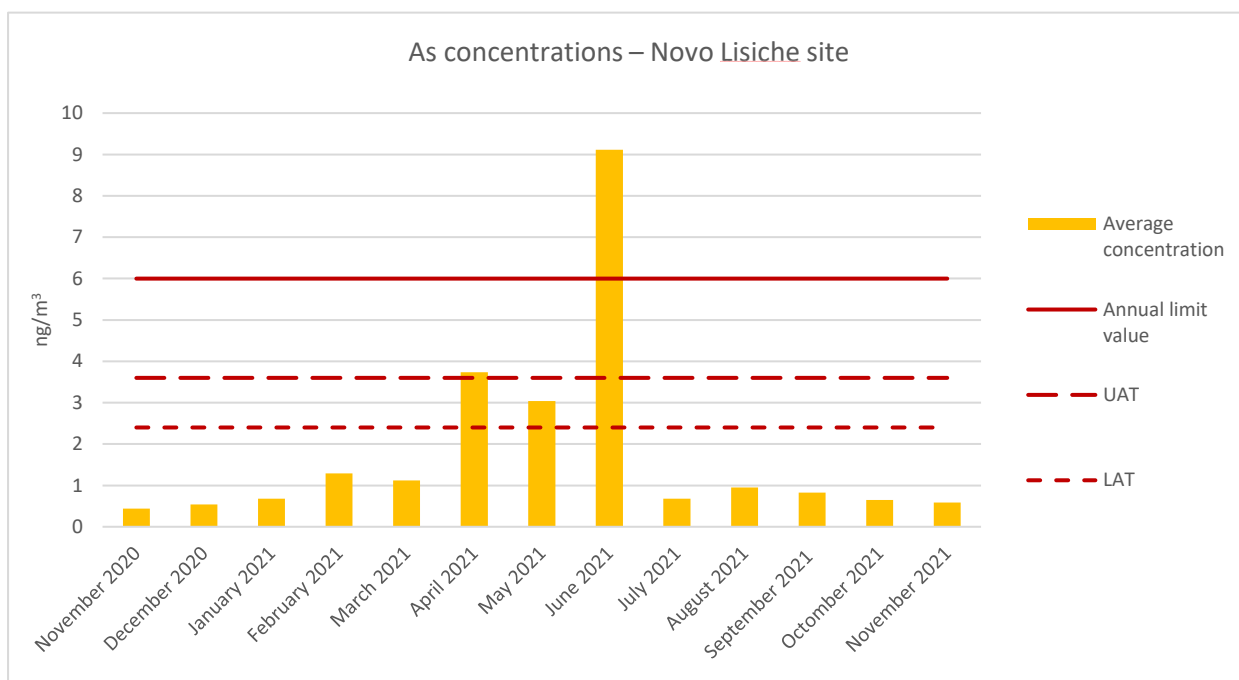


Слика 31. Годишна концентрација на арсен (As) во скопското градско подрачје

Според дополнителната анализа на временската дистрибуција на концентрациите на арсен за локациите со доволна покриеност со податоци (Карпош и Ново Лисиче), највисоките просечни концентрации на арсен на локациите се чини дека се јавуваат исклучиво во пролетните и раните летни месеци, што укажува на влијанието на еден извор со значителен придонес и во пролетните и во раните летни месеци.

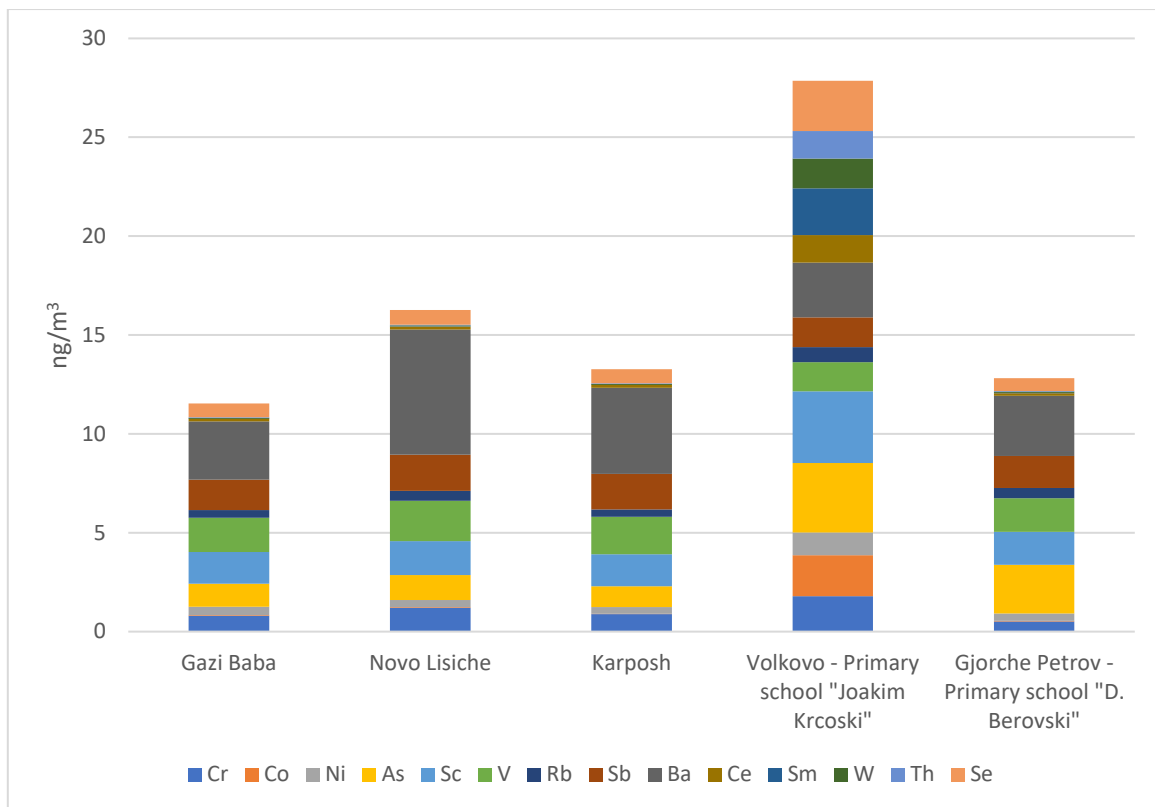


Слика 32. Просечни месечни концентрации на арсен на локацијата за опсервација во Карпош



Слика 33. Просечни месечни концентрации на арсен на локацијата за опсервација во Ново Лисиче

Понатамошната истрага за концентрациите на метали откри повисоки нивоа на специфичен сет на метали (Cr, Co, Ni, As, Sc, Ce, Sm, W и Th) на локацијата Волково во споредба со други локации, што покажува дека овој рецептор е под влијание од конкретен извор, специфичен за зоната. Зголемените концентрации на метали обично се поврзани со антропогени извори, но потребна е дополнителна истрага за да се направи правилна идентификација.



Слика 34. Просечни годишни концентрации на метали во градското подрачје на Скопје

## 5. Моделирање со Positive Matrix Factorization (PMF)

Податоците од мониторингот на животната средина се повеќе се обработуваат со помош на математички модели, кои овозможуваат управување со различни збирки на податоци со повеќе набљудувања. Достапни се различни техники за моделирање во зависност од видот на познатите информации (влезни податоци) и видот на посакуваните резултати што би се добиле (излезни податоци).

Распределбата на извори (SA) е практика на добивање информации за изворите на загадување и количината на загадување што секој извор ја придонесува во вкупното ниво на загадување на амбиенталниот воздух. Инвентарите на емисии, моделите ориентирани кон изворот и моделите ориентирани кон рецепторите се трите начини, кои може да се искористат за исполнување на оваа задача.

Последните години е забележан пораст на важноста на моделите ориентирани кон рецепторите (исто така познати како рецепторски модели - RMs), кои се користат за да се извлечат информации од збирките на податоци кои содржат голем број карактеристики (хемиски или физички квалитети) поврзани со измерени примероци. На пример, тие може да се користат за да се процени придонесот на контаминација и извори на загадувачи во различни типови на примероци, почнувајќи од информациите обезбедени од примероците (кои се снимаат на местото на мониторинг) и напредувајќи до точката на ефект или рецептор.

Моделите на рецептори се познати и како мултиваријантни методи бидејќи се користат за анализа на збир на податоци што содржат голем број нумерички вредности како целина. Рецепторските модели, поточно, се математички методологии за мерење на придонесот на изворите во примероците врз основа на нивниот состав или отпечатоците. За да се одделат

влијанијата, составот или спецификацијата се идентификуваат со помош на аналитички методи специфични за медиумите и потребни се клучни видови или комбинации на видови. Специфично, збирот на податоци може да се смета за податочна матрица  $X$  со  $i$  по  $j$  димензии, во која  $i$  се примероците и  $j$  се хемиските видови измерени со  $u$  несигурност.

Целта на моделите на рецептори е да се определи рамнотежата на хемиската маса (СМВ) во равенката 1, помеѓу измерените концентрации на видовите и профилите на изворите, каде што  $p$  е бројот на фактори,  $f$  е профилот на елементот во секој извор,  $g$  е масата на секој фактор во секој примерок, а  $e_{ij}$  е „преостанатото“ за секој елемент/примерок.

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

За да се најде одговорот, потребна е база на податоци што содржи огромно количество податоци што се состојат од хемиски елементи (како концентрации на елементи) добиени од голем број набљудувања (примероци). Колку е поголема матрицата на податоци, толку е поголема веројатноста моделот да открие посебни фактори кои можат да се користат како извори. Бројот на потребни примероци може да варира во зависност од претходното познавање на изворите и избраната методологија на рецепторните модели (на пр. СМВ наспроти PMF).

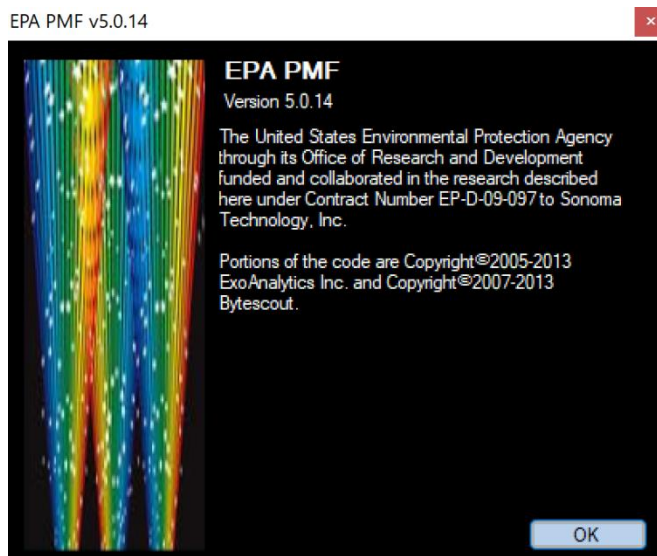
Ако бројот и природата (профилите на составот/отпечатоците) на изворите во областа на проучување се познати, тогаш единствениот непознат член од равенката (1) е масовниот придонес на секој извор за секој примерок. За да се реши рамнотежата на хемиската маса и да се извлечат информации за типот, бројот и придонесот на изворите, почнувајќи од набљудувањата (т.е. збир на податоци за концентрациите на елементите) на местото на рецепторот, развиени се различни методи за анализа на фактори (мултиваријантни методи). Вообичаените методи за факторска анализа кои се користат, вклучуваат: Анализа на главни компоненти (PCA), Unmix, Target Transformation Factor Analysis (TTFA), Positive Matrix Factorization (PMF) и Multilinear Engine (ME).

Д-р Пенти Паатеро (Оддел за физика, Универзитет во Хелсинки) ја создал Positive Matrix Factorization (PMF) во средината на 1990-тите за да воспостави нов метод за анализа на повеќеваријантни податоци што се однесува на неколку недостатоци на PCA.

PMF користи проценки на грешки за да ги мери вредностите на податоците и наметнува ограничувања на негативноста во пресметковниот процес на фактори. Алгоритмот постигнува усреднети најмали квадрати кои се вклопуваат со цел да се минимизира  $Q$ , функција од остатоците измерени со неизвесностите на концентрациите на видовите во податочната матрица. Моделот на факторот PMF може да се напише како  $X = G \cdot F + E$ , каде што  $X$  е позната  $n \cdot m$  матрица на  $m$  измерените хемиски видови во  $n$  примероци.  $G$  е  $n \cdot p$  матрица на придонесот на факторот (изворот) во секој примерок (временска серија).  $F$  е  $p \cdot m$  матрица на факторски состави (факторски профили).  $G$  и  $F$  се факторски матрици што треба да се одредат, а  $E$  се дефинира како резидуална матрица, односно разликата помеѓу измерената  $X$  и моделираната  $Y = G \cdot F$ . матрица

Во оваа студија, користен е бесплатниот софтвер US-EPA PMF 5.0 верзија 5.0.14 (Norris и Duvall, 2014), кој го имплементира алгоритмот ME-2 развиен од Paatero (1999).





Слика 35. Free software US-EPA PMF 5.0 version 5.0.14 – splash screen

PMF првпат била употребена во студиите за загадувањето на воздухот и распределбата на изворите [29, 35] како и истрагите за врнежите [23]. Апликациите за квалитетот на воздухот и распределбата на изворите [30, 37] добија рапидна популарност во последните години, но овој метод исто така се користи на езерските седименти [38], отпадните води [39, 40] и почвите [28]. Оваа мултиваријатна алатка се користи за анализа на различни податоци, вклучително и податоци за 24-часовен специфициран PM<sub>2,5</sub> мониторинг, растворени аеросоли, големината, таложењето, токсичните материји во воздухот, мерењата со висока временска резолуција од масени спектрометри на аеросоли (AMS) и испарливи органски соединенија (VOC).

Употребата на познатите мерни несигурности како влезни податоци овозможува индивидуално ракување со членовите на матрицата и може да се справи со недостиг на податоци или кога податоците се под граничните вредности на детекција, што е распространета карактеристика на мониторингот на животната средина. Бидејќи резултатите од PMF се квантитативни, изводливо е да се одреди составот на изворите утврдени со моделот.

Равенката 2 беше искористена за да се одреди мерната неодреденост на користениот метод за секој елемент посебно, а Равенката 3 беше искористена за да се одреди мерната неодреденост на инструментот за секој елемент посебно:

$$u = \sqrt{U_{instrument}^2 + U_{CRM}^2 + U_{sampling}^2} \quad (\%) \quad (2)$$

$$U_{instrument} = \frac{STDEV}{average} * 100 \quad (\%) \quad (3)$$

каде  $U_{instrument}$  – мерна неодреденост за користениот инструмент,  $U_{CRM}$  – мерна неодреденост на користениот сертифициран материјал,  $U_{sampling}$  – мерна неодреденост од опробувањето.

Пред обработката на податоците, беа извршени основни статистички тестови, вклучувајќи дисперзија, дистрибуција, матрици за корелација, линеарна регресија и временски трендови со цел да се испитаат односите помеѓу променливите.

## 5.1. Влезни податоци и поставување на моделот PMF

Бидејќи бројот на примероци за индикативните локации за мониторинг беше ограничен, само сетовите на податоци од Карпош и Ново Лисиче беа подложени на сеопфатна анализа на PMF.

Листите на видови за двете локации вклучуваат јони растворливи во вода  $\text{NH}_4$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{NO}_3$ , елементарен јаглерод (EC), како и следните елементи; Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sc, V, Rb, Sb, Ba, Ce, Sm, W, Pb, Th, Cl, Se и Cd.

Следејќи го протоколот на ЕУ за модели на рецептори [11], податоците прво беа третирани за да се отстранат вредностите кои потенцијално го намалуваат квалитетот на анализата. За да се потврдат податоците и да се откријат вредностите кои беа надвор од вообичаените во споредба со останатиот дел од базата на податоци, беа искористени графици на расејување и анализата на временските серии. По валидацијата на податоците, оригиналните збирки на податоци опфатија 34 видови за двете локации и 256 дневни примероци Ново Лисиче и 332 дневни примероци за Карпош.

Како што е препорачано во протоколот на ЕУ за моделите на рецептори [11], податоците под границата на детекција беа заменети со половина од вредноста на границата на детекција и мерната неодреденост беше поставена како 5/6 од лимитот на детекција. Податоците што недостасуваа беа заменети со геометриската средина на измерените концентрации и соодветните несигурности беа поставени како 4 пати повеќе од геометриската средина [43].

Видовите со висок шум беа намалени врз основа на нивниот сооднос сигнал-шум (S/N) за да се намали влијанието на лошите променливи врз анализата на PMF. Видовите со S/N помал од 0,5 се сметаа за лоши променливи и беа исклучени од анализата, а видовите со S/N помеѓу 0,5 и 1 беа дефинирани како слаби променливи и намалени со зголемување на неизвесноста како што е препорачано во упатствата за корисници на PMF. Бидејќи елементарната концентрација и мерната неодреденост за двата сета на податоци се во ист редослед на големина, истите видови за двете локации се поставени како слаби (Na, Co и As), додека пет (Ce, Sm, W, Th и Se) беа одредени како лоши. Иако со висок сооднос сигнал/шум, PM 2.5 беше поставена како вкупна (слаба) променлива со цел да се намали влијанието врз придонесот на профилите.

По дополнителна валидација и филтрирање, 23 примероци беа исклучени од податоците во Карпош и 5 од податоците во Ново Лисиче, а процентот на моделирани податоци се движеше од 93,1% за Карпош и 98,1% за Ново Лисиче.

Бидејќи секој запис се мери според неговата мерна неодреденост, проценката на мерна неодреденост е особено важна во анализата на PMF. Влезната мерна неодреденост во PMF треба да ги земе предвид сите компоненти на мерна неодреденост што придонесуваат. Аналитичката мерна неодреденост наведена во оригиналната база на податоци вклучуваше проширена аналитичка мерна неодреденост пресметана според SOP по пристапот на GUM и пресметка на сите извори на мерна неодреденост, и затоа беше додадена само 10% дополнителна мерна неодреденост во моделирањето, користејќи ја методологијата опишана од Ammato et. al [42].

Бројот на фактори беше одреден преку испитување на Q-вредностите и намалени остаточни вредности. Првата проценка на бројот на фактори p беше направена со испитување на Q вредностите на неколку ротации со зголемување на бројот на фактори од 5 на 12 и конечното решение за двете групи на податоци вклучуваше 10 фактори. За да се идентификуваат веродостојните фактори кои претставуваат повеќе од една категорија на извори или извори

поделени на повеќе фактори, беа оценети квалитетот на вклопувањето (намалени остаточни вредности) и интерпретабилноста на резултатите (во однос на хемискиот профил и временскиот тренд).

Бидејќи дозволувањето скромна негативна вредност му помага на PMF да прифати реални ротации дури и во присуство на значителен број нула вредности во специфични G фактори, долната граница на нормализираните придонеси е поставена на -0,2.

Беа извршени најмалку 100 основни моделирања во робустен режим за збирки на податоци од секоја локација со почетна вредност поставена како случајна.

The screenshot shows the EPA PMF software interface. On the left, there are configuration panels for 'Base Model Runs', 'Error Estimation', 'Base Model Bootstrap Method', and 'Base Model BS-DISP Method'. The 'Base Model BS-DISP Method' panel shows a table of species displacement with columns for Displacement, Species, Cat, and S/N. The 'Base Model Run Summary' table on the right has the following columns: Run Number, Q (Robust), Q (True), and Converged. Run 70 is highlighted in blue.

Run Number	Q (Robust)	Q (True)	Converged
70	5041.3	5074.6	Yes
71	5115.8	5155.7	Yes
72	5118.6	5153.5	Yes
73	5075.2	5119.2	Yes
74	5135.9	5221.3	Yes
75	5120.7	5183.8	Yes
76	5112.8	5175.6	Yes
77	5045.6	5078.9	Yes
78	5041.4	5074.6	Yes
79	5045.6	5078.9	Yes
80	5188.3	5284.6	Yes
81	5041.3	5074.6	No
82	5112.9	5175.6	Yes
83	5041.5	5074.7	Yes
84	5041.5	5074.7	Yes
85	5120.8	5183.8	Yes
86	5131.5	5169.4	Yes
87	5131.5	5169.4	Yes
88	5075.2	5119.2	Yes
89	5141.0	5216.0	Yes
90	5114.8	5153.4	Yes
91	5050.7	5083.3	Yes
92	5115.0	5157.2	Yes
93	5075.3	5119.2	Yes
94	5172.7	5297.7	Yes
95	5131.5	5169.5	Yes
96	5122.6	5163.2	Yes
97	5165.7	5200.4	Yes
98	5114.5	5145.5	Yes
99	5304.4	5327.0	Yes
100	5104.9	5141.8	Yes

Слика 36. Слика PMF - Поставка за извршување на основниот модел за локацијата во Ново Лисиче

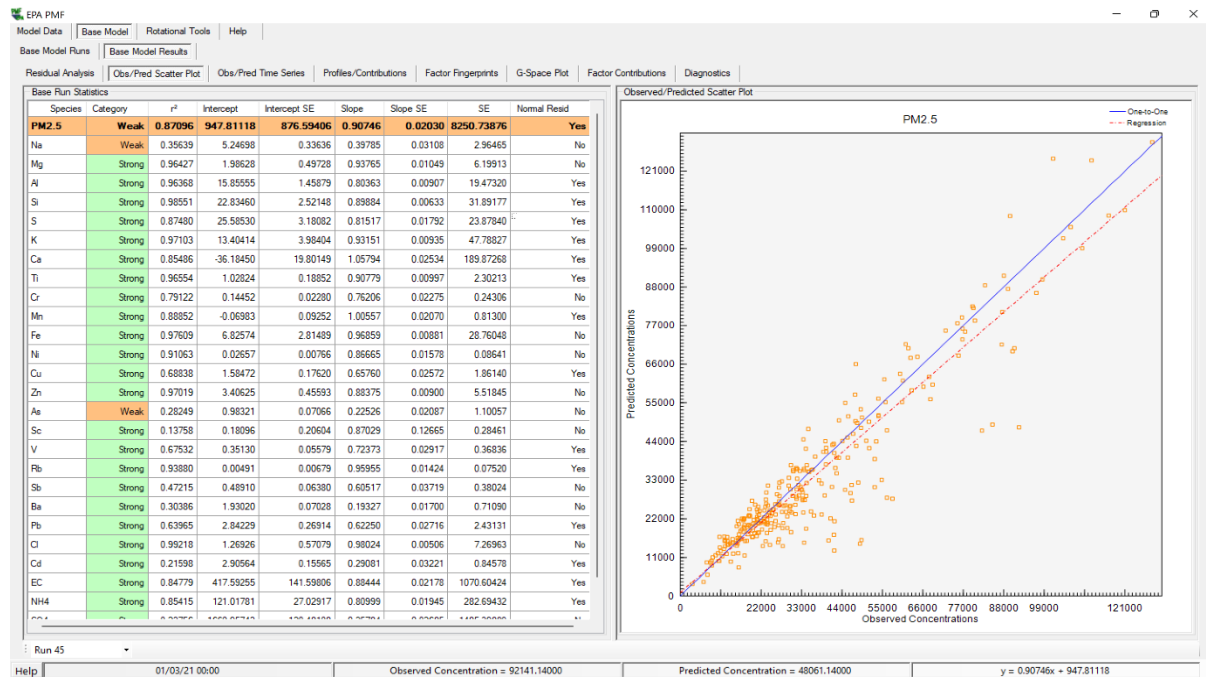
The screenshot shows the EPA PMF software interface. On the left, there are configuration panels for 'Base Model Runs', 'Error Estimation', 'Base Model Bootstrap Method', and 'Base Model BS-DISP Method'. The 'Base Model BS-DISP Method' panel shows a table of species displacement with columns for Displacement, Species, Cat, and S/N. The 'Base Model Run Summary' table on the right has the following columns: Run Number, Q (Robust), Q (True), and Converged. Run 10 is highlighted in blue.

Run Number	Q (Robust)	Q (True)	Converged
1	6315.1	6336.1	Yes
2	6256.2	6310.6	Yes
3	6291.7	6367.4	Yes
4	6369.5	6412.6	Yes
5	6255.5	6309.8	Yes
6	6256.2	6310.6	Yes
7	6369.3	6407.8	Yes
8	6476.3	6494.8	Yes
9	6369.1	6407.8	Yes
10	6244.9	6306.1	Yes
11	6256.2	6310.4	Yes
12	6369.7	6408.2	Yes
13	6315.5	6336.5	Yes
14	6293.4	6338.7	Yes
15	6256.1	6310.5	Yes
16	6371.3	6414.8	Yes
17	6293.4	6338.7	Yes
18	6484.9	6514.5	Yes
19	6347.8	6403.5	Yes
20	6256.2	6310.5	Yes
21	6255.6	6309.8	Yes
22	6485.0	6514.6	Yes
23	6256.2	6310.5	Yes
24	6326.2	6375.5	Yes
25	6261.1	6310.2	Yes
26	6277.6	6359.0	Yes
27	6315.1	6336.1	Yes
28	6462.5	6501.9	Yes
29	6313.1	6364.1	Yes
30	6293.4	6342.7	Yes
31	6298.8	6346.6	Yes
32	6255.6	6309.1	Yes

Слика 37. Слика PMF - Поставка за извршување на основниот модел за локацијата во Карпош

Постигнатото Q робустно решение беше 0,67% за податоците во Ново Лисиче и 0,9% за податоците во Карпош (слики 37 и 38).

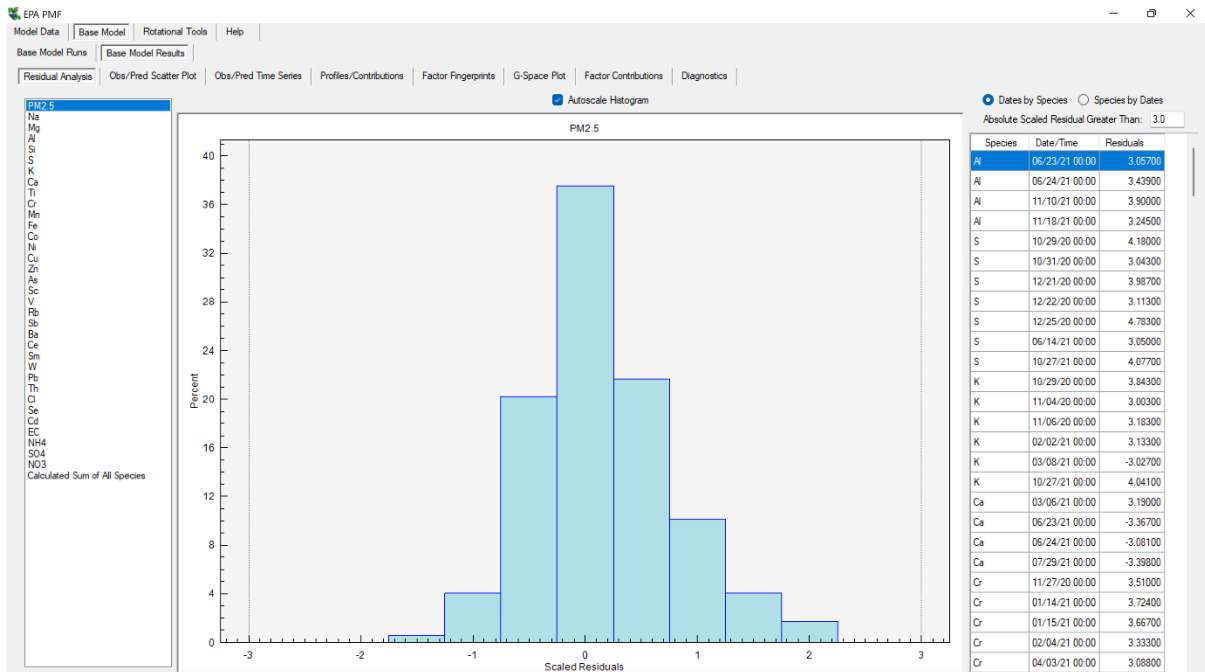
Се користеше споредба помеѓу набљудуваните (влезни податоци) вредности и предвидените (моделирани) вредности за да се утврди дали моделот добро одговара на поединечните видови. Видовите кои немаат силна корелација (коефициентот на определување  $r^2$  е  $< 0,5$ ) помеѓу набљудуваните и предвидените вредности беа евалуирани и беше донесена одлука дали тие треба да се намалат како слаби или да се исклучат од моделот. За базата на податоци на Карпош, само Sc и Cd беа измерени како слаби, додека Sc, Sb, Ba и Cd беа намалени до слаби за множеството податоци Ново Лисиче. Вредностите на коефициентот на определување ( $r^2$ ) помеѓу набљудуваните и предвидените вредности за вкупната променлива (PM 2,5) беа 0,87 за Карпош и 0,83 за Ново Лисиче.



Слика 38. Забележана наспроти предвидена концентрација на честички 2.5 за локацијата во Карпош

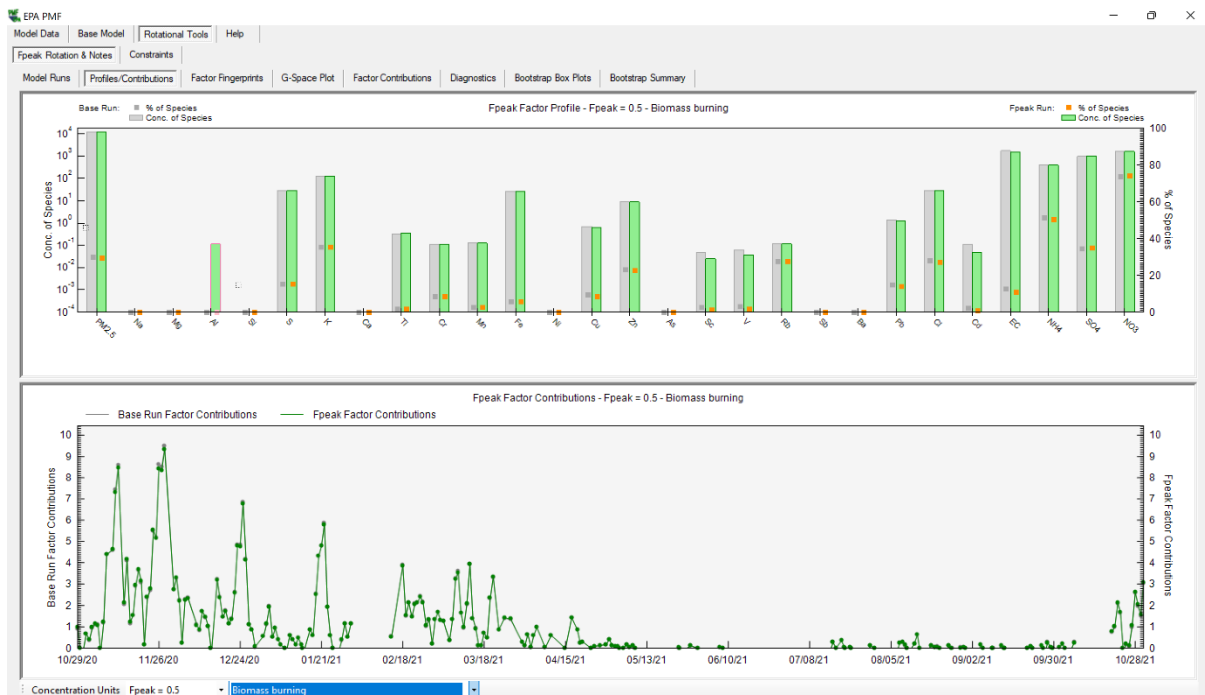
Дополнително, намалените остатоци според несигурноста беа оценети со цел да се утврди колку добро моделот одговара на секој вид. Хистограмите за избраното извршување го прикажуваат процентот на сите намалени остатоци во дадена секција (секоја секција е еднаква на 0,5). Ако видот има многу остатоци од големи размери или покажува ненормална крива, тоа може да биде показател за лошо вклопување. Видот се смета за добро моделиран ако сите остатоци се помеѓу +3 и -3 и тие се нормално распространети. Големите позитивни скалирани остатоци може да укажат дека PMF не одговара на видот или видот е присутен во редок извор.

За да се подобри физичката релевантност на компонентите во напредните PMF, може да се користат постоечки хемиски профили или придонеси за да се ограничи моделот [44]. Бидејќи анализата не вклучува единствени маркери и немаше достапни податоци од специфични (локални) извори, ограничувањата не беа применети.



Слика 39. Пропорционални остатоци за тоталната вариабла PM 2.5

Дури и кога се одредува минимум во методот на вклопување во најмали квадрати, решенијата за факторска анализа не се единствени. Постои збир на подеднакво соодветни решенија поради слободната ротација на матриците; ова е познато како ротациона двосмисленост (Упатство за корисникот PMF, US EPA 2014). Ротациската двосмисленост на PMF решенијата беше испитана со помош на алатката FPEAK за различни вредности на параметрите (во опсег од 1 до +1). Малите ротации немаа значаен ефект врз вредностите на Q, F и G матриците и намалените остатоци за двете бази на податоци.



Слика 40. PMF слика– FPEAK ротација

Факторските аналитички решенија беа анализирани со користење на методи за проценка на грешки (EE) содржани во софтверот US-EPA PMF 5.0. Методот Bootstrap (BS) беше користен за откривање и проценка на веројатни случајни грешки предизвикани од непропорционални ефекти на мал број податоци на решението. За да се обезбеди робустноста на статистиката, секоја база на податоци беше подложена на 100 BS, при што 5-тиот и 95-от перцентил служат како опсег на несигурност на BS за секој профил на фактор. Големината на блокот беше до 3, а минималната вредност на корелација до 0,6 [5].

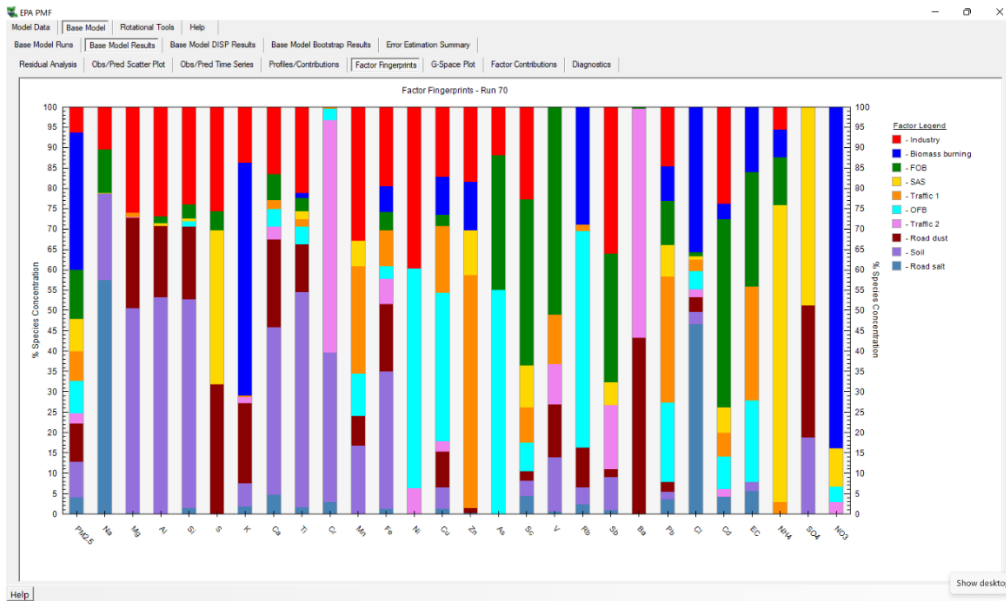
Со испитување на најширокиот опсег на вредности на профилот на изворот без зголемување на Q-вредноста, поместувањето (DISP) беше искористено за поексплицитно да се испита ротационата нејасност во решенијата. Во оваа стратегија, секој вграден елемент во профилот на факторот (само „силен“ вид) е „поместен“ од неговата вградена вредност за одредена количина наречена  $dQ_{max}$  од неговата вградена вредност. DISP се извршува за секој  $dQ_{max}$ , а горните и долните проценки на интервалот на нарушената променлива произведуваат проценка на несигурност за секој вид во секој профил на фактори. Фокусот на DISP е на тоа колку често компонентите се менуваат доволно за да ги заменат идентитетите, што укажува на лошо дефинирано решение (Упатство за корисникот PMF, US EPA 2014). Ако има повеќе од неколку замени за најмалку  $dQ_{max}$ , има или премногу фактори или значителна ротациона несигурност. Од друга страна, ако тоа не се случи или има само неколку замени, решението е статистички прифатено.

Методот на грешка при поместување на основниот модел беше искористен за да се истражи ротационата нејасност во конечните решенија на PMF. Со таа методологија е можно да се процени ефектот на мал сет на набљудувања во базата на податоци врз решението.

## 5.2. Поврзување на факторите со изворите

Како што беше споменато погоре, конечното решение за PMF за двете бази на податоци вклучуваше 10 фактори. Факторите беа припишани на нивните извори преку квантитативните и квалитативните споредби на хемискиот профил на факторот со профилите на PM пријавени од базата на податоци EC-JRC SPECIEUROPE и профилите од претходните истражувања за распределба на извори достапни во литературата. Дополнително, стандардизираното идентитетско растојание (SID) и коефициентот на Pearson, изразени како Pearson растојание ( $PD = 1 - r$ ), беа користени за пресметување на сличноста помеѓу факторите и профилите на референтните извори достапни во јавните збирки податоци: EC-JRC SPECIEUROPE и US-EPA SPECIATE (Simon et al., 2010). Целата оваа постапка беше извршена со користење на алатката Delta SA (<http://source-apportionment.jrc.ec.europa.eu/>).

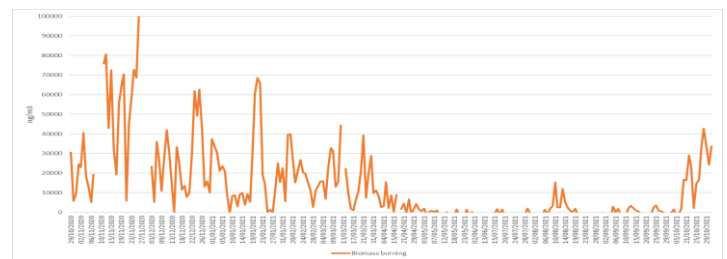
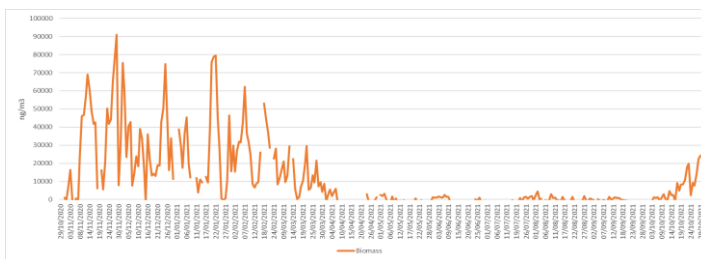
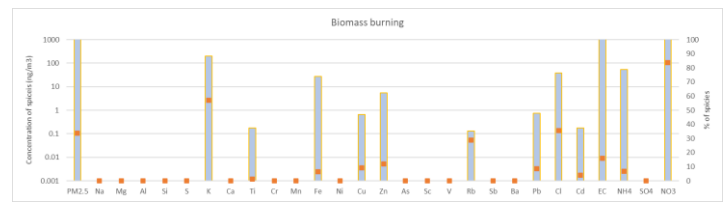
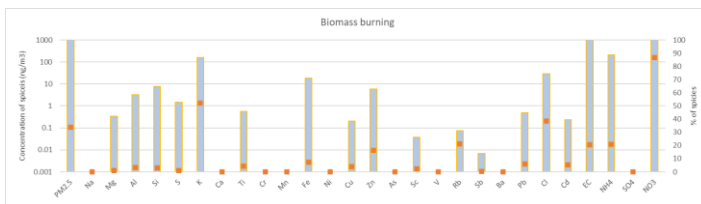
За локацијата во Карпош - урбана позадина, беа припишани 10 фактори; секундарни аеросоли, сообраќај 1, сообраќај 2, преработка на метал, индустрија 1, индустрија 2, нафта/мазут, прашина од земја/пат, согорување на отворен оган и согорување на биомаса. Слично, за Ново Лисиче – градски сообраќај, секундарни аеросоли, сообраќајот 1, сообраќајот 2, преработката на метали, индустријата, нафта/мазут, прашината од почва, прашината на патиштата, горењето на отворен оган, согорувањето на биомаса и солта за одмрзнување.



Слика 41. Фактор на отпечаток од прст за базата на податоци во Ново Лисиче

Согорувањето на биомаса ги вклучува емисиите од различни видови печки и котли за горење на дрва што се користат претежно за греење на станбени простории. Клучните видови пронајдени во овој фактор ги вклучуваат EC, K, Cl, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и Rb. K се добива од согорување на дрвен лигнин [60,61]. Иако овој елемент може да се испушта од други извори, како што е пращината од почвата [62], K се користи интензивно како неоргански маркер за согорување на биомаса во амбиенталните аеросоли и е поврзан со согорувањето на биомаса во профилите на извори во Тирана, Скопје, Атина, Белград, Бања Лука, Дебрецен, Чиснај, Загреб и Краков [5]. Cl може да се испушти од согорувањето на биомасата, како и од согорувањето на јаглен, особено за време на студениот период [63]. Овој елемент е исто така поврзан со согорувањето на биомаса во профилите на извори во Белград и Бања Лука [5].

Покрај тоа, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, исто така, значително учествуваат во факторот на согорување на биомаса. Согорувањето на биомасата е важен природен извор на NH<sub>3</sub> [65] кој брзо реагира со HNO<sub>3</sub> за да формира NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> аеросоли. Присуството на аеросоли NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> во емисиите од согорување на биомаса, исто така, беше пријавено во претходни истражувања [65,66].



а. Податоци Карпош

б. Податоци Ново Лисиче

Слика 42. Профили на факторот за согорување на биомаса



Евалуацијата на сезонската дистрибуција на овој фактор на двете локации јасно го потврдува дефинирањето на овие фактори на емисии од согорување на биомаса, кои обично се случуваат само за време на студените месеци.

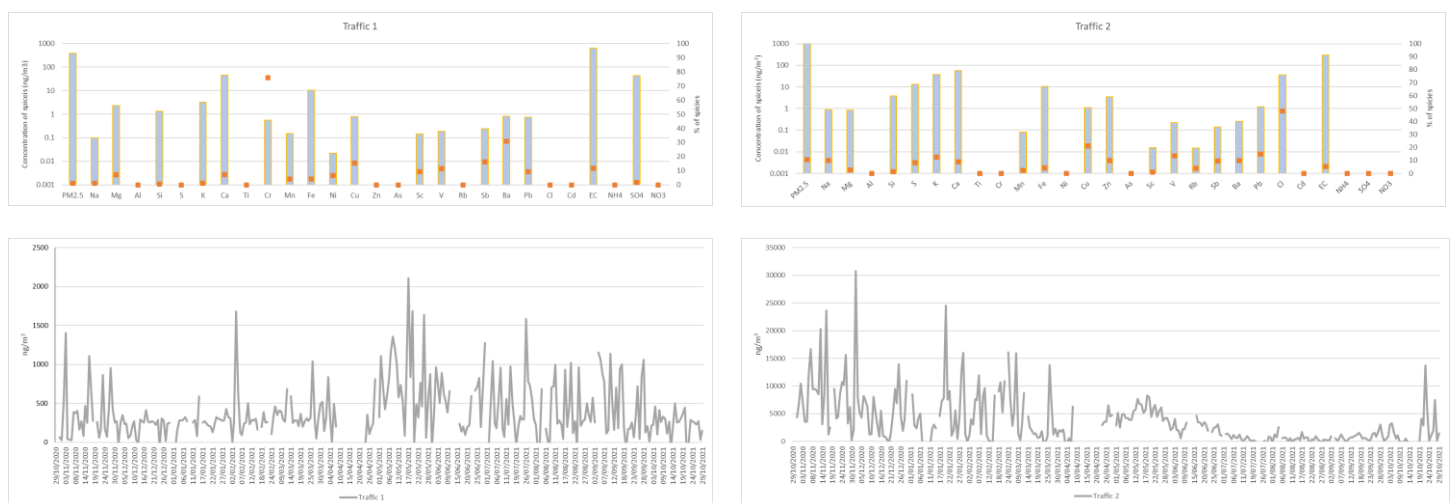
Сообраќајот вклучува честички од неколку различни извори, вклучително и издувните гасови од возилата, механички абразии на сопирачките и гумите, патната (повторна суспендирана) прашина и солењето на патиштата. Сите поврзани извори имаат свои специфични хемиски отпечатоци и може да се идентификуваат со EC, Ba, Cu, Mn, Pb и Zn, како и така наречените „земјени“ елементи, како Mg, Al, Si, Ca, Fe и Ti, или Na и Cl во случајот со зимско солење на патиштата.

Издувните гасови на возилото, вклучувајќи ги дизелот и бензинот, се состојат од висок процент на органски и елементарен јаглерод, Fe, Pb, Zn, Al, Cu и сулфат. Слични видови беа исто така поврзани со сообраќајот во профилите на извори на PMF во повеќето урбани области во Европа и Централна Азија [5].

Zn е главен додаток на маслото за подмачкување. Zn и Fe исто така може да потекнуваат од абразија на гумите, облоги на сопирачките, средства за подмачкување и корозија на делови од возилото и емисија на издувната цевка [54-37]. Бидејќи употребата на адитиви на Pb во бензинот е забранета, забележаните емисии на Pb може да се поврзат со абење (гуми/сопирачки) наместо со согорување на гориво [58]. Fe и Al веројатно се поврзани со абење на делови од возилата, како што се абење на гуми/сопирачки и абразија на патиштата, и се вообичаени видови во случај местата за земање примероци да се наоѓаат блиску до главните патишта.

Профилот на солта за одмрзнување покажува висок процент на Na и Cl (30 и 55%, соодветно) и специфична временска шема, поврзана со појава на снежни врнежи за време на студената сезона.

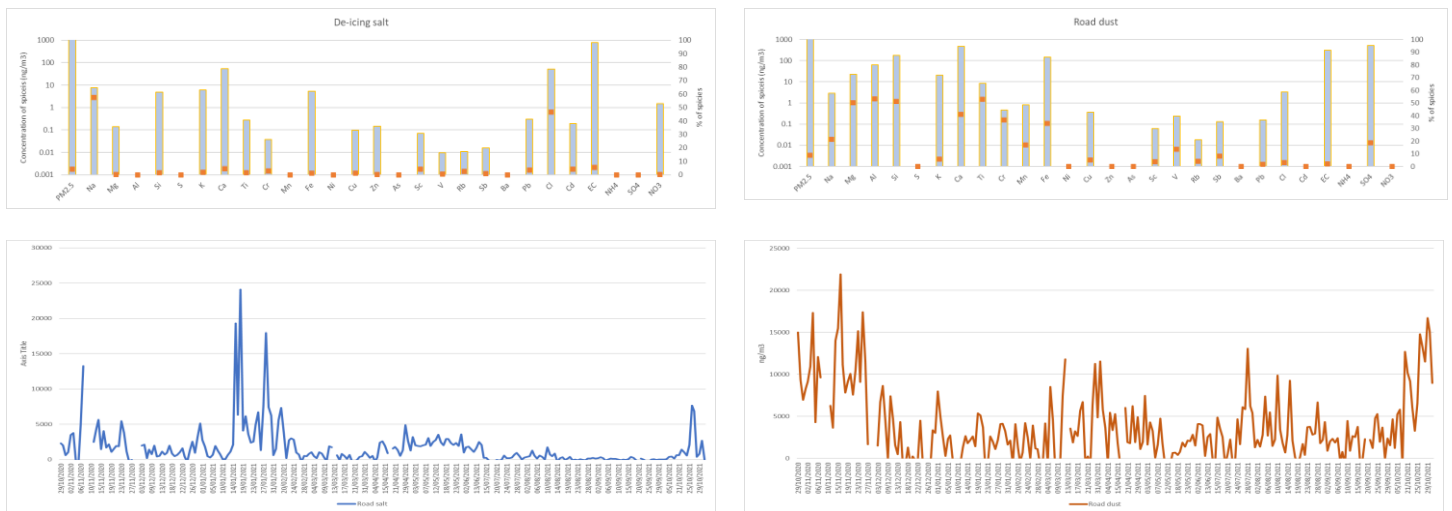
Овие резултати укажуваат на придонесот на емисиите на неколку различни фактори кои можат да се поврзат со сообраќајот. Иако елементарниот состав на емисиите на честички поврзани со сообраќајот може значително да варира поради разликите во обемот на сообраќајот и карактеристиките на возниот парк, климата и геологијата на регионот [59]. Слични елементи (Cu, Mn, Zn, Pb, Fe и EC) беа идентификувани како клучни видови во профилите на овој извор во повеќето урбани области во Европа и Централна Азија [5].



Слика 43. Фактори поврзани со сообраќајот за базата на податоци во Карпош



Слика 44. Фактори поврзани со сообраќајот за базата на податоци во Ново Лисиче

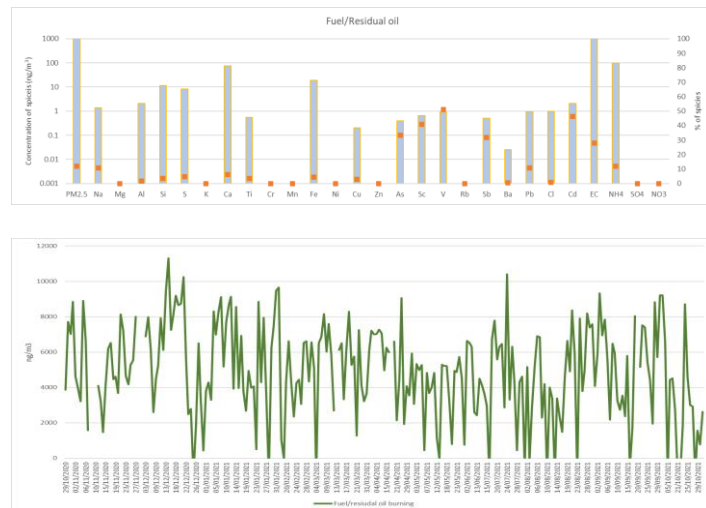
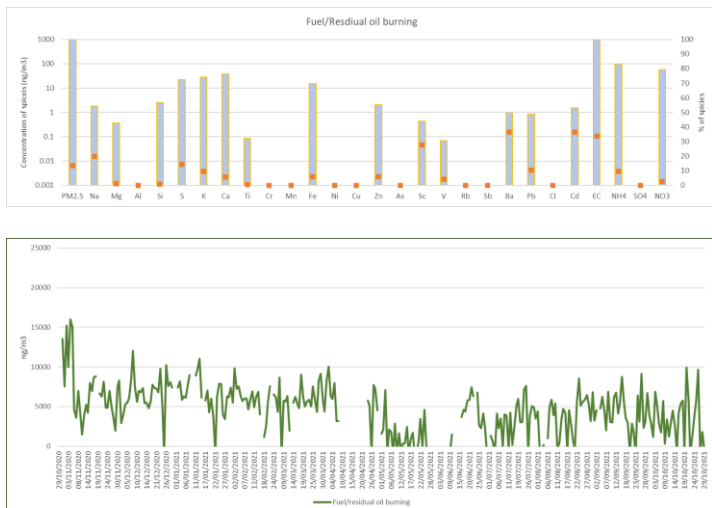


Слика 45. Сол за одмрзнување и фактор на патна прашина поврзани со сообраќајот (податоци за Ново Лисиче)

Согорувањето на нафтата и мазутот е самостоен фактор кој вклучува емисии од широк опсег на извори, од кои повеќето се системи за греење на поголеми згради (училишта, болници и други јавни институции), емисии од индустриско согорување и до одреден степен постари возила со дизел погон, главно составени од EC, V, Cd и Ni [65, 66].

Органскиот јаглерод, натриум и јони растворливи во вода, вклучувајќи нитрати и сулфати, се вообичаени клучни видови за емисиите на мазут. Присуството на V и Ni е исто така вообичаен показател. Водорастворливите јони, како и V, Fe и Ni се исто така важни видови за согорување на нафта, но зголемените количини на елементарен јаглерод, наместо органски јаглерод, се вообичаени за овој извор.

Ванадиумот, или сам или во комбинација со никел, е распространет показател во овие профили на извори во повеќето европски и централноазиски урбани области [5].



а. податоци Карпош

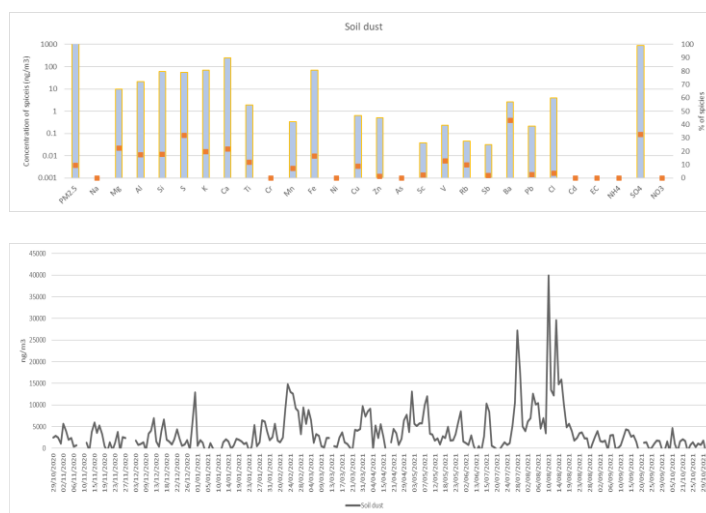
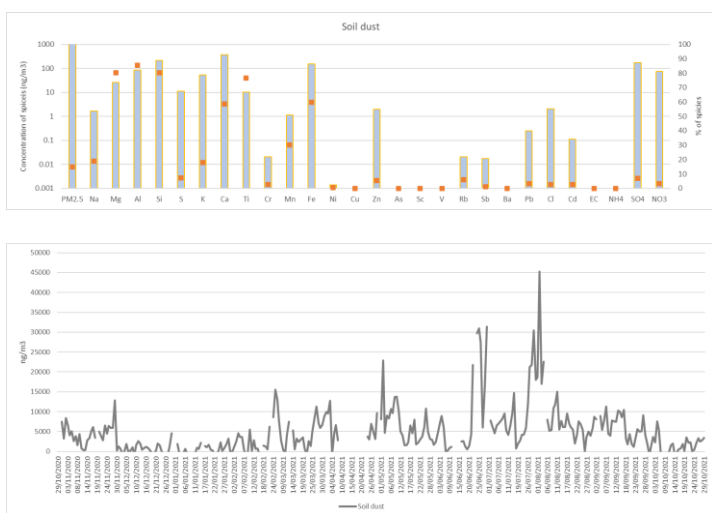
б. податоци Ново Лисиче

Слика 46. Профили на фактор на мазут и гориво

Минералната прашина обично потекнува од градежни активности/уривање, ре-суспендирање на прашина од улиците и процеси на ерозија на ветер. Овој извор најчесто се идентификува со таканаречените „земјени„ елементи како Mg, Al, Si, Ca, Fe и Ti [51]. Силициумот и калциумот се обично најзастапени елементи, а потоа следуваат Fe, Al, Mg и Ti со варијации поради локалната геологија.

Други истражувачки студии, исто така, дефинираат значителен придонес на минералната прашина во масата на PM<sub>2,5</sub>, што сугерира дека минералната прашина е важен придонесувач во вкупната маса на PM<sub>2,5</sub> особено во лето [52,53]. Слични елементи (Ca, Fe, Al, Si, Ba, Na и Ti) беа идентификувани како клучни видови во профилите на извори во повеќето урбани области во Европа и Централна Азија [5].

Силициумот и калциумот се исто така распространети видови во хемскиот профил на изворите поврзани со градежни активности. Хемскиот профил на емисиите од градежните активности вклучува ги и Si, Ca, Al и Fe, но исто така значаен придонес имаат ОС, ЕС и сулфатите.

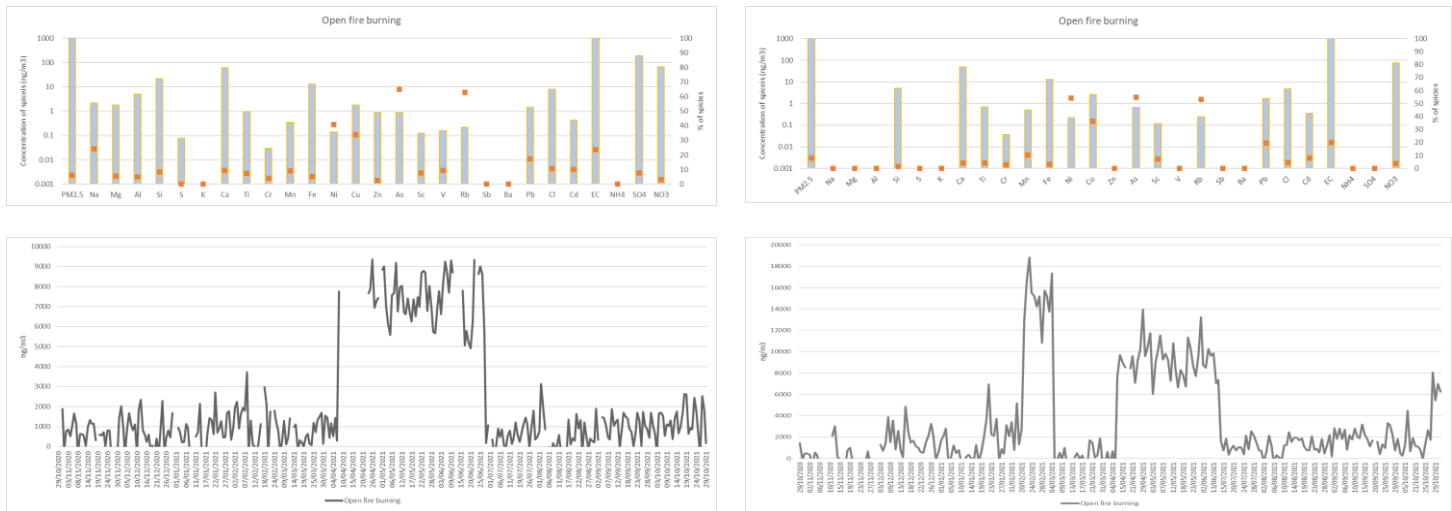


а. Податоци Карпош

б. Податоци Ново Лисиче

Слика 47. Профили на фактор на минерална прашина

Сите видови на ниско ефикасно согорување на земјоделски и градинарски отпад (како и други видови отпад), се класифицирани како горење на отворен оган. Овој фактор е идентификуван со високиот придонес на EC, As и Rb, но вклучува и некои специфични метали како Cu и Ni. Елементарниот јаглерод (EC), Br, Co, V, Ti и As исто така беа идентификувани како важни видови во анализата на профилите од согорување на земјоделски отпад на отворено, спроведена во областа Солун во Северна Грција (база на податоци SPECIEUROPE).

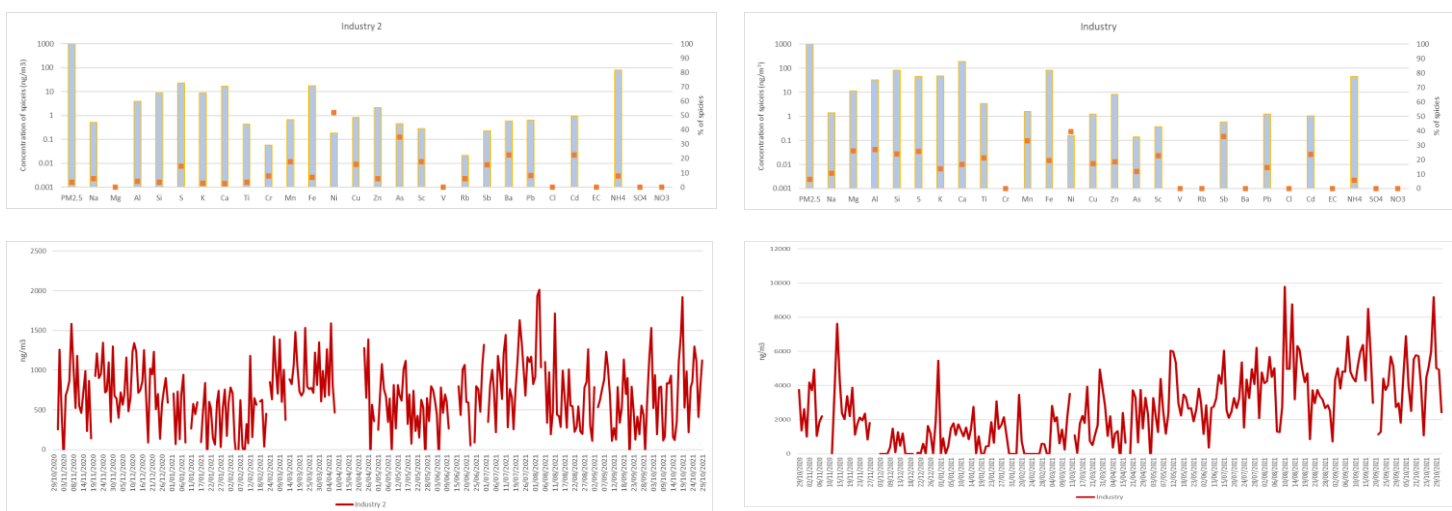


а. Податоци Карпош

б. Податоци Ново Лисиче

Слика 48. Профил на фактор на согорување на отворен оган

Индустриската емисија вклучува комплексна мешавина на стационарни и дифузни емисии, поврзани со различните процеси и операции, главно идентификувани со мешавина од неколку метални видови Mn, Fe, Pb, Zn, Cu и Cr, со постојан придонес во текот на годината. Иако тие елементи можат да се емитираат од различни извори, металите најчесто се поврзуваат со антропогени извори и затоа се користат како маркери за распределба на индустриските извори.



а. Податоци Карпош

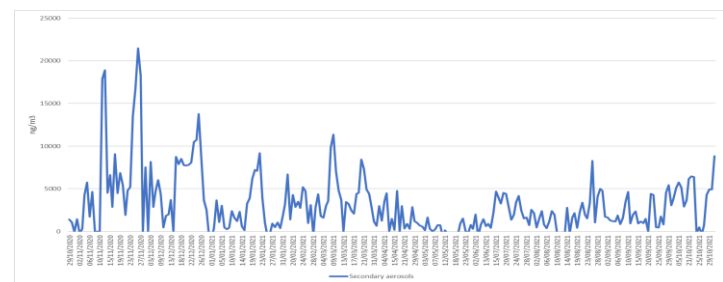
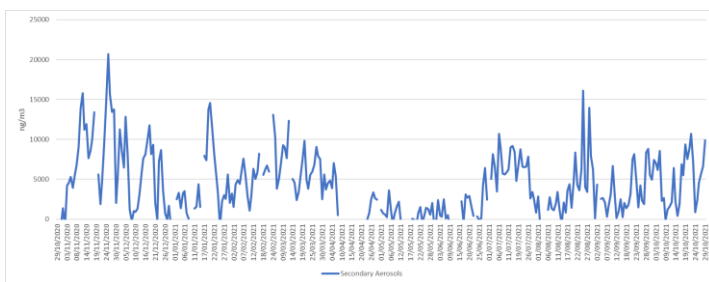
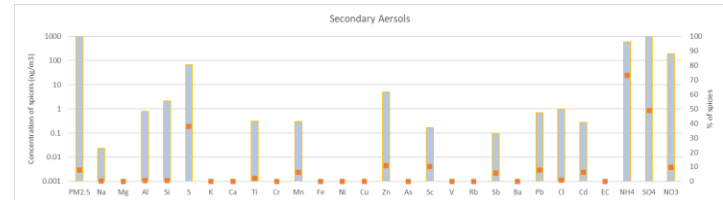
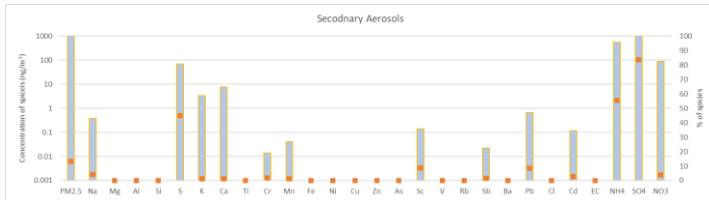
б. Податоци Ново Лисиче

Слика 49. Општ профил на фактор на индустриски емисии

Наместо да се испуштаат директно во атмосферата од еден извор, секундарните аеросоли се честички кои се генерираат во атмосферата како резултат на комплицирани хемиски и физички трансформации на различни гасови наречени претходници ил прекурсори. Секундарните

аеросоли (SA) главно се препознаваат по нивната висока содржина на сулфур (S) и водено растворливи јони (SO<sub>4</sub> и NH<sub>4</sub>).

Секундарните аеросоли придонесуваат најмногу во вкупната маса за време на најстудените и најтоплите месеци, односно во зима, кога има високи нивоа на гасовити прекурзори, како и во лето, како резултат на екстремно високите температури на воздухот, односно интензивните фото-хемиски процеси.



а. Податоци Карпош

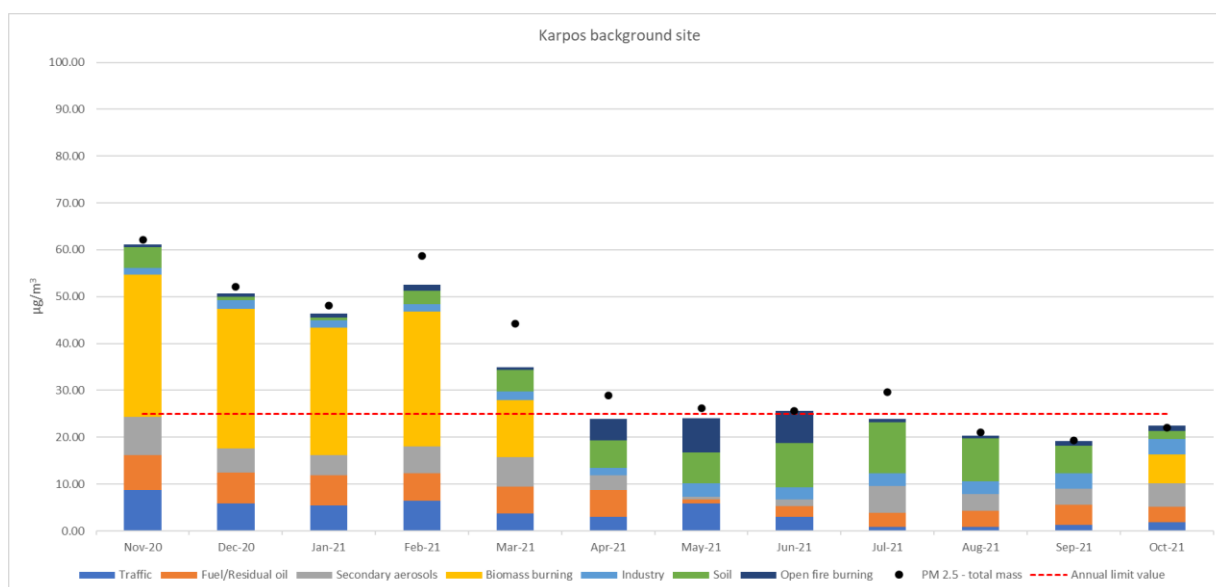
б. Податоци Ново Лисиче

Слика 50. Профил на фактор на секундарни аеросоли

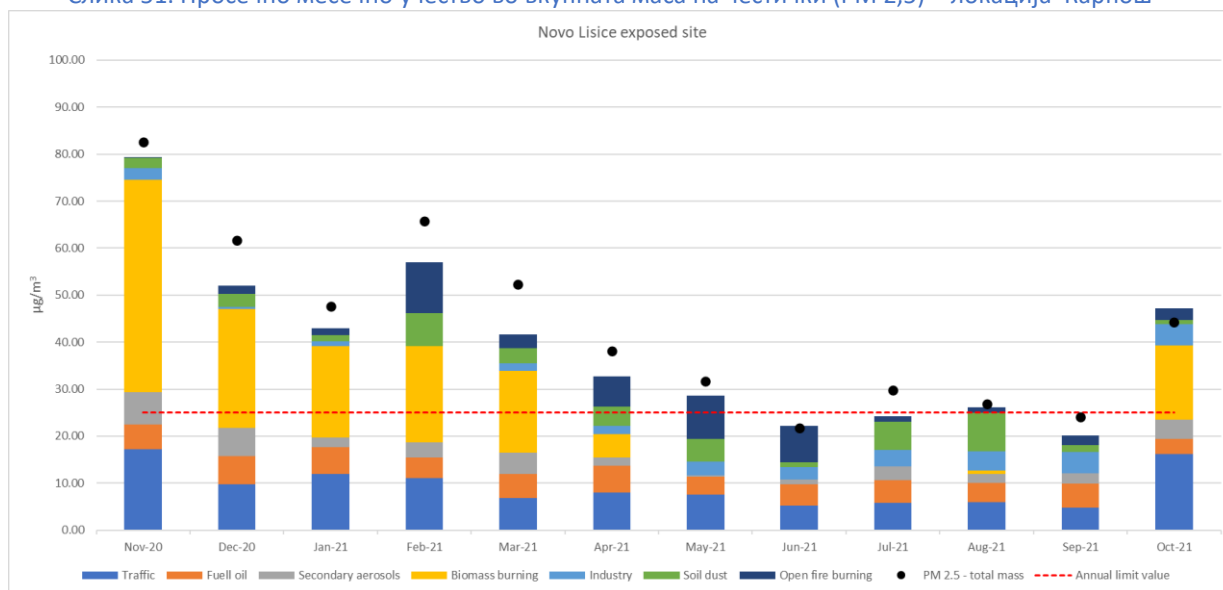


### 5.3. Учество на изворите

Користејќи ги податоците од мерењата и моделирањето, беше пресметано учеството на секој извор во вкупната маса на честичките (PM 2,5). За да се обезбедат поверодостојни решенија (реални) решенија на моделот, факторите поврзани со сообраќајот и индустријата беа групирани и формирани се сложени извори, така што финалното решение на моделот, вклучува по 7 главни извори за двете локации. Главните извори идентификувани за позадинската локација во Карпош вклучуваат: согорување на биомаса, согорување на отворен оган, секундарни аеросоли, почва/минерална прашина и согорување на нафта/мазут. Придонесот во сообраќајот беше пресметан како збир од 2 поврзани фактори (сообраќај 1 и 2) и индустријата како комплексен извор со 3 поврзани фактори (индустрија 1 и 2 + металопреработувачка индустрија). Главните извори идентификувани за изложената локација Ново Лисиче вклучуваат: согорување на биомаса, горење на отворен оган, секундарни аеросоли, индустрија, почва/минерална прашина и согорување нафта/мазут, додека придонесот во сообраќајот беше пресметан како збир од 4 поврзани фактори, вклучувајќи сообраќај 1, сообраќај 2, патна прашина и дисперзија на сол за одмрзнување.



Слика 51. Просечно месечно учество во вкупната маса на честички (PM 2,5) – локација Карпош



Слика 52. Просечно месечно учество во вкупната маса на честички (PM 2,5) – локација Ново Лисиче

Како што е прикажано погоре, согорувањето на биомаса беше главен извор на двете локации со најголемо учество во вкупната маса на честички во студената сезона (ноември, декември, јануари, февруари и март), но без никакво учество во текот на топлата сезона. На локацијата Ново Лисиче, просечното месечно учество на согорување на биомаса за време на студената сезона беше помеѓу 17,41 и 45,07  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . За истиот период, на локацијата во Карпош, просечното месечно учество на согорување на биомаса беше помеѓу 12,16 и 30,42  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Само овој извор во студениот период придонесува над годишните гранични вредности поставени за РМ 2,5.

Сообраќајот е вториот најважен извор за изложената локација - Ново Лисиче, со конзистентно учество во текот на годината, кој се движи помеѓу 4,82 и 17,21  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , но променливо и значително помало учество на локацијата во Карпош кое се движи од 0,86 до 8,69  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Согорувањето на нафта и мазутот учествува од 3,28 до 5,98  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  во вкупната маса на честички во Ново Лисиче и од 0,84 до 7,54  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  на локацијата Карпош, додека индустриските извори покажуваат нешто помало учество кое се движи помеѓу 0,33 и 4,59  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  кај Ново Лисиче и 1,33 и 3,35  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  на локацијата во Карпош. И двата извори се присутни во текот на целата година.

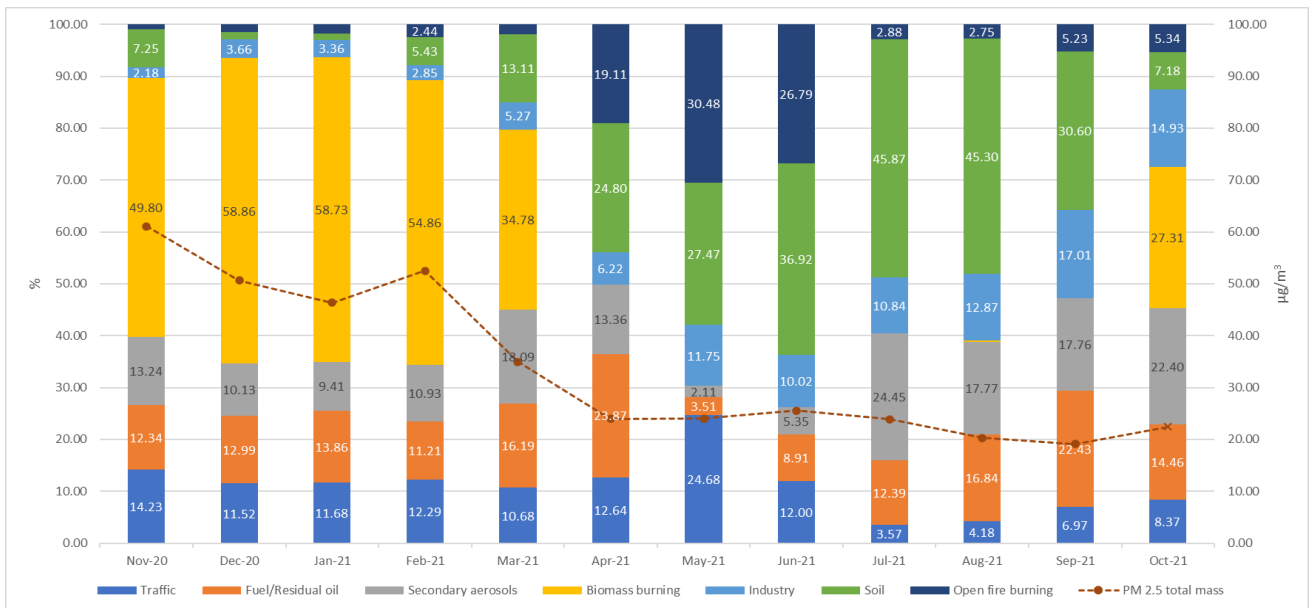
Минералната прашина има најголемо учество во текот на летните месеци, при што придонесот се движи од 0,33 до 8,22  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  во Ново Лисиче и од 0,54 до 10,97  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  во Карпош.

Горењето на оган на отворено се забележува во текот на целата година, со најголемо учество во пролетните и раните летни месеци и се движи од 0,16 до 10,78  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  во Ново Лисиче и од 0,56 до 7,32  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  во Карпош.

Секундарните аеросоли покажуваат најголемо учество за време на најстудените и најтоплите месеци, веројатно поврзани со високите нивоа на гасовити претходници во текот на зимските месеци и фото-хемиските реакции поради високите температури во текот на летните месеци.

Секундарните аеросоли се движат од 0,24 до 6,88  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  кај Ново Лисиче и од 0,51 до 8,08  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  во Карпош.

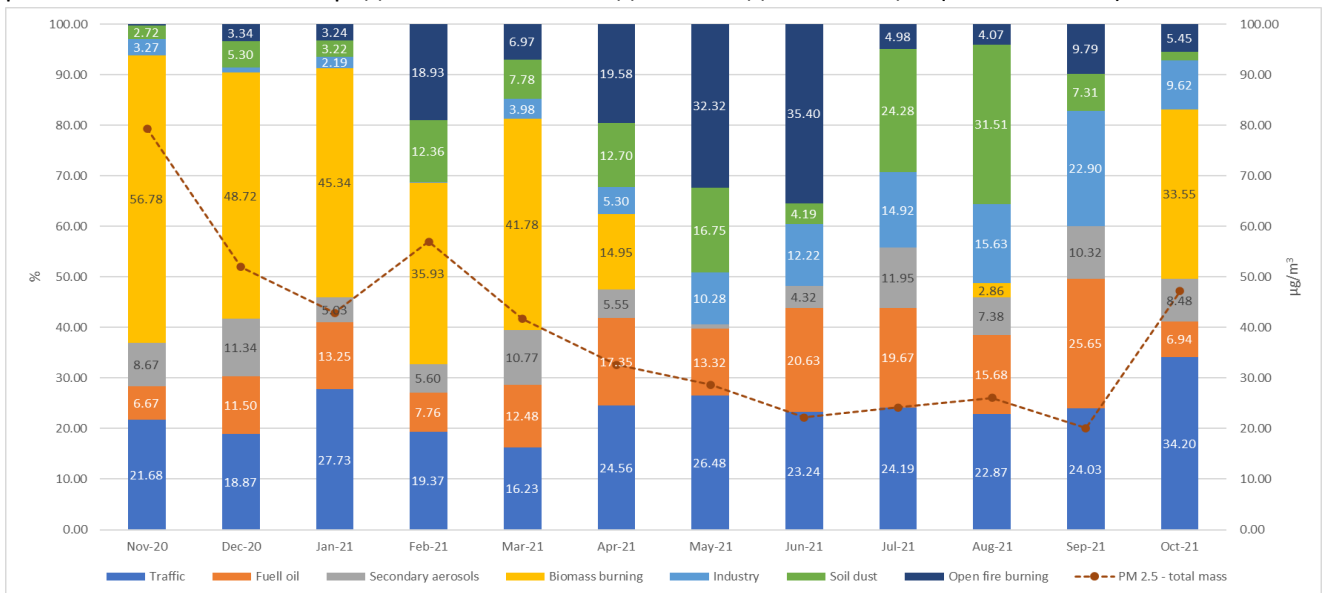
Релативното учество на согорување на биомаса (%) во вкупната маса на честички покажува висока сезонска варијабилност и за време на студената сезона (ноември, декември, јануари, февруари и март), ова е главен извор на двете локации, со учество кое се движи од 15 до 57% во Ново Лисиче, а од 27 до 59% во Карпош. И покрај тоа што е целосно сезонско, согорувањето на биомасата има најголемо годишно релативно учество, достигнувајќи 32% за Ново Лисиче и 33% за Карпош (слики 55 и 56).



Слика 53. Релативен месечен придонес – локација Карпош

Годишното релативно учество во сообраќајот изнесува 18 % од вкупната маса на честички (PM 2,5) во Карпош и 23% во Ново Лисиче (слики 55 и 56), со месечно релативно учество кое се движи од 4 до 25% во Карпош и од 16 до 34 % во Ново Лисиче (слики 53 и 54). Овој извор покажува релативно конзистентен придонес во текот на годината, особено во Ново Лисиче.

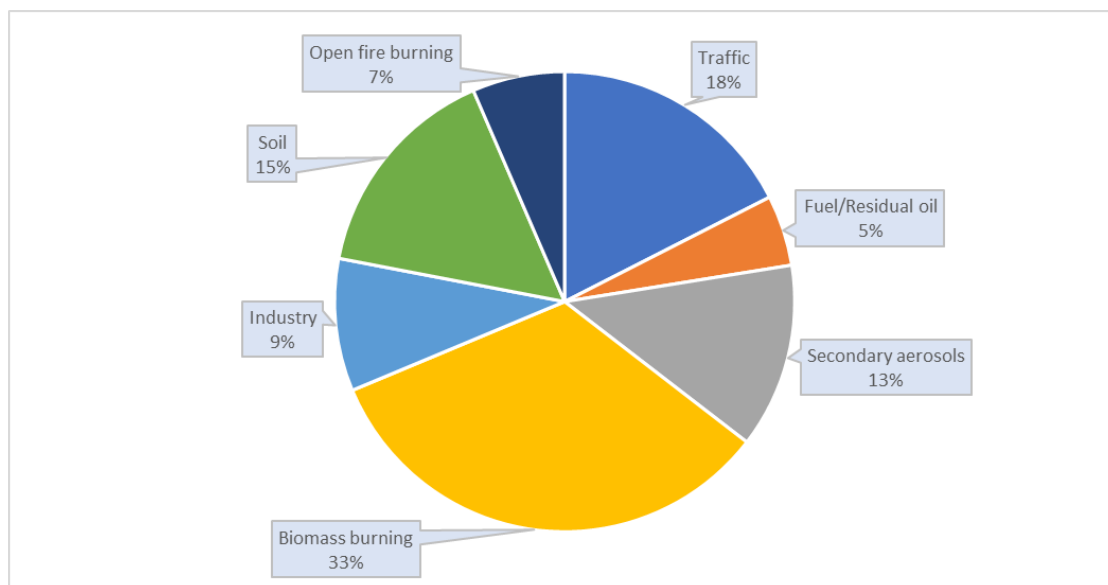
Годишното релативно учество на согорувањето на нафта/мазут изнесува 5 % од вкупната маса на честички (PM 2,5) во Карпош и 12% во Ново Лисиче (слики 55 и 56). Релативното месечно учество во Карпош се движеше од 4 до 24 % и од 7 до 26 % во Ново Лисиче, покажувајќи релативно конзистентен придонес во текот на годината на двете локации (слики 53 и 54).



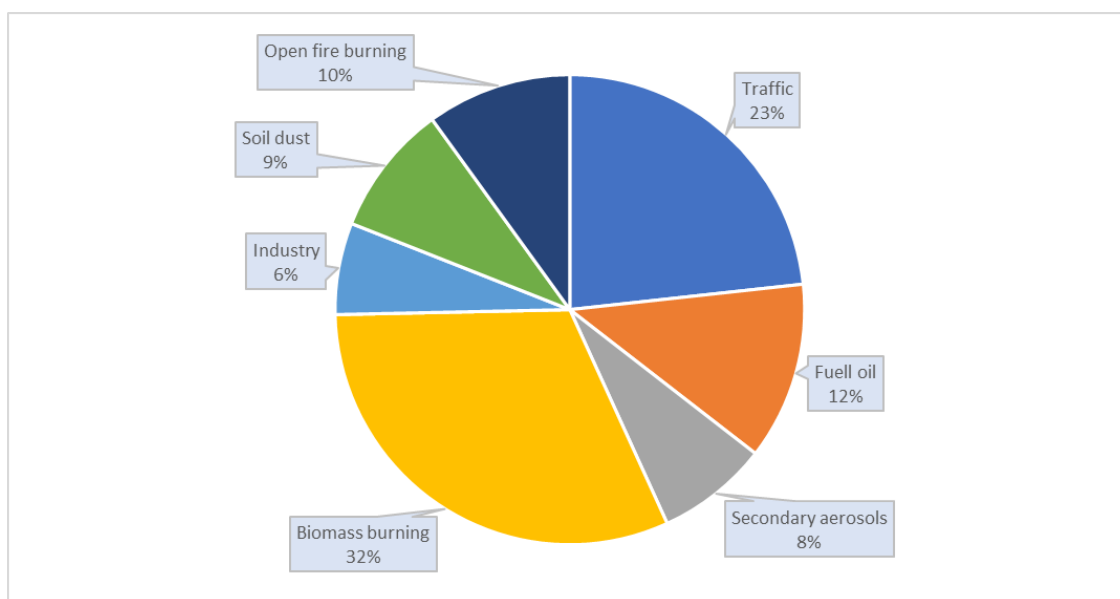
Слика 54. Релативен месечен придонес на урбан сообраќај локација Ново Лисиче

Индустриските извори исто така покажуваат конзистентен придонес во текот на годината, достигнувајќи годишното релативно учество од 9 % во Карпош и 6 % во Ново Лисиче (слики 55 и 56).

56). Месечното релативно учество се движи од 0,05 до 23% во Ново Лисиче и од 2 до 17% во Карпош (слики 53 и 54).



Слика 55. Релативен годишен придонес на изворите на честичките 2,5 на локацијата Карпош



Слика 56. Релативен годишен придонес на изворите на честичките 2,5 на урбан сообраќај локација Ново Лисиче

Минералната прашина, исто така, има значајно учество во вкупната маса на честички (PM<sub>2,5</sub>) особено во топлата сезона. Релативното месечно учество на овој извор варира од 1 % до значителни 46 % во Карпош и од 2 до 32 % во Ново Лисиче, но за оваа локација изложена на сообраќај, патната прашина е идентификувана како посебен фактор кој е асоциран со изворот сообраќај. Годишното релативно учество достигнува 15 % во Карпош и 9 % во Ново Лисиче (слики 55 и 56).

Сите видови на ниско-ефикасно отворено согорување на земјоделски и градинарски отпад (како и други видови отпад), класифицирани како палење на оган на отворено, покажуваат најсилно учество во текот на пролетните и раните летни месеци (април, мај и јуни) со релативно месечно

учество од 1 до 30 % во Карпош и од 0,2 до 35 % во Ново Лисиче (слики 53 и 54). Релативното годишно учество на овој извор беше 7% во Карпош и 10% во Ново Лисиче (слики 55 и 56).

Како што е објаснето погоре, секундарните аеросоли покажуваат специфична сезонска варијабилност, со најголемо учество за време на најстудените и најтоплите месеци, поврзани со високите нивоа на гасовити перкусори во текот на зимските месеци и високите температури во текот на летните месеци. Годишното релативно учество на секундарните аеросоли беше 13% од вкупната маса на честички (PM<sub>2,5</sub>) во Карпош и 8% во Ново Лисиче (слики 55 и 56). Релативното месечно учество покажуваат големи варијации и достигнуваат помеѓу 2 и 24 % во Карпош и помеѓу 1 и 12 % во Ново Лисиче (слики 53 и 54).



## 6. Заклучоци и препораки

Согорувањето на биомасата останува најголемиот поединечен извор на загадување на амбиенталниот воздух и поради специфичната временска дистрибуција, веројатно главниот двигател на епизодите на екстремно загадување во зима. Во текот на зимските месеци (ноември, декември, јануари, февруари и март) согорувањето на биомасата беше главен извор на двете локации, при што учеството се движи помеѓу 36 и 57% во Ново Лисиче и од 27 до 59% во Карпош.

Повеќето од плановите за подобрување на квалитетот на воздухот за слични ситуации, се фокусираат на замена на техниките за затоплување и подобрување на енергетската ефикасност на домовите[67]. Дополнително на ова, таканаречените прописи за „анти-смог“ обично вклучуваат огромни информативни и директни напори за финансиска помош.

Планот за подобрување на воздухот за Краков, втор по големина град во Полска може да биде добар пример, имајќи ја предвид сличната големина (780 000 жители), топографијата и клучните извори на загадување (согорувањето на цврсти горива во застарени печки за затоплување на домовите било одговорно за 72% од вкупните емисии на PM10) [67].

Планот за квалитет на воздухот во Малополска беше усвоен од локалниот парламент на Малополска во септември 2013 година, а ажуриран во јануари 2017 година и во септември 2019 година. Првата резолуција против смогот за Краков беше усвоена на 25 ноември 2013 година. Втората во април 2017 година како резултат на што, од 1 септември 2019 година целосно е забранета употребата на цврсти горива во домаќинствата.

Спроведените мерки вклучуваат:

- попис на печки, котли и камини (2013 - 2015 година) (оваа е постојано ажуриран инвентар и опфаќа околу 24 000 грејни единици);
- имплементација на локални програми за намалување на емисиите од низок оцак – субвенционирање за замена на неефикасни уреди за греење базирани на цврсти горива. Доделени се субвенции за:
  - приклучување на општинските мрежи за греење,
  - поставување греење на гас,
  - поставување електрично греење,
  - инсталирање ефикасно греење со нафта,
  - инсталирање топлинска пумпа.
- Субвенции од:
  - 100% од прифатливите трошоци за апликации поднесени во првите години (2014 – 2016 година),
  - 80% од прифатливите трошоци за апликации поднесени во втората фаза (2017 и 2018 година),
  - 60% од прифатливите трошоци за апликации поднесени во третата фаза 2019 година.
- проширување и модернизација на комуналната топлинска мрежа и мрежите за дистрибуција на гас за поврзување на нови корисници;
- термо модернизација на згради и поддршка на енергетски ефикасни згради во станбените и комуналните претпријатија;

- субвенции за сметки за лица кои имаат зголемени трошоци за греење со замена на печките, врз основа на нивните приходи;
- намалување на емисиите од транспортот и индустријата;
- јавни мапи кои ги прикажуваат инсталациите за греење и опсегот на загадување од истите;
- секојдневни контроли на зголемени емисии со дрон и термички контроли на зградите;
- соработка со жителите - пријавување стара печка или загадување и воведување казни за непочитување на правилата;

Како резултат на упорното спроведување на програмата во текот на 8-те години (2012-2020), просечните годишни концентрации на суспендирани честички во центарот на градот Краков, за PM10 беа намалени од 68  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  во 2015 година на 39  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  во 2020 година а за PM2,5 беа намалени од 43  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  во 2015 година на 23  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  во 2020 година, со што се достигнаа годишните гранични вредности на ЕУ за двата параметри. Вкупните трошоци за замена на системите за греење во Краков во истиот период изнесувале 75.000.000 € и обезбедиле отстранување на околу 25.000 стари грејни единици.

Сепак, постојат и други значајни извори, особено согорувањето на нафта/мазут, минералната прашина и согорувањето на отворен оган, кои може и мора да се решат во многу пократка временска рамка.

Согорувањето на нафтата и мазутот вклучува емисии од широк опсег на извори, од кои повеќето се системи за греење на поголеми згради (училишта, болници и други јавни институции), емисии од индустриско согорување и до одреден степен емисии од постари возила на дизел.

Брзиот план за намалување на употребата на овие горива може лесно да се оправда со нивните јасни економски и еколошки придобивки.

Минералната прашина, вообичаено потекнува од градежни активности, повторната суспензија на прашина од сообраќајниците и ветерната ерозија. Релативниот месечен придонес на овие извори во текот на летните месеци достигнува до 32% од вкупната маса во Ново Лисиче и до 46% во Карпош.

Специфичните политики за намалување на емисиите на прашина при изведување на градежни активности и едноставното чистење/миење на улиците во комбинација со долгорочни мерки како што е зголемената урбана вегетација, би можеле значително да ги намалат емисиите на прашина на краток и среден рок.

Горењето на отворен оган е меѓу изворите кои покажуваат најсилен придонес во текот на пролетните и раните летни месеци со просечен релативен месечен придонес до 35% за локалитетот Ново Лисиче и 30% за локалитетот Карпош. Нулта толеранција за согорување на земјоделски/градинарски отпад и подобрените практики за управување со отпад би можеле практично да го елиминираат овој извор.

За идното подобрување на квалитетот на воздухот во градските и приградските области на Скопје, неопходно е да се изготват насочени и детални планови за управување со квалитетот на воздухот врз основа на издржани и научно потврдени податоци, додека надлежните би требало целосно да се посветат на нивното извршување.

## Дополнителен материјал

A - 1 Детерминација на масената концентрација на амбиенталните честички

A - 2 Хемиска спецификација на честичките

## Референци

1. Crippa, P., Castruccio, S., Archer-Nicholls, S. et al (2016). Population exposure to hazardous air <https://doi.org/10.1038/srep37074>
2. World health statistics 2021: monitoring health for the SDGs, sustainable development goals. Geneva: World Health Organization; 2021. Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO.
3. Pierre Sicard, Evgenios Agathokleous, Alessandra De Marco, Elena Paoletti and Vicent Calatayud (2021). Urban population exposure to air pollution in Europe over the last decades, Environmental Sciences Europe, 33:28, <https://doi.org/10.1186/s12302-020-00450-2>
4. Mirakovski et al (2019) Wintertime urban air pollution in Macedonia – composition and source contribution of air particulate matter, Proceedings of the 18th World Clean Air Congress 2019, pp 492-500.
5. Almeida et al. (2020) Ambient particulate matter source apportionment using receptor modelling in European and Central Asia urban areas, Environmental Pollution, Volume 266, Part 3, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115199>
6. Belis et al. (2019), Urban pollution in the Danube and Western Balkans regions: The impact of major PM<sub>2,5</sub> sources. Environment International, 133, 105-158, doi:10.1016/j.envint.2019.105158
7. MAKStat Database <https://makstat.stat.gov.mk/>, State Statistical Office, assessed on 21.04.2022
8. Air quality improvement plan for Skopje agglomeration, Finish Meteorological Institute and Ministry of Environment and Physical Planning, Skopje, 2016.
9. Integrated Polluters Inventory for Skopje, Tehnolab, Skopje, 2019.
10. Pernigotti, D., Belis, C.A., Spanó, L., 2016. SPECIEUROPE: The European data base for PM source profiles. Atmospheric Pollution Research, 7 (2), pp. 307-314. DOI: 10.1016/j.apr.2015.10.007
11. Belis C.A., Favez O., Mircea M., Diapouli E., Manousakas M-I., Vratolis S., Gilardoni S., Paglione M., Decesari S., Mocnik G., Mooibroek D., Salvador P., Takahama S., Vecchi R., Paatero P., European guide on air pollution source apportionment with receptor models - Revised version 2019, EUR 29816 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2019, ISBN 978-92-76-09001-4, doi:10.2760/439106, JRC117306.
12. Thomas M. Peters, Eric J. Sawve, Robert Willis, Roger R. West, and Gary S. Casuccio, Performance of Passive Samplers Analyzed by Computer-Controlled Scanning Electron Microscopy to Measure PM<sub>10-2.5</sub>, Environ. Sci. Technol. 2016, 50, 14, 7581–7589
13. Andrew P. Ault, Thomas M. Peters, Eric J. Sawve, Gary S. Casuccio, Robert D. Willis, Gary A. Norris, and Vicki H. Grassian, Single-Particle SEM-EDX Analysis of Iron-Containing Coarse Particulate Matter in an Urban Environment: Sources and Distribution of Iron within Cleveland, Ohio, Environ. Sci. Technol. 2012, 46, 8, 4331–4339
14. Anna Turek-Fijak, Joanna Brania, Katarzyna Styszko, Damian Zięba, Zdzisław Stęgowski, Lucyna Samek, Chemical characterization of PM<sub>10</sub> in two small towns located in South Poland, NUKLEONIKA, 2021, 66(1), 29-34, doi: 10.2478/nuka-2021-0004

15. Diapouli, E., Manousakas, M., Vratolis, S., Vasilatou, V., Maggos, T., Saraga, D., Grigoratos, T., Argyropoulos, G., Voutsas, D., Samara, C., Eleftheriadis, K., Evolution of air pollution source contributions over one decade, derived by PM<sub>10</sub> and PM<sub>2,5</sub> source apportionment in two metropolitan urban areas in Greece, *Atmospheric Environment* (2017), doi: 10.1016/j.atmosenv.2017.06.016
16. M.G. Perrone, S. Vratolis, E. Georgieva, S. Török, K. Šega, B. Veleva, J. Osán, I. Bešlić, Z. Kertész, D. Pernigotti, K. Eleftheriadis, C.A. Belis, Sources and geographic origin of particulate matter in urban areas of the Danube macro-region: The cases of Zagreb (Croatia), Budapest (Hungary) and Sofia (Bulgaria), *Science of the Total Environment* 619–620 (2018) 1515–1529, doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.092
17. Tomohiro Kyotani, Masaaki Iwatsuki, Determination of water and acid soluble components in atmospheric dust by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ion chromatography and ion-selective electrode method, *Analytical sciences*, 1998, vol.14
18. Tony Byrd, Mary Stack, Ambrose Furey, An Analytical Application for the Determination of Metals in PM<sub>10</sub>, *Advanced Air Pollution, InTech*, 2011, 473-494
19. Eiji Fujimori, Tatsuya Kobayashi, Masanori Aoki, Masahiro Sakaguchi, Tsuyoshi Saito, Taku Fukai, Hiroki Haraguchi, Annual Variations of the Elemental Concentrations of PM<sub>10</sub> in Ambient Air of Nagoya City as Determined by ICP-AES and ICP-MS, *Analytical Sciences*, 2007, 23, 12, 1359-1366 doi.org/10.2116/analsci.23.1359
20. M. Manousakas, H. Papaefthymiou, E. Diapouli, A. Migliori, A.G. Karydas, I. Bogdanovic-Radovic and K. Eleftheriadis, Assessment of PM<sub>2,5</sub> sources and their corresponding level of uncertainty in a coastal urban area using EPA PMF 5.0 enhanced diagnostics, *Science of The Total Environment*, 2017, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.09.047
21. Fabien Mercier, Philippe Glorennec, Olivier Blanchard, Barbara Le Bot, Analysis of semi-volatile organic compounds in indoor suspended particulate matter by thermal desorption coupled with gas chromatography/mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, Volume 1254, 7 September 2012, Pages 107-114, doi.org/10.1016/j.chroma.2012.07.025
22. Ewa Dabek, Meghan Kelly, Heidi Chen, Chuni L Chakrabarti, Application of capillary electrophoresis combined with a modified BCR sequential extraction for estimating of distribution of selected trace metals in PM<sub>2,5</sub> fractions of urban airborne particulate matter, *Chemosphere*, 2004, 58(10):1365-76 DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.09.082
23. Sukon Aimanant & Paul J. Ziemann (2013) Development of Spectrophotometric Methods for the Analysis of Functional Groups in Oxidized Organic Aerosol, *Aerosol Science and Technology*, 47:6, 581-591, DOI: 10.1080/02786826.2013.773579
24. Rigaku NEX CG, website: <https://www.rigaku.com/products/edxrf/nexcg>
25. Standard Operating Procedure for PM<sub>2,5</sub> Cation Analysis, revision 7, August 2009, Environmental and Industrial Sciences Division RTI International, Research Triangle Park, North Carolina
26. Putaud, J.P., Van Dingenen, R., Alaustey, A., Bauer, H., Birmili, W., et al., 2010. A European aerosol phenomenology – 3: physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe. *Atmos. Environ.* 44, 1308–1320.
27. Anttila P, Stefanovska A, Nestorovska-Krsteska A, et al (2016) Characterisation of extreme air pollution episodes in an urban valley in the Balkan Peninsula. *Air Qual Atmos Health* 9:129–141. <https://doi.org/10.1007/s11869-015-0326-7>
28. Hopke P.K., (2003). Recent developments in receptor modeling. *Journal of chemometrics*, 17, 255–265.

29. Lee E, Chan C.K., Paatero P., (1999). Application of positive matrix factorization in source apportionment of particulate pollutants in Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 33, 3201–3212.
30. Xie Y., Berkowitz C.M., (2006). The use of positive matrix factorization with conditional probability functions in air quality studies: an application to hydrocarbon emissions in Houston, Texas. *Atmospheric Environment*, 40, 3070–3091.
31. DelValls T.A., Forja J.M., González-Mazo E., Gómez-Parra A., (1998). Determining contamination sources in marine sediments using multivariate analysis. *Trends in analytical chemistry*, 17, 181–192.
32. Reimann C., Filzmoser P., Garrett R.G., (2002). Factor analysis applied to regional geochemical data: problems and possibilities. *Applied Geochemistry*, 17, 185–206.
33. Paatero P., Tapper U., (1994). Positive Matrix Factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics*, 5, 111–126.
34. Anttila P., Paatero P., Tapper U., Järvinen O., (1995). Source identification of bulk wet deposition in Finland by positive Matrix Factorization. *Atmospheric Environment*, 14, 1705–1718.
35. Polissar A.V., Hopke P.K., Paatero P., Kaufmann Y.J., Hall D.K., Bodhaine B.A., Dutton E.G., Harris J.M., (1999). The aerosol at Barrow, Alaska: long-term trends and source locations. *Atmospheric Environment*, 33, 2441–2458.
36. Juntto S, Paatero P., (1994). Analysis of daily precipitation data by positive matrix factorization. *Environmetrics*, 5, 127–144.
37. Begum B.A., Kim E., Biswas S.K., Hopke P.K., (2004). Investigation of sources of atmospheric aerosol at urban and semi-urban areas in Bangladesh. *Atmospheric Environment*, 38, 3025–3038.
38. Bzdusek P.A., Christensen E.R., Lee C.M., Pakadeesusuk U., Freedman D.C., (2006). PCB congeners and dechlorination in sediments of Lake Hartwell, South Carolina, determined from cores collected in 1987 and 1988. *Environmental Science and Technology*, 40, 109–119.
39. Singh K.P., Malik A., Singh V.K., Sinha S., (2006). Multi-way data analysis of soils irrigated with wastewater. A case study. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 83, 1-12.
40. Soonthornnonda P., Christensen E.R., (2008). Source apportionment of pollutants and flows of combined sewer wastewater. *Water Research*, 42, 1989–1998.
41. Vaccaro S., Sobiecka E., Contini S., Locoro G., Free G., Gawlik B.M., (2007). The application of positive matrix factorization in the analysis, characterization and detection of contaminated soils. *Chemosphere*, 69, 1055-1063.
42. Amato F, Pandolfi M, Escrig A, et al (2009) Quantifying road dust resuspension in urban environment by Multilinear Engine: A comparison with PMF2. *Atmos Environ* 43:2770–2780. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.02.039>
43. Polissar, A. V., Hopke, P. K., & Poirot, R. L. (2001). Atmospheric aerosol over Vermont: chemical composition and sources. *Environmental science & technology*, 35(23), 4604–4621. <https://doi.org/10.1021/es0105865>
44. Amato, F., Hopke, P.K., (2012). Source apportionment of the ambient PM<sub>2,5</sub> across St. Louis using constrained positive matrix factorization. *Atmos. Environ.* 46, 329–337.
45. Denise Pernigotti, Claudio A. Belis, Luca Spanò, (2016). SPECIEUROPE: The European data base for PM source profiles, *Atmospheric Pollution Research*, 7/2, 307-314, <https://doi.org/10.1016/j.apr.2015.10.007>.
46. D. Pernigotti, C.A. Belis, (2018). Delta SA tool for source apportionment benchmarking, description and sensitivity analysis, *Atmospheric Environment*, 180, 138-148, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.02.046>.



47. Viana, M., Kuhlbusch, T. A. J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R. M., Hopke, P. K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prévôt, A. S. H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wählín, P., Vecchi, R., Miranda, A. I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., and Hitznerberger, R. (2008): Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results, *J. Aerosol Sci.*, 39, 827-849, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaerosci.2008.05.007>,
48. Mazzei, F., D'Alessandro, A., Lucarelli, F., Nava, S., Prati, P., Valli, G., and Vecchi, R. (2008): Characterization of particulate matter sources in an urban environment, *Sci. Tot. Environ.*, 401, 81-89, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.03.008>.
49. Pant, P., Shukla, A., Kohl, S. D., Chow, J. C., Watson, J. G., and Harrison, R. M. (2015): Characterization of ambient PM<sub>2,5</sub> at a pollution hotspot in New Delhi, India and inference of sources, *Atmos. Environ.*, 109, 178-189, <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.02.074>.
50. Huang, X., Tang, G., Zhang, J., Liu, B., Liu, C., Zhang, J., Cong, 898 L., Cheng, M., Yan, G., Gao, W., Wang, Y., and Wang, Y. (2021): Characteristics of PM<sub>2,5</sub> pollution in Beijing after the improvement of air quality, *J. Environ. Sci.*, 100, 1-10, <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.06.004>.
51. Liao, H.T., Chou, C.C.K., Chow, J.C., Watson, J.G., Hopke, P.K., Wu, C.F., (2015). Source and risk apportionment of select VOCs and PM<sub>2,5</sub> species using partially constrained receptor models with multiple time resolution data. *Environ. Pollut.* 205, 121-130.
52. Yu, L., Wang, G., Zhang, R., Zhang, L., Song, Y., Wu, B., Li, X., An, K., and Chu, J. (2013): Characterization and source apportionment of PM<sub>2,5</sub> in an urban environment in Beijing, *Aerosol Air Qual. Res.*, 13, 574-583, 10.4209/aaqr.2012.07.0192.
53. Zhang, Y., Sun, J., Zhang, X., Shen, X., Wang, T., and Qin, M. (2013): Seasonal characterization of components and size distributions for submicron aerosols in Beijing, *Sci. China Earth Sci.*, 56, 890- 900, 10.1007/s11430-012-4515-z.
54. Pant, P., and Harrison, R. M. (2013): Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: A review, *Atmos. Environ.*, 77, 78-97, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.04.028>.
55. Pant, P., and Harrison, R. M. (2012): Critical review of receptor modelling for particulate matter: a case study of India, *Atmos. Environ.*, 49, 1-12.
56. Grigoratos, T., and Martini, G (2019): Brake wear particle emissions: a review, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 22, 2491-2504, 10.1007/s11356-014-3696-8, 2015.
57. Piscitello, A., Bianco, C., Casasso, A., and Sethi, R.: Non-exhaust traffic emissions: Sources, characterization, and mitigation measures, *Sci. Total Environ.*, 766, 144440, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144440>, 2021.
58. Smichowski, P., Gómez, D., Frazzoli, C., and Caroli, S.: Traffic-Related Elements in Airborne Particulate Matter, *Applied Spectroscopy Reviews*, 43, 23-49, 10.1080/05704920701645886, 2007.
59. Duong, T. T. T., and Lee, B.-K.: Determining contamination level of heavy metals in road dust from busy traffic areas with different characteristics, *J. Environ. Manage.*, 92, 554-562, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.09.010>, 2011.
60. Zhang, X., Hecobian, A., Zheng, M., Frank, N. H., and Weber, R. J.: Biomass burning impact on PM<sub>2,5</sub> over the southeastern US during 2007: integrating chemically speciated FRM filter measurements, MODIS fire counts and PMF analysis, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 6839-6853, 10.5194/acp-10-6839-2010, 2010.
61. Lee, S., Liu, W., Wang, Y., Russell, A. G., and Edgerton, 948 E. S.: Source apportionment of PM 2.5: Comparing PMF and CMB results for four ambient monitoring sites in the southeastern United States, *Atmos. Environ.*, 42, 4126-4137, 2008.

62. Duvall, R. M., Majestic, B. J., Shafer, M. M., Chuang, P. Y., Simoneit, 846 B. R. T., and Schauer, J. J.: The water-soluble fraction of carbon, sulfur, and crustal elements in Asian aerosols and Asian soils, *Atmos. Environ.*, 42, 5872-5884, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.03.028>, 2008.
63. Sun, Y., Zhuang, G., Tang, A., Wang, Y., and An, Z.: Chemical Characteristics of PM<sub>2,5</sub> and PM<sub>10</sub> in Haze-Fog Episodes in Beijing, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 3148-3155, 10.1021/es051533g, 2006.
64. Wang, H., Zhuang, Y., Wang, Y., Sun, Y., Yuan, H., Zhuang, G., and Hao, Z.: Long-term monitoring and source apportionment of PM<sub>2,5</sub>/PM<sub>10</sub> in Beijing, China, *J. Environ. Sci.*, 20, 1323-1327, [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62228-7](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62228-7), 2008.
65. Zhou, Y., Zheng, N., Luo, L., Zhao, J., Qu, L., Guan, H., Xiao, H., Zhang, Z., Tian, J., and Xiao, H.: Biomass burning related ammonia emissions promoted a self-amplifying loop in the urban environment in Kunming (SW China), *Atmos. Environ.*, 118138, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.118138>, 2020.
66. Paulot, F., Paynter, D., Ginoux, P., Naik, V., Whitburn, S., Van Damme, M., Clarisse, L., Coheur, P. F., and Horowitz, L. W.: Gas-aerosol partitioning of ammonia in biomass burning plumes: Implications for the interpretation of spaceborne observations of ammonia and the radiative forcing of ammonium nitrate, 44, 8084-8093, <https://doi.org/10.1002/2017GL074215>, 2017.
67. Dariusz Kobus (2021), What measures are needed to effectively improve air quality- Case study of Kraków, ppt presentation for Millennium Foundation Kosovo, February 24, 2021