

Olovo u atmosferskim padavinama – Analiza rezultata praćenja zagađenosti atmosferskih padavina na lokaciji „Kamenički vis“

Aleksandar R. Ćosović¹, Aleksandra B. Tripić-Stanković², Vladimir M. Adamović¹, Jelena S. Avdalović¹, Zorica R. Lopičić¹

¹Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd, Srbija

²Agencija za zaštitu životne sredine Republike Srbije, Beograd, Srbija

Izvod

U radu je dat pregled rezultata praćenja sadržaja olova u atmosferskim padavinama uzorkovanim na GAW/EMEP (*Global Atmosphere Watch/European Monitoring and Evaluation Programme*) stanici „Kamenički vis“ u periodu od 2000. do 2010. godine. Predstavljene su godišnje aritmetičke srednje vrednosti, godišnje težinske srednje vrednosti i medijana dobijenih srednjih nedeljnih vrednosti koncentracija olova u padavinama. Dobijeni podaci su upoređeni sa rezultatima analiza padavina na eksperimentalnoj EMEP stanici „Zeleno brdo“, i diskutovani u odnosu na prosečni sadržaj olova u padavinama i vazduhu u Evropi. Predstavljene rezultati ukazuju na to da je u periodu od 2000. do 2010. godine na posmatranoj lokaciji došlo do značajnog povećanja koncentracije olova u padavinama u 2003, a zatim i u 2007. godini, i da su uočena povećanja najverovatnije lokalnog karaktera. Radi sagledavanja mogućeg pravca i izvora iz kog potiču detektovane količine olova urađena je i kraća analiza emisije olova u zemljama u okruženju u datom periodu.

Ključne reči: atmosferske padavine, sadržaj olova, aerozagađenje.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Proučavanjem i praćenjem zagađenosti atmosferskih padavina u velikoj meri se može određivati i pratiti stepen zagađenosti atmosfere. Fizičko-hemijske karakteristike padavina zavise od oblasti u kojoj se formira vazдушna masa, oblačnog sistema i nivoa zagađenja u podoblačnom sloju gde se javljaju padavine [1], pa se može reći da sastav padavina u velikoj meri oslikava sastav atmosfere. Sa druge strane, padavine se mogu posmatrati i kao sredstvo kojim se zagađujuće materije mogu preneti u druge medijume životne sredine, i kojim se njihov uticaj može proširiti na različite ekosisteme. Iz toga proističe i značaj praćenja sastava atmosferskih padavina, jer pruža uvid ne samo u stepen zagađenosti atmosfere, već i u kretanje i dalju sudbinu zagađujućih materija koje se u nju emituju.

Zbog nepovoljnog uticaja koji mogu imati na životnu sredinu, a posredno i na zdravlje ljudi, sadržaj teških metala predstavlja jedan od najznačajnijih parametara koji se prati pri analizi padavina [2]. Iz ove grupe metala, analizirani su rezultati praćenja sadržaja olova u padavinama, kao jednog od primarnih polutanata vazduha. Osim što se javlja kao prirodni konstituent vazduha, vode i biosfere, olovo u životnu sredinu u najvećoj meri dospeva iz različitih privrednih i industrijskih aktivnosti. Olovo se najčešće emituje u atmosferu u vidu finih čestica prečnika od 0,1 do 1 μm [3,4], a

Prepiska: A.R. Ćosović, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Franše d'Eperea 86, 11000 Beograd, Srbija.

E-pošta: a.cosovic@itnms.ac.rs

Rad primljen: 22. jun, 2012

Rad prihvaćen: 14. decembar, 2012

STRUČNI RAD

UDK 628.465.02(497.11Beograd)

Hem. Ind. 67 (3) 525–534 (2013)

doi: 10.2298/HEMIND120622118C

glavne antropogene izvore olova čine drumski saobraćaj, odnosno motorna vozila koja upotrebljavaju goriva koja sadrže olovo, industrijski procesi kao što je proizvodnja obojenih metala i procesi sagorevanja fosilnih goriva u proizvodnji energije.

Čestice olova ne reaguju značajnije u atmosferi [3], a na njihovo rasprostiranje i zadržavanje u vazduhu prvenstveno utiču osnovni meteorološki parametri kao što su: pravac i brzina vetra, temperatura, i vertikalni profili vetra i temperature [5]. Opšte je prihvaćeno mišljenje da zbog malih dimenzija mogu da pređu jako velike razdaljine od izvora emisije do mesta na kome se deponuju [4]. Talože se iz vazduha putem suve i mokre depozicije (precipitacije). Suvom depozicijom, čestice olova nošene vazдушnom strujom, direktno dospevaju do zemljišta i voda, pri čemu njihov dalji uticaj na životnu sredinu zavisi od reakcije sa podlogom. Uobičajeno, brzina taloženja zavisi od veličine, odnosno prečnika čestica, međutim zbog malih dimenzija u ovom slučaju veličina čestica nema veći uticaj na brzinu taloženja [3,4]. Sa druge strane, dominantan mehanizam kojim se olovo taloži iz atmosfere je mokra depozicija, jer padavine odnose sa sobom značajne količine olova iz atmosfere, pa se procenjuje da oko 83% olova dospe u svetska mora i okeane upravo ovim putem [6]. Pored fizičkog odnošenja čestica iz atmosfere, tokom precipitacije može doći i do rastvaranja metala u prisutnoj vodi na šta primarni uticaj ima pH vrednost padavina [6]. Otuda se i dalji uticaj na životnu sredinu uslošnjava i intenzivira.

U našoj zemlji uzorkovanje atmosferskih padavina s ciljem praćenja depozicije teških metala i njihovog prenosa na velike daljine vrši se na GAW/EMEP stanici „Kamenički vis“. Stanica je locirana u blizini grada Niša, u ruralnom planinskom regionu, na nadmorskoj visini od 813 m (geografska širina $43^{\circ}24'18''$, dužina E $21^{\circ}57'07''$). Osim na ovoj lokaciji, istom metodologijom sadržaj olova u padavinama prati se i na eksperimentalnoj EMEP stanici „Zeleno brdo“ koja se nalazi u Beogradu, na Zelenom brdu iznad Mirijeva (N $44^{\circ}47'$; E $20^{\circ}52'$). Ova stanica nije zvanična EMEP stanica, ali se na njoj sprovode ispitivanja padavina u skladu sa EMEP procedurom, pa su dobijeni rezultati, bar što se tiče načina merenja, uporedivi. Kako se stanica ne nalazi u ruralnoj oblasti, treba imati na umu da dobijeni rezultati u određenoj meri mogu biti pod uticajem izvora u neposrednoj okolini, ali donekle pružaju uvid u zagađenost padavina u našoj zemlji.

S obzirom na to da aerozagađenje ne poznaje državne granice, radi boljeg razumevanja i tumačenja onoga što je na nekoj lokaciji izmereno, važno je dobijene rezultate posmatrati u što širem kontekstu. Treba ih tumačiti u odnosu i zajedno sa prosečnim nacionalnim i regionalnim vrednostima i trendovima. Takođe, kako se emisija olova iz antropogenih izvora može povezati sa koncentracijom olova u vazduhu, a u određenoj meri i sa koncentracijom olova u atmosferskim padavinama [7], korisno je analizirati i rezultate praćenja koncentracije olova u vazduhu i emisije olova u zemljama u okruženju u datom periodu.

EKSPERIMENTALNI RAD

Uzorkovanje atmosferskih padavina obavljeno je „bulk“ (suvo/mokrom) metodom. Primenjena metoda se zasniva na sakupljanju padavina u bocu sa levkom, koja se postavlja na 1,5 m od površine tla na izabranom mernom mestu. Korišćene su boce izrađene od PVC-a, zapremine 2 L, i levci prečnika 20 cm izrađeni od inertnog materijala. Sakupljeni su dvadesetčetvoročasovni uzorci, svakog jutra u 8 h po lokalnom vremenu, a boce i levci su menjani bez obzira da li je bilo padavina ili ne [8]. Od prikupljenih dnevnih uzoraka koji sadrže padavine pravljani su sedmodnevni uzorci, koji su analizirani.

Da bi se izbegla adsorpcija metala iz uzoraka padavina na zidovima posuda, u 100 mL uzorka padavina dodavan je po 1 mL koncentrovane azotne kiseline. Uzorci su analizirani odmah po formiranju zbirnog nedeljnog uzorka, a ukoliko to nije bilo moguće do analize su čuvani u tamnom frižideru na temperaturi 4°C [9,10]. Uzorci su prvo filtrirani na opremi za vakuum filtraciju, a za svaki uzorak je korišćen poseban celulozno acetatni filter marke Sartorius, No 1106-50-N, sa porama veličine $0,45\ \mu\text{m}$. Od zapremine profiltriranog uzorka odvajano je po 100 mL i sipano u boce za ana-

liziu. Sve boce, levci i oprema za vakuum filtraciju su prani i održavani prema EMEP proceduri [9,11]. Koncentracija olova u sakupljenim uzorcima padavina određivana je masenom spektrofotometrijom sa indukovanom plazmom (ICP-MS), na uređaju AGILENT 7500CE. Detaljniji opis GAW/EMEP stanice „Kamenički vis“ i metoda uzorkovanja i analize padavina mogu se naći u literaturi [2].

Do rezultata analiza sadržaja olova u padavinama i vazduhu u evropskim zemljama došlo se pregledom godišnjih izveštaja EMEP-a [12-22]. Tom prilikom obuhvaćeni su rezultati analiza padavina sakupljenih i „bulk“ i „wet only“ metodom.

Podaci o godišnjim nivoima emisije u Srbiji i zemljama u okruženju preuzeti su iz baza podataka Evropske agencije za zaštitu životne sredine i EMEP-a, kojima se pristupilo preko njihovih internet stranica [23,24]. To su zvanični podaci koje su države, u prethodnom periodu, dostavljale agenciji i EMEP-u u skladu sa obavezama koje proističu iz Konvencije o prekograničnom zagađenju vazduha na velikim udaljenostima (eng. *Long-range transboundary air pollution* – LRTAP). Pri preuzimanju podataka vodilo se računa da se preuzimaju najsvežiji podaci, po mogućstvu dostavljeni i korigovani u 2012. godini.

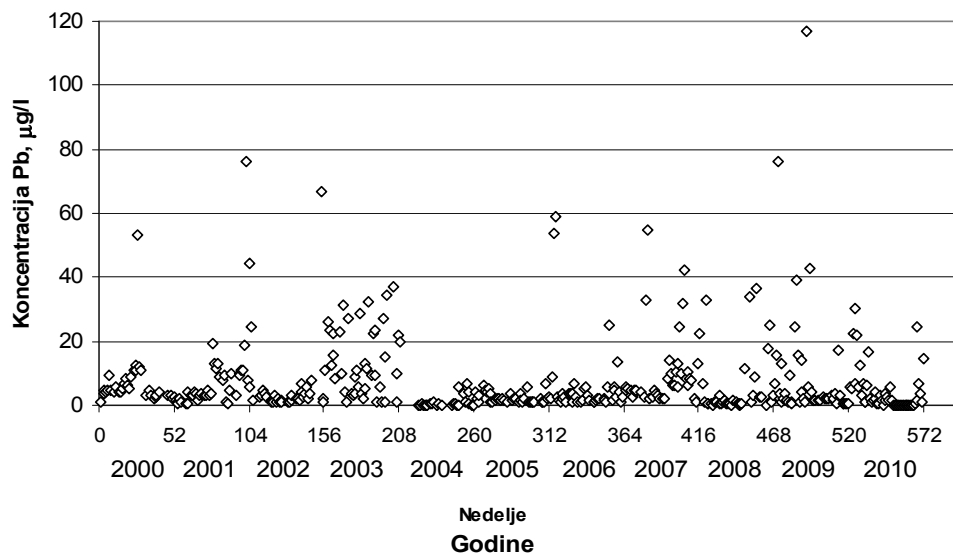
REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati određivanja koncentracije olova u padavinama na GAW/EMEP stanici „Kamenički vis“ prikazani su na slici 1. Dobijeni podaci odnose se na period od 2000. do 2010. godine, predstavljaju nedeljne vrednosti, i izraženi su u $\mu\text{g/L}$.

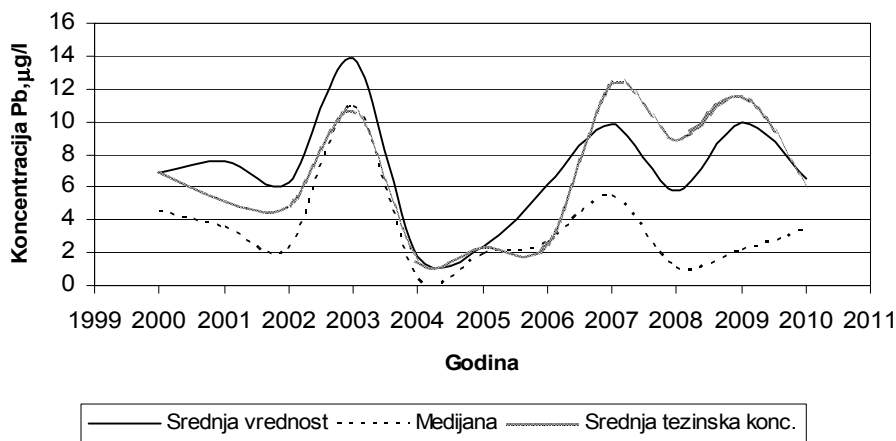
Da bi se lakše sagledao kvalitet padavina u posmatranom periodu, dobijeni rezultati su usrednjeni na godišnjem nivou. Određena je godišnja aritmetička srednja vrednost, težinska srednja vrednost i medijana. Na slici 2 sve tri veličine su prikazane u zavisnosti od vremena.

Na krivoj aritmetičke srednje vrednosti uočljiva su tri maksimuma, koji se javljaju u 2003, 2007. i 2009. godini. Položaj i intenzitet ovih maksimuma ukazuje da je u 2003. i 2007. godini došlo do značajnijeg povećanja koncentracije olova u padavinama, a da u periodu posle 2007. dolazi do nešto umerenije promene, pada u 2008. i rasta u 2009. godini.

Jedan od parametara koji se često koristi prilikom izražavanja sadržaja zagađujućih materija u padavinama je i težinska srednja vrednost. Za razliku od aritmetičke srednje vrednosti ovaj parametar uzima u obzir i količinu padavina u toku godine, odnosno usrednjavanje zabeleženih vrednosti koncentracije se vrši prema količini nedeljnih padavina. Ovo povezivanje koncentracije zagađujuće materije sa količinom padavina ujedno pruža i najmerodavniju sliku o intenzitetu zagađenja koje se izluči na posmatranu lokaciju sa padavinama.



Slika 1. Nedeljne vrednosti sadržaja olova u padavinama na GAW/EMEP stanicima „Kamenički vis“.
Figure 1. Weekly lead content in precipitation on GAW/EMEP station “Kamenički Vis”.



Slika 2. Usrednjene vrednosti sadržaja olova u padavinama na GAW/EMEP stanicima „Kamenički vis“.
Figure 2. Average values of lead content in precipitation on GAW/EMEP station “Kamenički Vis”.

Kao i u prethodnom slučaju, i na krivoj promene težinske srednje vrednosti uočljiva su sva tri maksimuma, koji se javljaju u 2003, 2007. i 2009. godini.

Iako prikazani rezultati predstavljaju obrađene podatke, radi obezbeđenja većeg poverenja u kvalitet rezultata, treba razmotriti i mogućnost da u skupu sakupljenih rezultata postoji i određeni broj netačnih podataka koji potiču od grešaka pri uzorkovanju. U prvom redu se misli na slučajnu kontaminaciju uzoraka, i mogućnost da levak i boca nisu zamenjeni na vreme, odnosno da su ostali duže izloženi atmosferskom uticaju nego što je to propisano. Ovo može biti naročito značajno u sušnim periodima, jer bi sakupljeni uzorak padavina sadržao i nagomilan doprinos suve depozicije od prethodnih dana. Analiza takvog uzorka bi dala ne-realno visoku vrednost koncentracije zagađujuće materije koja se prati. Prema raspoloživim podacima, 2003. i 2007. godina su bile godine sa relativno malo padavina,

što znači da bi u tim i sličnim periodima zabeležene vrednosti koncentracije olova trebalo na neki način filtrirati.

Da bi se to postiglo, i da bi se bolje procenila tendencija promene prosečne vrednosti u posmatranom periodu, određena je medijana srednjih nedeljnih vrednosti za svaku godinu. U statistici se ovaj pristup koristi kada se sumnja da je aritmetička srednja vrednost pod značajnim uticajem pojedinačnih, izrazito visokih ili niskih rezultata, odnosno kada se želi da se taj uticaj umanji. Kriva promene vrednosti medijane podataka po godinama prikazana je isprekidanom linijom na slici 1, a na njoj su uočljiva dva izražena maksimuma, u 2003. i u 2007. godini. U 2009. godini nije vidljiv maksimum, ali je uočljiv rast vrednosti koncentracije olova koji se nastavlja i u narednoj godini.

Prikazani rezultati potiču od praćenja depozicije teških metala i njihovog prenosa na velike daljine, pa da

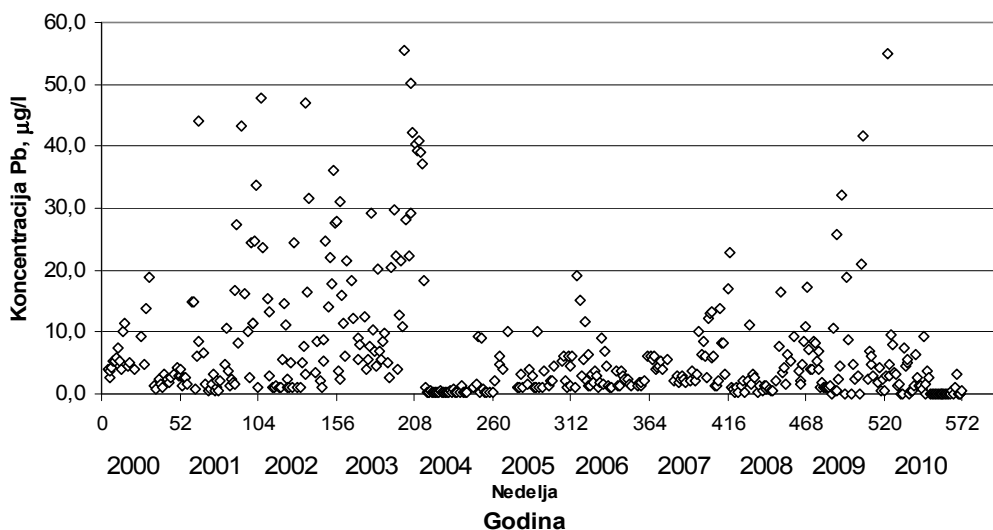
bi se bolje sagledala priroda ovih povećanja koncentracije olova u padavinama i ustanovilo njihovo poreklo, analizirani su i rezultati analiza padavina sa drugih stanica u našoj i evropskim zemljama.

Da bi se ovaj trend utvrdio i na širem području naše zemlje, analizirani su podaci sa eksperimentalne EMEP stanice „Zeleno brdo“. Dobijeni rezultati predstavljeni su na slikama 3 i 4.

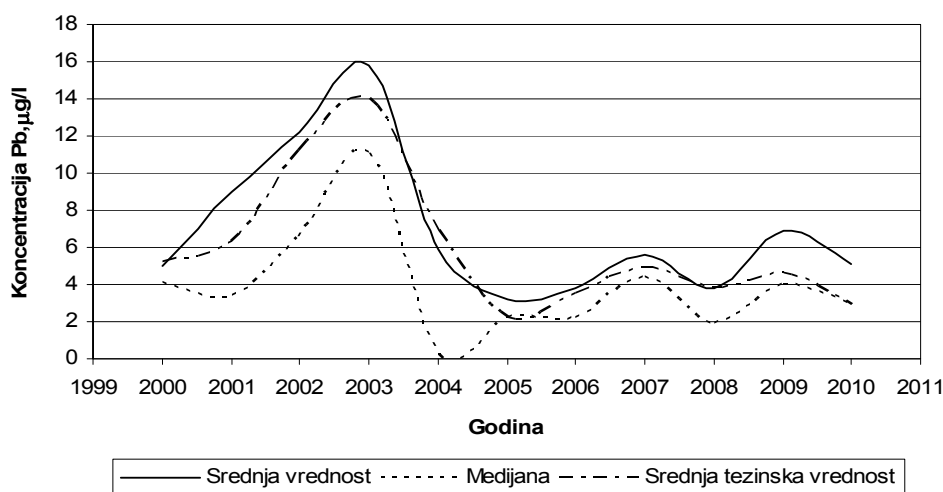
Na krivama promene aritmetičke srednje vrednosti, težinske srednje vrednosti i medijane tokom vremena (slika 4) i u ovom slučaju su uočljivi maksimumi u 2003, 2007. i 2009. godini. Porast u 2003. godini je po intezitetu sličan onom zabeleženom na stanici „Kamenički vis“, što nije slučaj sa maksimumima u 2007. i 2009. godini. Oni su nešto nižeg inteziteta, ali jasno uočljivi. Međutim, ono što je još primetno na ovim krivama, a razlikuje se od prethodnog slučaja, jeste rast koncen-

tracija olova u 2002. i 2006. godini koji ostvaruje svoju maksimalnu vrednost u 2003. odnosno 2007. godini, redom. Rezultati dakle, pokazuju donekle sličnu promenu koncentracije olova u padavinama, sa određenim odstupanjima koja mogu biti posledica promene pravca dominantnih vetrova, specifičnih uslova koji vladaju na ovoj lokaciji ili uticaja nekog lokalnog izvora.

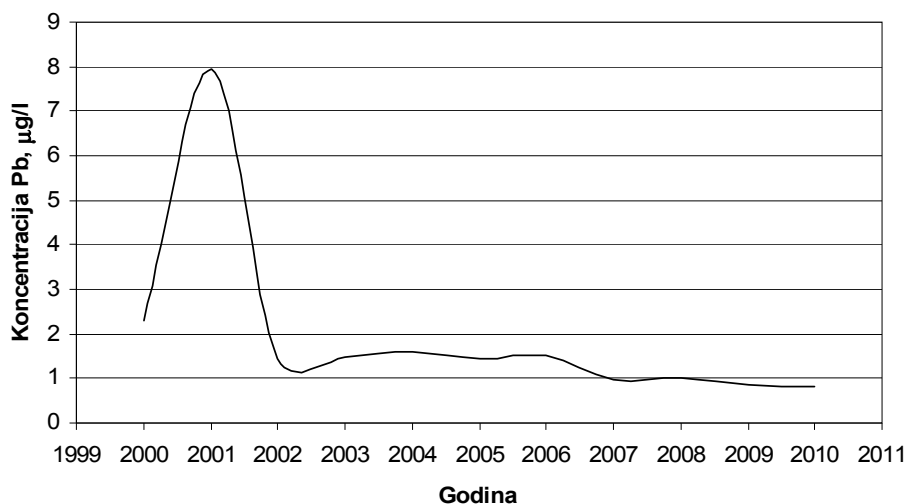
Dalji pregled rezultata praćenja koncentracije olova u padavinama obuhvatio je region Evrope. Na slici 5 prikazane su težinske srednje godišnje vrednosti za Evropu u periodu od 2000. do 2010. godine. Takođe, analizirani su i rezultati praćenja koncentracije olova u vazduhu. Treba napomenuti da je u ovom slučaju pod regionom Evrope podrazumevan skup zemalja koje geografski pripadaju kontinentu, a dostavljale su podatke EMEP-u u datom periodu [12–22]. Na slici 6 prikazane su srednje godišnje vrednosti koncentracije



Slika 3. Nedeljne vrednosti sadržaja olova u padavinama na stanici „Zeleno brdo“.
Figure 3. Weekly lead content in precipitation on station „Zeleno Brdo“.



Slika 4. Usrednjene vrednosti sadržaja olova u padavinama na stanici „Zeleno brdo“.
Figure 4. Average values of lead content in precipitation on station „Zeleno Brdo“.



Slika 5. Godišnja srednja težinska koncentracija olova u padavinama u Evropi [12–22].

Figure 5. Annual weighted arithmetic mean concentration of lead in precipitation for Europe [12–22].

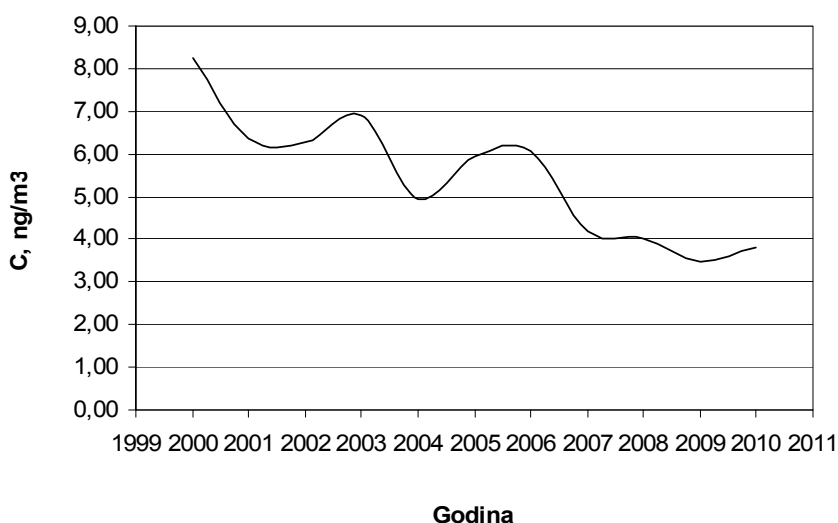
olova u vazduhu u regionu Evrope u periodu od 2000. do 2010. godine.

Kao što se može videti sa slike 5, u navedenom periodu posle naglog povećanja koncentracije olova u padavinama u 2001. godini i pada u 2002, nije bilo značajnije promene. U 2003. primetan je blag porast, nakon čega do 2007. godine koncentracija olova ostaje skoro nepromenjena. Od 2007. uočljiv je blag pad. Izraženi maksimumi u 2003. i 2007. godini nisu prisutni. Takođe, može se videti i da su od 2003. godine prosečni nivoi koncentracija olova u padavinama u Evropi znatno niži od onih u našoj zemlji. Ovaj raskorak u nivou koncentracije olova donekle može biti i posledica razlike u metodama uzorkovanja padavina. Kao što je već napomenuto, za region Evrope usrednjeni su rezultati analiza padavina sakupljenih i „bulk“ i „wet only“ metodom, a za našu zemlju samo „bulk“ metodom koja po

prirodi daje nešto veće rezultate zbog doprinosa suve depozicije.

Pregledom podataka za koncentraciju olova u vazduhu primećuje se opadajući trend sa blagim oscilacijama. Uočljiv je blag porast koncentracije olova u vazduhu u 2003. godini i blag pad u 2007. Kao ni na slici 5, nisu prisutni izraženi maksimumi u 2003. i 2007. godini. Nažalost, ove vrednosti koncentracije olova u vazduhu nije moguće uporediti sa podacima za našu zemlju, jer za ovaj period nisu dostupni.

Iz priloženog se može zaključiti da uočena povećanja koncentracije olova na stanici „Kamenički vis“ u 2003. i 2007. godini ne pripadaju nekom većem, globalnom trendu, već da su najverovatnije užeg, lokalnog karaktera. Za dalje objašnjenje i razumevanje ovih povećanja, posmatrani su i prosečni godišnji nivoi emisije olova u našoj zemlji i zemljama u okruženju. Pre



Slika 6. Srednje godišnje vrednosti koncentracije olova u vazduhu u regionu Evrope [12–22].

Figure 6. Annual mean concentration of lead in air for European region [12–22].

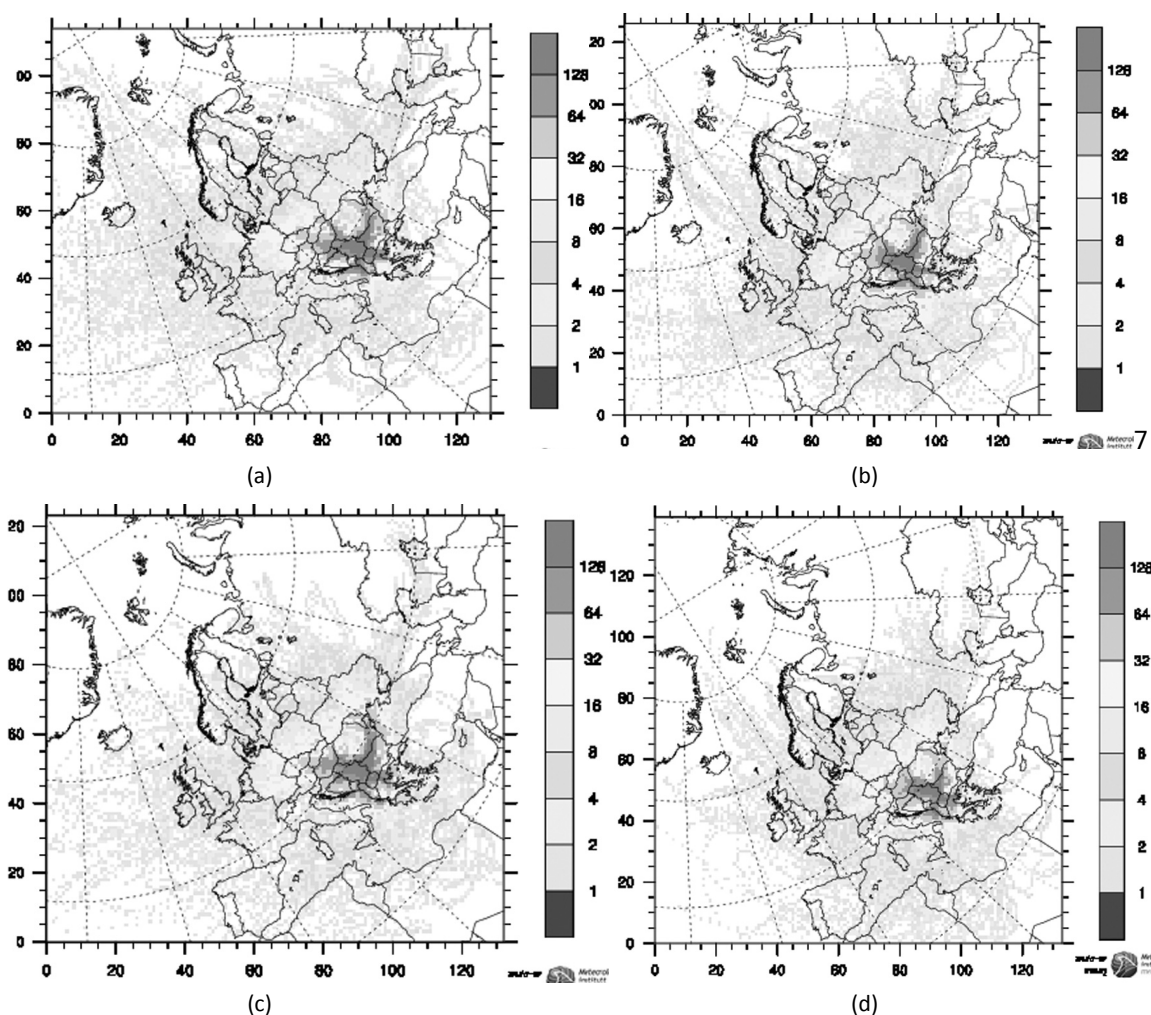
nego što se tome pristupilo analizirano je kretanje vazdušnih masa koje dospevaju do stanice „Kamenički vis“. Za potrebe ovog ispitivanja korišćene su dvodimenzionalne mape trajektorija na godišnjem nivou, dostupne na sajtu EMEP-a.

Mape trajektorija zasnovane su na devedesetšestočasovnim trajektorijama unazad, koje se računaju za četiri perioda u toku dana. Devedesetšestočasovne trajektorije unazad dobijene su praćenjem položaja elementa vazduha na svaka dva sata vraćajući se unazad ukupno 96 h. Za svaki od ovih perioda dobijene dvodimenzionalne trajektorije su definisane kao zbir trajektorija sa 49 tačaka uključujući i posmatranu lokaciju. Proračun dvodimenzionalnih trajektorija zasniva se na meteorološkim podacima koji su dobijeni upotrebom modela numeričke prognoze IFS (*Integrated Forecast System*) na osnovu mreže sa horizontalnom rezolucijom od 50 km×50 km. Na mapama (slike 7a–7d) prikazana je učestanost prelaska elemenata vazdušne mase preko pojedinačnih ćelija mreže, pri čemu je za svaku ćeliju mreže sabiran broj prelazaka u toku godine. Kako bi se

što bolje protumačili rezultati dobijeni „bulk“ metodom, u ovom slučaju su razmatrane mape koje sadrže sve dane u toku godine, nezavisno od toga da li je na izabranoj lokaciji tog dana bilo padavina ili ne.

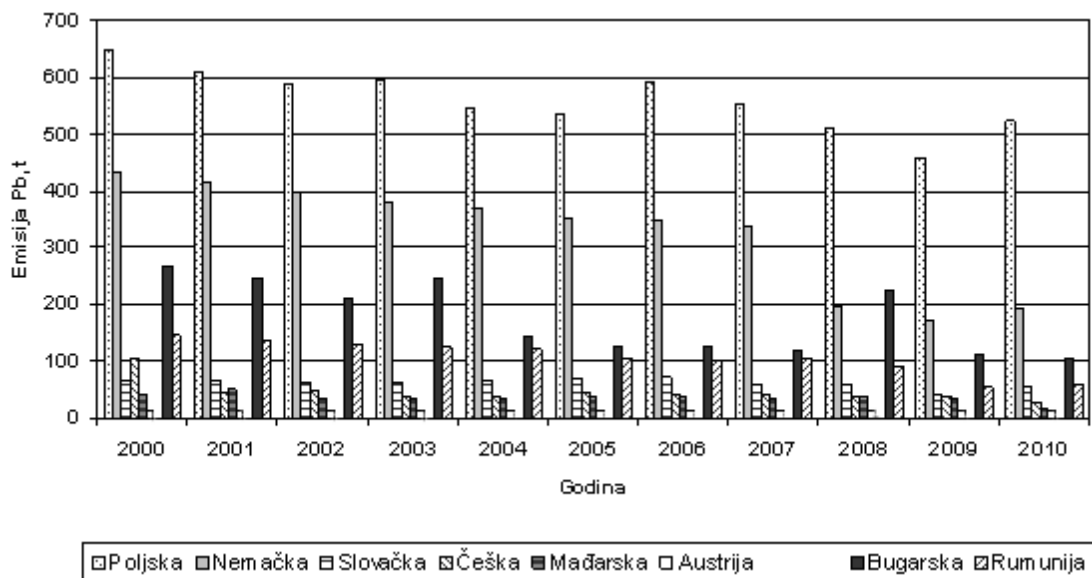
Nažalost za EMEP stanicu „Kamenički vis“ ovakve mape su dostupne samo od 2007. godine. Međutim, stiče se utisak da iz godine u godinu nema veće promene u pravcu i učestanosti kretanja vazdušnih masa pa bi se moglo pretpostaviti da su slični uslovi vladali i tokom prethodnih godina.

Analizom 96 časovnih trajektorija unazad za period 2007–2010. godine (slike 7a–7d) jasno se vidi da vazdušne mase dominantno dospevaju do stanice „Kamenički vis“ iz dva pravca, severozapad i severoistok. Imajući to u vidu, pokušano je prevashodno da se dođe do podataka o emisiji olova u zemljama koje se prostiru u tim pravcima, ali je isto urađeno i za našu zemlju i zemlje u okruženju čija bi emisija prema ovim mapama mogla da ima značajniji uticaj na izmerene koncentracije. Prikupljeni rezultati su prikazani na slikama 8 i 9.



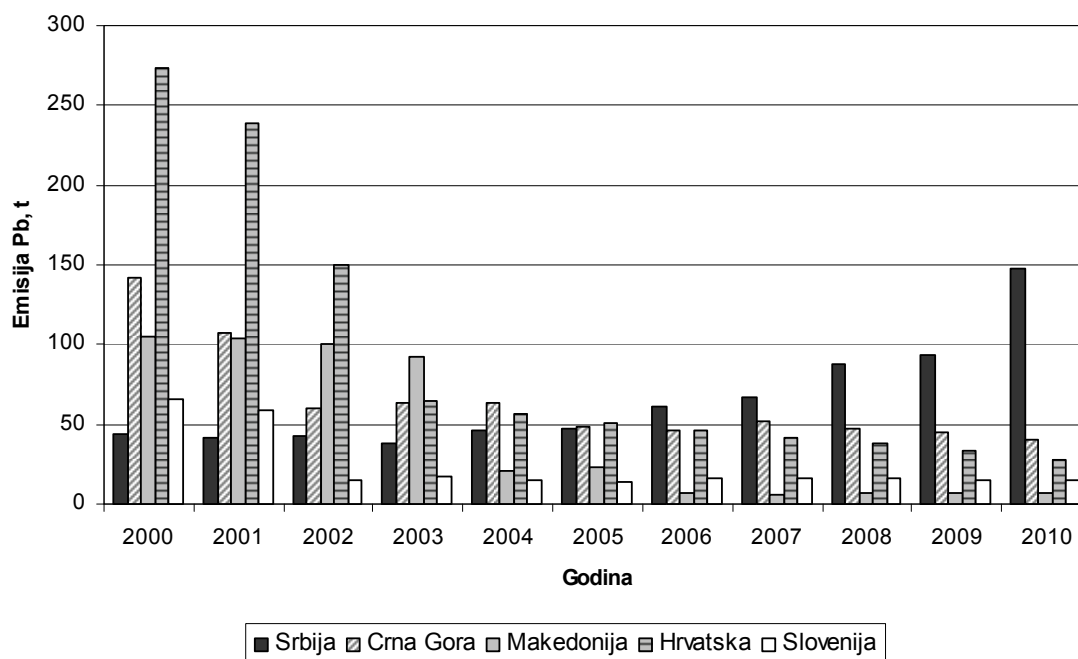
Slika 7. Dvodimenzionalne mape trajektorija unazad za stanicu „Kamenički vis“ [24]; a) 2007, b) 2008, c) 2009 i d) 2010. godina.

Figure 7. Two dimensional maps of annual trajectories crossings for station „Kamenički Vis“ [24]; a) 2007, b) 2008, c) 2009, d) 2010.



Slika 8. Prosečni godišnji nivoi emisije olova u zemljama u okruženju [23,24].

Figure 8. Average national levels of lead emissions for surrounding countries [23,24].



Slika 9. Prosečni godišnji nivoi emisije olova u zemljama bivše Jugoslavije [23,24].

Figure 9. Average national levels of lead emissions for countries of former Yugoslavia [23,24].

U periodu od 2000. do 2010. godine za većinu zemalja karakteristično je snižavanje nivoa ukupne emisije olova, koje je u najvećoj mjeri posledica prelaska na korišćenje bezolovnog benzina u drumskom saobraćaju. Preostala količina emitovanog olova u najvećoj mjeri potiče iz proizvodnje električne i toplotne energije, procesa sagorevanja u industriji i iz proizvodnje gvožđa i čelika [25].

U zemljama koje se prostiru u pravcu severozapada u odnosu na našu zemlju nisu zabeleženi značajniji porasti nivoa prosečne godišnje emisije olova u 2003.

godini, niti u periodu od 2007. godine. U Mađarskoj posle manjeg porasta nivoa emisije olova u 2001. godini i izrazitijeg pada u 2002. godini nema značajnijih promena do 2010. godine, a prosečne godišnje vrednosti emisije se uz manje promene kreću od 32 do 38 t. Prosečna vrednost godišnje emisije olova u Austriji nije se bitnije menjala u periodu od 2000. do 2010. godine. Nivo emisije olova je niži nego u drugim zemljama, i kretao se od 11,90 (2000. g) do 14,85 t (2010. g). Promenu prosečne godišnje emisije olova u Češkoj karakteriše oštar pad u prve dve godine (2000–2001) sa

107,71 na 46,70 t, nakon čega se nivo emisije do 2009. godine uz manja kolebanja održava na istom nivou. U 2010. godini ponovo je zabeležen pad emisije olova do nivoa od 26,19 t. Nivo emisije olova u Slovačkoj je od 2000. do 2008. godine pretežno varirao u opsegu od 60 do 70 t. Nakon toga je zabeležen izrazit pad u 2009. godini do 41,85 t, a potom nešto blaži porast u 2010. godini. U ovom periodu, najviši prosečan godišnji nivo emisije olova u posmatranim državama održao se u Nemačkoj i Poljskoj. U Nemačkoj je nivo emisije olova od 2000. do 2007. godine bio u blagom padu, smanjujući se sa 433,46 t, koliko je iznosio u 2000. godini, do 338,51 t, koliko je iznosio u 2007. godini. U 2008. godini emisija olova je drastično smanjena na 199,06 t, a sličan nivo se održao i u narednim godinama. Znatno viši nivo emisije se u istom periodu održavao u Poljskoj. U 2000. i 2001. godini bio je preko 600 t, da bi od 2002. do 2008. godine varirao od 500 do 600 t.

U pravcu severoistoka, u odnosu na našu zemlju, nivo emisije olova detaljnije je analiziran samo u Rumuniji i Bugarskoj. U Rumuniji je zabeležen konstantan pad nivoa prosečne godišnje emisije olova u ovom periodu sa vrednosti od 145 t na nivo od oko 60 t. U prvom delu posmatranog perioda, do 2005. godine, zabeležen je prilično konstantan pad nivoa prosečne godišnje emisije olova od 1,7–5%, da bi u 2005. i 2009. godini ovaj pad bio znatno oštiji. U Bugarskoj nivo emisije olova se značajno menjao u periodu od 2000. do 2010. godine, ali uopšteno ima opadajući trend. Jasno su uočljiva dva porasta nivoa emisije u 2003. i 2008. godini. U 2003. godini ovaj porast je nešto umerenijeg intenziteta i njime se donekle nivo emisije vraća na one u 2000. i 2001. godini, dok je u 2008. godini zabeležen izrazit porast emisije olova. Što se tiče država koje se prostiru dalje u ovom pravcu, razmatrane su još Moldavija i Ukrajna. Podaci za ove zemlje nisu kompletni za posmatrani period, pa zato nisu ni detaljnije analizirani. Ono što se ipak iz dostupnog materijala može videti je da Moldavija nije mogla da ima značajan uticaj na našu zemlju, jer je u periodu 2007–2010. zabeležen jako nizak nivo emisije olova koji se kretao od 1 do 3 t. Nasuprot tome, u Ukrajni je u tom periodu zabeležen značajno visok nivo emisije olova. Od podataka o nivou emisije olova za Ukrajinu dostupni su samo podaci za period 2006–2010. godina. U 2006. i 2007. nivo emisije olova je iznosio oko 300 t, da bi se u toku sledeće tri godine postepeno smanjivao do 159 t.

Od zemalja u okruženju čija bi emisija olova prema prikazanim mapama trajektorija mogla da ima značajniji uticaj na izmerene koncentracije na lokaciji „Kamenički vis“, posmatrane su još Albanija i Italija. Pregledom zvanično prijavljenih vrednosti emisije u ovim godinama može se zaključiti da je od ove dve zemlje jedino Italija svojom emisijom mogla značajnije da utiče na kvalitet vazduha na posmatranoj lokaciji. U Albaniji je u 2003.

zabeležen pad emisije olova, kao i u 2005. i 2006. godini kada dolazi na nivo ispod 10 t, koji se održava i u narednim godinama. U Italiji je zabeležen značajan pad nivoa prosečne godišnje emisije olova u periodu od 2000. do 2002. godine, kada se dostiže nivo od oko 250 t koji u većoj meri ostaje konstantan i u narednom periodu. Iako je zabeleženo značajno smanjenje nivoa emisije (73,4%), važno je napomenuti da su nivoi prosečne godišnje emisije, u odnosu na ostale zemlje, značajno visoki. Fokusirajući se posebno na 2003, 2007. i kasnije godine, uticaj ove zemlje bi mogao biti samo u vidu približno konstantnog doprinosa tokom posmatranog perioda, koji je prouzrokovan relativno visokim i približno konstantnim nivoom emisije olova.

Što se tiče podataka iz zemalja bivše Jugoslavije, analizirani su podaci za Srbiju, Hrvatsku, Sloveniju, Crnu Goru i Makedoniju (slika 9). Podaci o prosečnim godišnjim emisijama olova za Bosnu i Hercegovinu i Republiku Srpsku nisu bili dostupni.

U Crnoj Gori posle nešto oštrijeg pada nivoa emisije u prve tri godine, sa 142 na 60 t, nastavlja se opadajući trend uz manje oscilacije i u narednom periodu, ali znatno umerenijim tempom, dostižući vrednost od 40 t u 2010. godini. U Hrvatskoj je u datom periodu, zabeležen pad nivoa emisije olova, i to naročito u 2002. i 2003. godini. Ovaj pad, kao i nešto blaži opadajući trend u narednim godinama, objašnjavaju se pre svega drastičnim smanjenjem emisije olova iz drumskog saobraćaja, koji je sa velikim doprinosom učestvovao u ukupnoj emisiji [26]. U Sloveniji je zabeležen pad emisije olova i to najviše u periodu od 2000. do 2002. godine, od čak 76,5%, sa 65,50 na 15,42 t. U periodu od 2003. godine vrednost prosečne godišnje emisije olova se bitnije ne menja i kreće se od 16,75 (2003. g) do 14,12 t (2005. g). U Makedoniji je u 2004. godini zabeležen značajan pad nivoa emisije olova od 77%, sa prosečne vrednosti od 100 t u prethodnom periodu na 20 t i niže, u kasnijim godinama.

U ovom periodu je jedino u našoj zemlji došlo do povećanja emisije olova. Prema dostupnim podacima od 2004. godine nešto umerenijim tempom, a znatno izraženije od 2006. godine, ukupna godišnja emisija olova je porasla sa nivoa od približno 40 na 60 t/god u 2006, a potom i do 147,7 t/god u 2010.

ZAKLJUČAK

Na osnovu iznetih rezultata praćenja sadržaja olova u padavinama uzorkovanim na lokaciji „Kamenički vis“ može se zaključiti da je u periodu od 2000. do 2010. godine došlo do značajnog povećanja koncentracije olova u 2003. i 2007. godini. U prilog ovoj tvrdnji ide i to da su na sve tri krive, dobijene usrednjavanjem podataka, vidljive ove promene. Takođe, opaža se i da posle 2007. godine koncentracija olova uz nešto umerenije promene ostaje na ovom višem nivou.

Iz poređenja dobijenih rezultata sa rezultatima analiza padavina drugih zemalja u Evropi i podacima o koncentraciji olova u vazduhu proizilazi zaključak da uočena povećanja nisu deo većeg trenda u regionu Evrope, već da su specifična za ovu lokaciju.

Pregledom prosečnih nivoa emisije olova u zemljama u neposrednom okruženju stiže se utisak da većina zemalja svojom ukupnom emisijom nije mogla da ima veći uticaj na detektovano povećanje koncentracije olova u padavinama. Prema raspoloživim podacima o kretanju vazdušnih masa, prekogranično zagađenje do stanice „Kamenički vis“ dominantno dolazi iz dva pravca, severoistoka i severozapada. Sudeći prema prosečnim nivoima emisije olova, iz pravca severozapada najznačajnije količine olova su mogle doći iz Poljske i Nemačke, a iz pravca severoistoka iz Bugarske i Ukrajine. Ono što je zajedničko za sve posmatrane zemlje je da je na nacionalnom nivou od 2000. do 2010. godine došlo do pada emisije olova. Jedino je u našoj zemlji, počev od 2004. godine pa u svakoj narednoj, zabeležen porast emisije olova. Takođe, veći deo naše zemlje se prostire u pravcu severozapada u odnosu na stanicu „Kamenički vis“, pa sudeći prema prikazanim trajektorijama, i znatan deo zagađujućih materija koje se emituju u našoj zemlji dospeva do nje.

Što se tiče povećanja koncentracije olova u padavinama u 2003. godini, u našoj zemlji u toj godini nije zabeležen značajniji porast emisije olova, pa se može zaključiti da ono u najvećoj meri potiče od prekograničnog transporta. U toj godini je, iz grupe analiziranih zemalja, jedino u Bugarskoj zabeležen sličan porast emisije olova. Detektovano povećanje je svakako rezultat kombinovanog doprinosa više izvora, ali se nažalost u ovom trenutku ne raspolaže sa dovoljno podataka koji bi pokazali u kojoj meri je ono rezultat ovog porasta emisije.

Zabeležena povećanja koncentracije olova u 2007. i kasnije, najverovatnije su u najvećoj meri rezultat povećanja nivoa emisije olova u našoj zemlji.

Važno je napomenuti da se svi izvedeni zaključci odnose na trenutno dostupne podatke i validni su onoliko koliko su validni podaci na osnovu kojih su izneti. Podatke o prosečnim godišnjim emisijama posebno treba uzeti sa rezervom jer su u manjoj ili većoj meri podložni promenama do kojih može doći revizijom metoda i faktora koji su korišćeni za proračun emisije. Svakako, analizom objedinjenih podataka dobijenih praćenjem zagađenosti padavina, vazduha i podataka o emisijama u narednom periodu dobiće se bolji uvid u poreklo utvrđenog zagađenja.

Zahvalnica

Autori rada se ovom prilikom zahvaljuju Agenciji za zaštitu životne sredine Republike Srbije, Republičkom hidrometeorološkom zavodu Srbije iz Beograda, što su omogućili realizaciju istraživanja objavljenih u ovom

radu i Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, koje je svojim finansiranjem kroz projekat br. TR 34023 pomoglo ova istraživanja.

LITERATURA

- [1] D. Đorđević, J. Knežević, B. Milić-Petrović, S. Kostolski, Lj. Novaković, *Meteorološki godišnjak 3. – Kvalitet vazduha*, Republički hidrometeorološki zavod, Beograd, 2008, str. 27–31.
- [2] A. Tripić-Stanković, A. Čosović, V. Adamović, *Praćenje sadržaja teških metala u padavinama u nenastanjenjnoj oblasti „Kamenički vis“*, *Ecologica* **63** (2011) 477–480.
- [3] T. Niisoe, E. Nakamura, K. Harada, H. Ishikawa, T. Hitomi, T. Watanabe, Z. Wang, A. Koizumi, *A global transport model of lead in the atmosphere*, *Atmos. Environ.* **44** (2010) 1806–1814.
- [4] A.G. Allen, E. Nemitz, J.P. Shi, R.M. Harrison, J.C. Greenwood, *Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom*, *Atmos. Environ.* **35** (2001) 4581–4591.
- [5] Z. Popović, *Meteorologija*, Naučna knjiga, Beograd, 1988.
- [6] R. Chester, M. Nimmo, G.R. Fones, S. Keyse, J. Zhang, *The solubility of Pb in coastal marine rainwaters: pH-dependent relationships*, *Atmos. Environ.* **34** (2000) 3875–3887.
- [7] J.M. Pacyna, E.G. Pacyna, W. Aas, *Changes of emissions and atmospheric deposition of mercury, lead, and cadmium*, *Atmos. Environ.* **43** (2009) 117–127.
- [8] *Postupci i način osmatranja i merenja kvaliteta vazduha i padavina u mreži meteoroloških stanica*, Savezna republika Jugoslavija, Savezni hidrometeorološki zavod, Beograd, 1992, str. 59–63.
- [9] *EMEP Manual for Sampling and Chemical Analysis*, Norwegian Institute for Air Research, Kjeller, 1996, pp. 775–779.
- [10] *WMO/GAW Global Atmosphere Watch Guide*, 1996, pp. 1101–1200.
- [11] W. Aas, K. Breivik, *Heavy metals and POP measurements*, MSC-E&CCC, Norway, 2007, pp. 365–374.
- [12] T. Berg, A.G. Hjellbrekke, R. Larsen, *Heavy metals and POP measurements 2000 – EMEP/CCC-Report 9/2002*, Norwegian Institute for Air Research, Kjeller, 2002, pp. 31–56.
- [13] W. Aas, A.G. Hjellbrekke, *Heavy metals and POP measurements 2001 – EMEP/CCC-Report 1/2003*, Norwegian Institute for Air Research, Kjeller, 2003, pp. 31–58.
- [14] W. Aas, K. Breivik, *Heavy metals and POP measurements 2002 – EMEP/CCC-Report 9/2004*, Norwegian Institute for Air Research, Kjeller, 2004, pp. 16–17.
- [15] W. Aas, K. Breivik, *Heavy metals and POP measurements 2003 – EMEP/CCC-Report 9/2005*, Norwegian Institute for Air Research, Kjeller, 2005, pp. 15–16.
- [16] W. Aas, K. Breivik, *Heavy metals and POP measurements 2004 – EMEP/CCC-Report 7/2006*, Norwegian Institute for Air Research, Kjeller, 2006, pp. 15–16.

- [17] W. Aas, K. Breivik, Heavy metals and POP measurements 2005 – EMEP/CCC-Report 6/2007, Norwegian Institute for Air Research, Kjeller, 2007, pp. 15–16.
- [18] W. Aas, K. Breivik, Heavy metals and POP measurements 2006 – EMEP/CCC-Report 4/2008, Norwegian Institute for Air Research, Kjeller, 2008, pp. 15–16.
- [19] W. Aas, K. Breivik, Heavy metals and POP measurements 2007 – EMEP/CCC-Report 3/2009, Norwegian Institute for Air Research, Kjeller, 2009, pp. 15–16.
- [20] W. Aas, K. Breivik, Heavy metals and POP measurements 2008 – EMEP/CCC-Report 3/2010, Norwegian Institute for Air Research, Kjeller, 2010, pp. 16–17.
- [21] W. Aas, K. Breivik, Heavy metals and POP measurements 2009 – EMEP/CCC-Report 3/2011, Norwegian Institute for Air Research, Kjeller, 2011, pp. 16–17.
- [22] W. Aas, K. Breivik, Heavy metals and POP measurements 2010 – EMEP/CCC-Report 3/2012, Norwegian Institute for Air Research, Kjeller, 2012, pp. 16–17.
- [23] European Environmental Agency, <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/data-viewers/air-emissions-viewer-lrtap> (1-22. oktobar 2012)
- [24] Convention on Long-range Transboundary Air Pollution, <http://www.ceip.at/overview-of-submissions-under-clrtap/> (1-22. oktobar 2012)
- [25] Long-term changes of Heavy Metal Transboundary Pollution of the Environment (1990–2010), EMEP contribution to the revision of the Heavy Metal Protocol, Status Report, 2012.
- [26] Okoliš na dlanu I-2009, AZO-Agencija za zaštitu okoliša, Zagreb, 2009.

SUMMARY

LEAD IN ATMOSPHERIC PRECIPITATION: ANALYSIS OF ATMOSPHERIC PRECIPITATION POLLUTION MONITORING DATA FOR LOCATION “KAMENIČKI VIS”, SERBIA

Aleksandar R. Čosović¹, Aleksandra B. Tripić-Stanković², Vladimir M. Adamović¹, Jelena S. Avdalović¹, Zorica R. Lopičić¹

¹*Institute for Technology of Nuclear and Other Mineral Raw Materials, Belgrade, Serbia*

²*Serbian Environmental Protection Agency, Belgrade, Serbia*

(Professional paper)

In this paper, an overview of data collected during monitoring of lead content in atmospheric precipitation on GAW/EMEP (Global Atmosphere Watch/European Monitoring and Evaluation Programme) station “Kamenički Vis”, Serbia from 2000 to 2010 is given. Annual arithmetic mean concentrations, weighted arithmetic mean concentrations, and median of week samples are presented. Obtained data was compared with results of analysis of atmospheric precipitation collected on experimental EMEP station “Zeleno brdo”, Serbia and discussed in the scope of European average levels of lead content in precipitation and air. Significant increase of average annual lead content in precipitation was observed in 2003 and 2007. The observed peaks cannot be seen on average European trends, thus leading to the conclusion that the recorded increases are characteristic for the local region. In order to further discuss the nature and direction of possible sources of detected lead pollution, a short analysis of lead emission data was performed. An effort was made to gather data from the countries that lay in directions from which dominant winds blow, as well as for Serbia. For this purpose, total national emissions from LRTAP Convention emission inventory report and EMEP emission inventory were used, as well as data published by relevant national authorities. According to these emission levels, the majority of the surrounding countries couldn't have contributed much to the recorded increases of lead content in precipitation. However, several possible sources were revealed. In all studied countries, emission levels steadily dropped during the analyzed period, whereas only for Serbia a different trend was observed. The presented data leads to the conclusion that the recorded increase of lead content in precipitation in 2003 probably originates from trans-boundary contributions, while increases in 2007 and onwards may come from Serbia's own emissions.

Keywords: Atmospheric precipitation • Lead content • Air pollution