



ИЗВЕШТАЈ ОД КАМПАЊАТА ЗА МЕРЕЊЕ НА ТЕШКИ МЕТАЛИ И ПОЛИЦИКЛИЧНИ АРОМАТИЧНИ ЈАГЛЕВОДОРОДИ ВО СКОПЈЕ 2015-2016

Твининг проект - Понатамошно зајакнување на капацитетите за ефективна
имплементација на асquis во областа на квалитетот на воздухот



Понатамошно зајакнување на капацитетите за ефективна
имплементација на асquis во областа на квалитетот на воздухот

Проектот е финансиран од Европската унија

Содржина

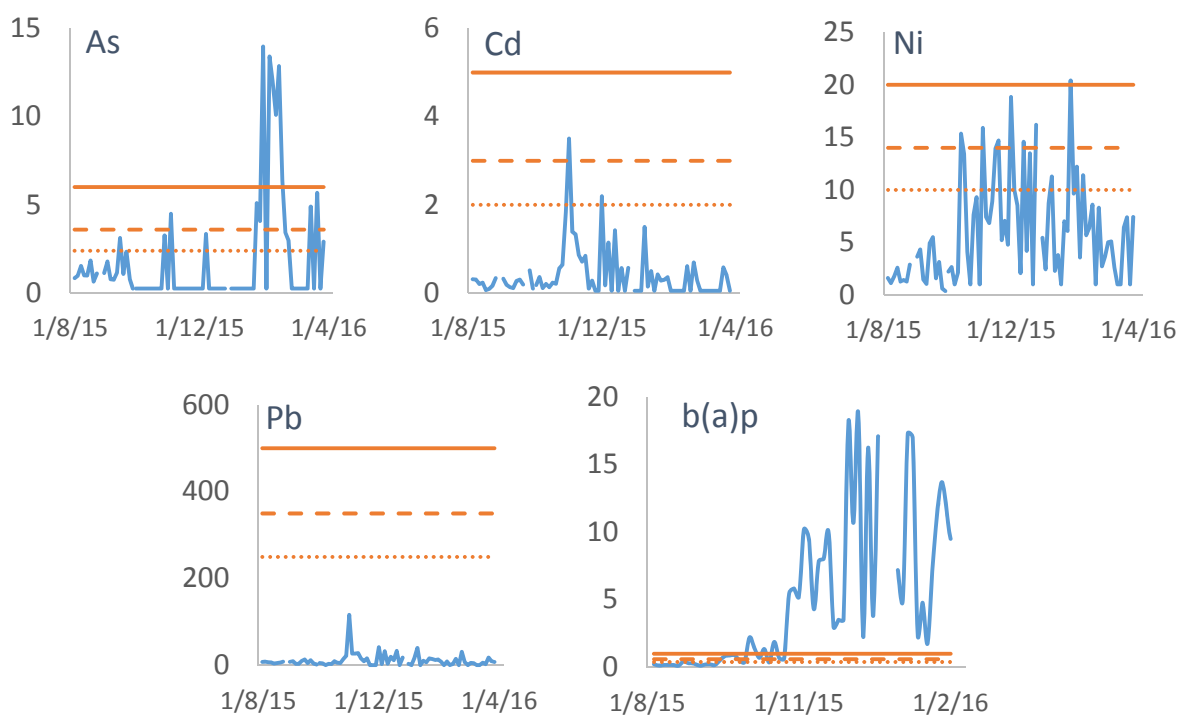
Резиме од спроведените кампањи	3
1. Вовед.....	8
2. Локации на прибирање примероци	9
3. Прибирање примероци и методи на анализа	11
3.1 Инструментални методи	11
3.2 Анализата за определување на уделот на различните извори на загадување	14
4. Резултати и заклучок	16
4.1 Карпош	16
4.1.2 Анализа за определување на уделот на различните извори на загадување во Карпош.....	22
4.2 Тетово	25
5. Извори на емисии	29
6. Споредба со други студии за тешки метали и полициклични ароматични јаглеводороди во Македонија	31
7. Споредба со европските концентрации	33
8. Референции	35
Анекс 1 Тешки метали, PAHs, јони и црн јаглерод во PM ₁₀ , гасови и маса на суспендирани честички мерени во Карпош	36
Анекс 2 PFM во Карпош	42
Анекс 3 Тешки метали во PM ₁₀ , гасови и маса на суспендирани честички мерени во Тетово	47

Резиме од спроведените кампањи

Во периодот од август 2015 до март 2016 година во Карпош, Скопје беше организирана кампања за мерење на тешки метали (НМ – Heavy Metals) и полициклични ароматични јаглеводороди (ПАХ – Polycyclic aromatic hydrocarbons) во суспендираните честички (PM₁₀) во воздухот. Дополнително, во овој извештај беа искористени и податоците од мониторингот (SO₂, NO, NO₂, CO, O₃, PM₁₀, PM_{2.5}) кои редовно се собираат. За потребите на кампањата беа мерени и главни јони (Ca, Cl, K, Mg, оксалат, Na, NH₄, NO₃, SO₄) моносахариди анхидриди (левоглюкосан, маносан и галактосан) и црниот јаглерод во PM₁₀.

Во националното законодавство и законодавството на ЕУ кое се однесува на квалитетот на воздухот (Директиви за квалитет на воздух 2004/107/ЕЗ и 2008/50/ЕЗ), постојат гранични и целни вредности со горни и долни прагови на оценка за одредени елементи и соединенија во воздухот. Овде, годишната гранична вредност за олово и годишната гранична вредност за арсен, кадмиум, никел и бензо(а)пирен, беше споредена со резултатите од кампањата (Слика 1). Кај **бензо(а)пиренот, годишната целна вредност е јасно надмината во текот на кампањата, а најверојатно надмината е и годишната целна вредност во станицата во Карпош**. Кај **тешките метали, целните вредности не беа надминати** при споредбата со просечните вредности од кампањата (Табела 1). Понатаму, според резултатите од кампањата долните прагови на оценка не беа надминати во Карпош.

Нивото на левоглюкосан во Карпош е меѓу највисоките во Европа (просечно изнесува 852 ng/m³, Слика 24), но слични нивоа исто така се измерени и во други мерни кампањи направени во Европа, на пр. Детенхаузен (Германија) и Лукселе (Шведска).



Слика 1. Арсен (As), кадмиум (Cd), никел (Ni), олово (Pb) и бензо(а)пирен (b(a)p) во аеросолите на PM₁₀ во Карпош во периодот август 2015 – март 2016 год. Годишните целни вредности ги претставуваат црвените

линии, додека горниот праг на оценка (UAT) и долниот праг на оценка (LAT) се со испрекинати линии UAT е погорната линија, а LAT е подолната линија.

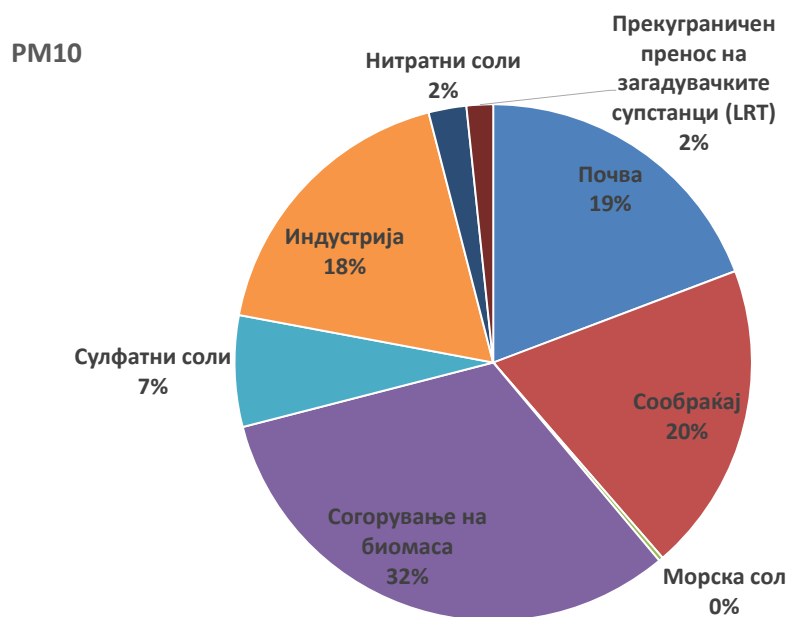
Табела 1. Граничните и целните вредности со горни и долни прагови на оценка дадени во Директивите за квалитет на воздухот и националното законодавство кои се однесуваат на тешки метали и бензо(а)пирен во аеросолите на PM_{10} . Во последната колона се дадени просечните концентрации на секоја загадувачка супстанца во текот на кампањата.

Загадувачка супстанца	Гранична вредност (ng/m ³)	Целна вредност (ng/m ³)	Горен праг на оценка (ng/m ³)	Долен праг на оценка (ng/m ³)	Просечна концентрација (ng/m ³)
Олово	500	-	350	250	11.5
Арсен	-	6	3.6	2.4	1.8
Кадмиум	-	5	3	2	0.4
Никел	-	20	14	10	6.0
Бензо[а]пирен	-	1	0.6	0.4	5.2

При анализата за определување на уделот на различните извори на загадување за податоците од Карпош беше употребен методот на позитивна матрица на факторизација (PMF- positive matrix factorization). За понатамошна анализа беа избрани осум фактори (Слики 2 и 11).

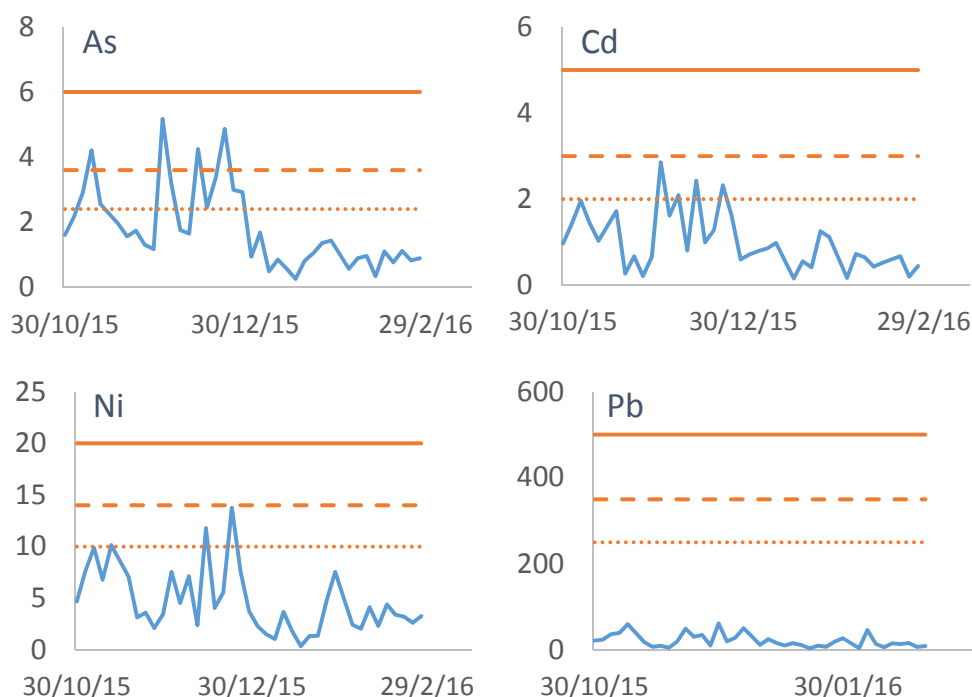
Овие осум извори се Почва (Ф1), Сообраќај (Ф2), Морска сол (Ф3), Согорување на биомаса (Ф4), Сулфатни соли (Ф5), Индустија (Ф6), Нитратни соли (Ф7) и Прекуграничен пренос на загадувачките супстанции (LRT), Ф8).

Според ова решение, најголемиот дел од загадувањето со PM_{10} доаѓа од пет извори, односно почва (19%), сообраќај (20%), согорување на биомаса (32%), сулфатни соли (7%) и индустрија (18%). Останатите три извори (нитратни соли, LRT и морска сол) имаат само мал удел во масата на PM_{10} во станицата во Карпош (Слика 2).



Слика 2. Извори на загадување на PM₁₀ на мониторинг станицата Карпош

Исто така **организирана е и кампања за мерење на тешките метали во Тетово**. Податоците од кампањата покажуваат дека **концентрациите на As, Ni и Cd во аеросолите на PM₁₀ во Тетово се под целните вредности** на ЕУ и се во рамките на границите за квалитет на воздух во ЕУ (Слика 3). Сепак, споредбата со целните вредности е само индикативна, бидејќи мерењата треба да продолжат во текот една цела година со еднаква распространетост во текот на годината со цел да се исполнат целите за квалитетот на податоци од законодавството. Податоците на располагање се ограничени на само четири месеци. Понатаму, комбинатот Југохром Фероалојс ДОО Јегуновце, стационарниот извор со највисоки емисии на прашина во Македонија, кој се наоѓа на околу 15 km од Тетово, беше во ремонт во текот на јануари и февруари. Така, резултатите не ја отсликуваат типичната ситуација. Двомесечниот просек на арсен во периодот октомври-декември (кога Југохром Фероалојс ДОО Јегуновце работеше со нормален капацитет) го надминува долниот праг на оценка (Табела 2).



Слика 3. Арсен (As), кадмиум (Cd), никел (Ni) и олово (Pb) во аеросолите на PM_{10} во Тетово во периодот октомври 2015 – февруари 2016.

Табела 2. Граничните и целните вредности со горни и долни прагови на оценка дадени во Директивните за квалитет на воздухот и националното законодавство кои се однесуваат на тешки метали и бензо(а)пирен во аеросолите на PM_{10} . Во последната колона дадени се просечните концентрации на секоја загадувачка супстанца во текот на мерната кампања во Тетово. Дополнително, во заграда се дадени просечните концентрации во октомври-декември.

Загадувачка супстанца	Гранична вредност (ng/m^3)	Целна вредност (ng/m^3)	Горен праг на оценка (ng/m^3)	Долен праг на оценка (ng/m^3)	Просечна концентрација (ng/m^3)
Олово	500	-	350	250	21 (28)
Арсен	-	6	3.6	2.4	1.8 (2.7)
Кадмиум	-	5	3	2	1.0 (1.4)
Никел	-	20	14	10	4.6 (6.3)

Постоеше одредена загриженост за репрезентативноста на податоците кај двете кампањи. **И двете кампањи беа со времетраење пократко од една година, па со тоа истите не ја одразуваат годишната состојба, меѓутоа даваат индикација за нивоата на концентрациите.** Во кампањата во Карпош, квалитетот на податоците во врска со резултатите за тешките метали анализирани во втората лабораторија беа незадоволителни од причини што дополнително се наведени понатаму во извештајот. Од кампањата во Тетово, јасно се гледа влијанието на Југохром Фероалојс ДОО Јегуновце во квалитетот на воздухот на локално ниво, меѓутоа поради тоа што комбинатот беше во ремонт за време на половина од времетраењето на кампањата, добиените резултати не ја прикажуваат типичната ситуација со квалитетот на воздухот во Тетово.

Несигурноста на резултатите од кампањата за мерење на тешки метали во Скопје значително се одрази врз PMF моделот, особено од аспект на дефинирањето на влијанието на овие сектори со најголем удел во концентрациите на тешки метали. Со цел да се подобри определувањето на уделот на различните извори на загадување, неопходни се податоци од мониторинг на тешките метали и полицикличните ароматични јаглеводороди во подолг временски период и изведување квалитетни анализи на собраните примероци.

1. Вовед

Во Република Македонија беше организирана кампања за мерење со цел да се проучат концентрациите на тешки метали (НМ), левоглюкосан и полициклични ароматични јаглеводороди (ПАН) во воздухот, за да се дознае дали квалитетот на воздухот на локално ниво ги исполнува барањата од Четвртата директива ќерка¹ и CAFÉ Директивата² за овие загадувачки супстанции. Од сите метали споменати во Директивата не беше анализирана живата, бидејќи за оваа загадувачка супстанца дефинирани се само условите за мониторинг (и нема определени гранични ниту целни вредности).

Овие Европски директиви во целост се транспонирани во националното законодавство. Имено, граничните и целните вредности на загадувачките супстанции се пропишани во Уредбата за гранични вредности за нивоа и видови на загадувачки супстанции во амбиентниот воздух и прагови на алармирање, рокови за постигнување на граничните вредности, маргини и толеранција за гранична вредност, целни вредности и долгорочни цели („Службен весник на РМ“ бр. 50/05, 4/13), додека пак горниот и долниот праг на оценка се пропишани во Правилник за критериумите, методите и постапките за оценување на квалитетот на амбиентниот воздух („Службен весник на РМ“ бр. 169/13).

Примероците беа собрани од една мониторинг станица во Скопје и една станица во Тетово во времетраење од 8, односно 4 месеци, во текот на 2015-2016 год. Овде ги прикажуваме временските серии за овие загадувачки супстанции со посебен акцент на граничните и целните вредности определени во националното законодавство и во законодавството на ЕУ. **Дополнително, за град Скопје беше спроведена и студија за определување на уделот на различните извори на загадување. За ваквата студија беа земени филтри за главни јони, црн јаглерод и левоглюкосан во период од 6 месеци. Понатаму, беа искористени и податоци од мониторингот на гасовите (SO₂, NO₂, O₃, CO, бензен) и суспендираните честички (PM_{2.5} и PM₁₀) кои се собрани во Скопје.**

¹ *Директива 2004/107/ЕЗ на Европскиот парламент и Советот за арсен, кадмиум, жива, никел и полициклични ароматични јаглеводороди во амбиентниот воздух

² Директива 2008/50/ЕЗ на Европскиот парламент и Советот од 21 мај 2008г. за амбиентен воздух и почист воздух за Европа

2. Локации на прибирање примероци

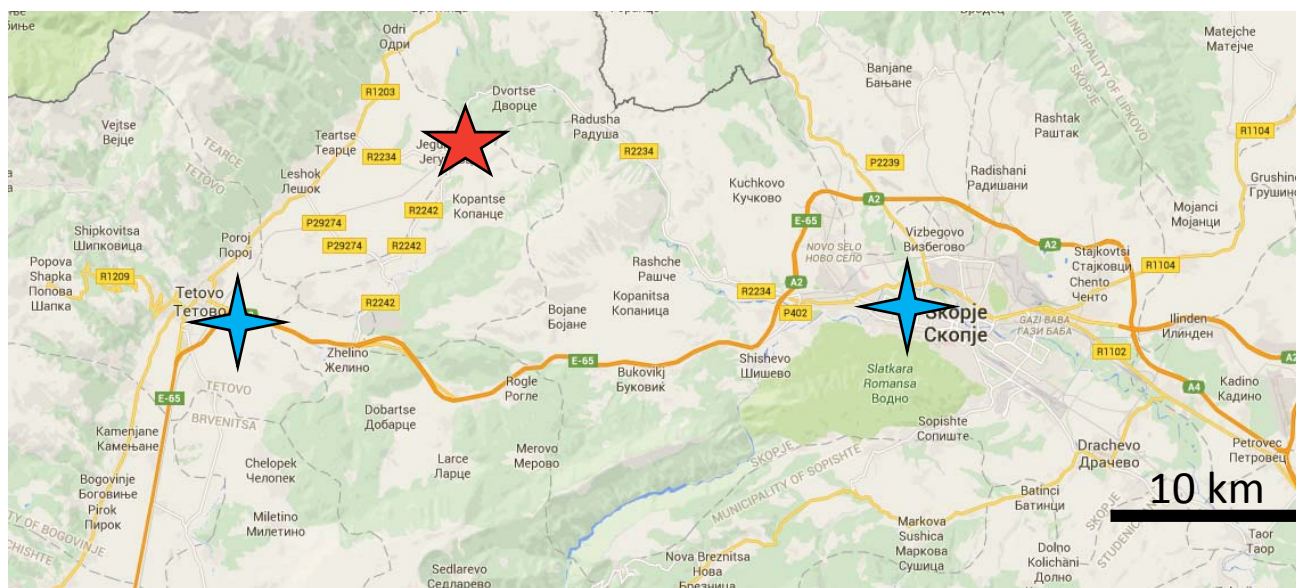
Собирањето на примероци на тешки метали, левоглюкосан и РАН's се одвиваше во градот Скопје, во станицата за мониторинг Карпош, во периодот 5.8.2015-21.3.2016 (Слика 4). Вкупно беа собрани 60 примероци на РАН и јони, 43 примероци на левоглюкосан и 80 примероци на тешки метали. Примероците се собираа со временска динамика на секои три дена. Станицата е категоризирана како урбана позадинска станица, се наоѓа во училишен двор во урбан резиденцијален реон. На оддалеченост од 700m југоисточно од станицата се наоѓа топланата за централно греење „Запад“ која во минатиот период работеше на мазут, но од ноември 2013 год. работи на природен гас. Дополнително, податоците од мониторингот и податоците за главните јони кои беа користени во студијата за определување на уделот на различните извори на загадување се земени од оваа станица.



Слика 4. MCZ семплери со филтри во станица Карпош, август, 2015

Исто така во Тетово, во урбаната станица за следење на загадувањето од сообраќај беа земени примероци на тешки метали во атмосферата (во PM_{10}), (Слика 5). Земањето примероци е извршено во периодот 30.10.2015-27.2.2016. Станицата се наоѓа на оддалеченост од околу 15 km од комбинатот Југохром Феровојс ДОО Јегуновце, стационарен извор со најголемо количество емисии на прашина во Македонија (Слика 5). Во овој извештај, податоците од Тетово се прикажани како временски серии и се споредуваат со граничните и целните вредности дадени во националното законодавство и законодавството на ЕУ. За Тетово не беше направена анализа за определување на уделот на различните извори на загадување поради недостаток од податоци.

Повеќе детали за мерните локации може да се најдат на веб-страницата за квалитетот на воздухот во Македонија (<http://airquality.moepp.gov.mk/?lang=en>) и во Anttila et al., 2015.



Слика 5. Мапа на станиците за мониторинг на квалитетот на воздухот во Карпош и Тетово (сини ѕвездички). Стационарниот извор со најголеми емисии на прашина во Македонија, Југохром Фероалојс ДОО Јегуновце е обележан со црвена ѕвездичка.

3. Собирање на примероци и методи на анализа

3.1 Инструментални методи

Примероците на тешки метали, полициклични ароматични јаглеводороди и главните јони се собираа секои три дена, согласно европскиот стандард EN 12341 Амбиентен воздух, Стандарден гравиметриски метод на мерење за определување на масата на концентрацијата на PM_{10} или $PM_{2.5}$ суспендираните честички. Гасните загадувачки супстанции се мерени согласно европските стандарди EN 14211 (NO_2), EN 14212 (SO_2), EN 14625 (O_3) и EN 14626:2012 (CO), додека масата на суспендираните честички се мери согласно Техничката спецификација (CEN) CEN/TS 16450:2013 ($PM_{2.5}$ и PM_{10}) изготвена од страна на Европскиот комитет за стандардизација.

24-часовните примероци се собираани со тефлонски филтри, на секои три дена. Во Тетово траењето на собирањето на податоци за филтри за НМ и РАН беше променето на 12 часа некаде на половина од кампањата, поради преоптоварување и затнување на филтрите. Преоптоварувањето на филтрите настана поради појава на значително високи концентрации на PM_{10} . Во случајот со главните јони, протокот беше намален на $1\text{ m}^3/\text{h}$ некаде на половина на кампањата, со цел да се продолжи со собирање податоци во времетраење од 24 часа. Што се однесува до податоците за гасовите и суспендираните честички, часовните податоци добиени од континуираниот мониторинг се дадени како дневни просечни вредности согласно примероците на филтри (24 часовен просек од часовните податоци со почеток во часот кога е започнат процесот на земање примерок). Мониторингот на суспендираните честички се однесува на две фракции, како што е наведено во законодавството на ЕУ: фини честички ($PM_{2.5}$) и крупни честички (PM_{10}).

Во текот на кампањата се јавуваа проблеми со повремено снемување на електрична енергија, помали проблеми при семплирањето со филтрите и преоптоварување и затнување на филтрите, што резултираше со мали недостатоци/празнини во податоците.

Преттретманот и анализата на филтрите за тешки метали беа делумно направени во Финскиот институт за животна средина (FEI - Finish Environmental Institute), односно примероците од Карпош за периодот август-септември и сите примероци од Тетово. Делумно, примероците од Карпош за периодот октомври 2015 до март 2016 година беа анализирани во Институтот за заштита на трудот од Србија, кој беше подизведувач на Технолаб од Македонија. Двете лаборатории се акредитирани согласно EN/ISO IEC 17025. Во FEI и во српската лабораторија сите примероци беа дигестирани и анализирани согласно EN 14902:2005. **Методот на FEI се заснова на подготовка на примероците на филтрите со микробранова дигестија со киселина, по што следи анализа со индуктивно споена масена спектрометрија (ICP-MS, Inductively coupled plasma mass spectrometry), додека српската лабораторија во извештајот наведува дека го користи истиот метод на преттретман и атомска апсорпциона спектрометрија со графитна печка GF-AAS (Graphite furnace atomic absorption spectroscopy) за анализа.** Двата метода претставуваат референтни методи наведени во Директивата на Комисијата (ЕУ) 2015/1480 која изменува и дополнува некои Анекси од Директивните 2004/107/ЕЗ и 2008/50/ЕЗ. Квалитетот на податоците на тешки метали од Технолаб не беше задоволителен, како што е наведено во резултатите подолу во овој извештај (Поглавје 4.2).

Примероците на РАН беа екстрахирани и анализирани во Финскиот метеоролошки институт (FMI – Finish Meteorological Institute) во акредитираната лабораторија за квалитет на воздух согласно стандардните EN 15549 и ISO 12884:2000. Методот се заснова на екстракција на дихлومتан по која следи анализа со гасна хроматографија со масен спектрометар (GC-MS, Gas chromatography–mass spectrometry). Стандардот EN

15549 е референтниот метод наведен во Директивата на Комисијата (ЕУ) 2015/1480 која изменува и дополнува некои Анекси од Директивните 2004/107/ЕС и 2008/50/ЕС. Користен е ISO стандардот 12284 за другите полициклични ароматични јаглеводороди, во отсуство на CEN методи.

Филтрите со јони се анализирали за да се открие присуство на амонијак (NH₄), црн јаглен (BC), калциум (Ca), хлор (Cl), магнезиум (Mg), нитрат (NO₃), оскалат (Ox), калиум (K), натриум (Na) и сулфат (SO₄) во Финскиот метеоролошки институт, во лабораторијата за атмосферски аеросолни групи во соработка со Националниот институт за здравство и социјална грижа. Од аспект на анализата на јоните во моментот во тек е подготовка на европски стандард кој ќе биде објавен во 2016-2017 год. Филтрите беа екстрахирани со ултра чиста Milli-Q (MQ) вода и анализирани со јонска хроматографија (IC, Ion Chromatography).

Филтрите со левоглюкосан се анализирани со метод на високо ефективна хроматографија со размена на анјони – масена спектрометрија (HPAEC-MS - anion exchange chromatography-mass spectrometry). Левоглюкосан, маносан и галактосан се продукти на согорувањето на целулоза и хемицелулоза, кои заедно со лигнитот, составните делови на пепелта и некои други состојки од екстракција, се главните состојки на растителната биомаса. Поради тоа што овие моносахарид анхидриди имаат низок притисок на испарување постојат во суспендираната форма во атмосферата. Левоглюкосанот се создава во големи количини при процесот на горење биомаса и поради неговата стабилност во атмосферата преставува добар квалитативен маркер кај горењето биомаса. (Saarnio et al, 2010).

Податоците за левоглюкосанот беа користени како дополнителни податоци за PMF моделирањето, со што се потврди претходната идентификација на изворот за горење биомаса.

Гасовите и масата на суспендираните честички се мерени од страна на Министерството за животна средина и просторно планирање (МЖСПП) во Скопје. Овие компоненти се дел од континуираните мерења на квалитетот на воздухот спроведени од страна на лабораторијата на МЖСПП. Резимето од сите мерења е дадено во Табела 3.

Табела 3. Методи на земање примероци и анализи кои се користени во кампањата. За НМ, РАН, левоглюкосан и јони потребни се лабораториски анализи, додека гасовите, PM_{2.5} и PM₁₀ се мерат со анализатори (колоната за собирање на примероци ги содржи сите потребни податоци)

	Прибирање примероци	Преттретман на примерок	Анализа на преттретман	Лабораторија која изведува анализа
Тешки метали во PM₁₀	Согласно EN 12341 (инструмент: MCZ LVS 16, Derenda)	Дигестија со киселина согласно EN 14902 (инструмент: Milestone Ultrawave 240 ⁹)	ICP-MS анализа согласно EN 14902 (инструмент: Thermo iCAP Q)	FEI, T003, Акредитиран лабораториски центар (Финска)
		Дигестија со киселина согласно EN 14902 (инструмент: непознат)	GF-AAS анализа согласно EN 14902 (инструмент: Varian 240 FS)	Институтот за заштита на трудот (Србија), Подизведувач на Технолаб
РАН во PM₁₀	Согласно EN 12341 (инструмент: MCZ LVS 16)	Soxtherm екстракција во DCM	GC/MS анализа, EN 15549, ISO 12884:2000, Agilent 6890N GC, 5973 MS	FMI, T097, Акредитирана лабораторија за квалитетот на воздух (Финска)

Јони во PM₁₀	Согласно EN 12341 (инструмент: MCZ LVS 16)	Екстракција со ултрачиста вода (MQ)	IC анализа (инструмент: Dionex 1CS-2000 Ion Chromatography System)	FMI, Лабораторија за атмосферски аеросоли во соработка со Националниот институт за здравство и социјалална грижа (Финска)
Левоглукосан (Ma:s)	Семплирање филтри согласно EN 12341 (инструмент: MCZ LVS 16/PM ₁₀ – L)	Екстракција со ултра чиста вода (MQ)	Високо ефективна хроматографија со размена на анјони/MS Dionex ICS-3000	FMI, Лабораторија за атмосферски аеросоли
Сулфур диоксид	EN 14212 (инструмент: ML2050 Анализатор за сулфур диоксид - CASELLA MONITOR)	-	-	МЖСПП (Скопје, Македонија)
Азот оксид	EN 14211 (инструмент: ML2041 Анализатор за азотни оксиди - CASELLA MONITOR)	-	-	МЖСПП (Скопје, Македонија)
Азот диоксид	EN 14211 (инструмент: ML2041 Анализатор за азотни оксиди - CASELLA MONITOR)	-	-	МЖСПП (Скопје, Македонија)
Јаглерод моноксид	EN 14626 (инструмент: ML2030 Анализатор за јаглерод моноксид - CASELLA MONITOR)	-	-	МЖСПП (Скопје, Македонија)
Озон	EN 14625 (инструмент: ML2010 Анализатор за озон - CASELLA MONITOR)	-	-	МЖСПП (Скопје, Македонија)
PM₁₀	CEN/TS 16450 (инструмент: PM10 5030 SHARP Monitor - Thermo Scientific Model)	-	-	МЖСПП (Скопје, Македонија)
PM_{2.5}	CEN/TS 16450 (инструмент: PM2.5 5030 SHARP Monitor - Thermo Scientific Model)	-	-	МЖСПП (Скопје, Македонија)

3.2 Анализата за определување на уделот на различните извори на загадување

Во анализата за определување на уделот на различните извори на хемиските врски во земените примероци користен е **методот на позитивната матрица на факторизација (PMF - positive matrix factorization)**. PMF претставува алатка за анализа на фактори со кои се разложува едноставната матрица (која е комбинација од временска серија на загадувачки супстанции мерени на локацијата) на податоци на две матрици: удел на фактори и профили на фактори, според нивните корелации, односно какви се врски се формираат во временските серии. Овие фактори може да се користат за определување на изворот на загадувањето, односно дали загадувањето се должи на согорување на биомаса или индустриски извори, според познавањето на локалните извори и нивните емисии.

Треба да се потенцира дека **кај PMF**, како и при секое моделирање, **квалитетот на решението од моделот PMF многу зависи од бројот на влезни податоци и квалитетот на податоците**, како и од знаењето на корисникот од аспект на податоците и потенцијалните извори на загадување кои може да имаат влијание врз квалитетот на воздухот на локацијата од која што се земаат примероците.

Функцијата на условна веројатност (CPF - Conditional probability function), е користена за комбинирањето на податоците за ветрот од Карпош во резултатите на PMF факторот. Во CPF пресметката, реонот околу станицата Карпош е поделен на четири сектори: северен, источен, јужен и западен (315-45, 45-135, 135-225 односно 225-315 степени). Пресметан е просечен вектор на ветрот за секој примерок („ден на семплирање“, што претставува 24-часовен примерок, типично од 11:00 часот). CPF го пресметува соодносот на денови кога просечната векторска вредност на правецот на ветрот припаѓа на секој сектор кој бил со највисока вредност за секоја временска серија за секој фактор. За пресметката земени се предвид деновите на семплирање кои имале највисока вредност во факторот (над 0.8-иот перцентил од вредностите на уделите), а кои не се преклопувале едни со други.

CPF дава приближни насоки за изворите на загадување. Треба да се спомене дека во текот на мерењата, брзината на ветровите кај станицата Карпош генерално беше многу мала, што се должи на мирната локација на која се наоѓа станицата во паркот. Ова предизвика одредена несигурност во CPF анализата и покрај тоа што мирните денови (брзина на ветер <1 m/s) не беа земени предвид во CPF.

При употребата на PMF моделот се соочивме со следните предизвици, кои секако влијааа на квалитетот на добиените резултати од моделирањето:

- **Ограничени податоци за гасови и РМ;** недостасуваа одредени податоци за гасови и РМ и имаше празнини во временските серии. Сепак, ова беше земено предвид во моделот;
- Незадоволителен квалитет на дел од податоците за тешки метали поради промена на лабораторијата
 - o Драстична промена на нивоата на концентрациите на одредени тешки метали
 - o Неверодостојни резултати за Al и Zn
 - o Појава на многу резултати со вредности под границата на детекција
 - o Недостаток на информација за граница на детекција и неодреденост на лабораторијата во Србија
- Мала брзина на ветровите во станицата во Карпош;
- Мал број податоци за левоглюкосан; се јавија тешкотии при собирањето на примероци од филтрите со левоглюкосан. Сепак, целокупниот квалитет на податоците за левоглюкосан е добар, па податоците се користеа како дополнителни податоци за идентификација на факторот на биомаса.

- Недостаток на податоци за левоглюкосан, кој претставува типичен маркер за идентификација на загадувањето предизвикано од согорувањето на биомаса
- Недостаток на податоци за локални емисии на тешки метали
- Загадувачките супстанции произлегуваат од многу извори на емисии кои треба логично да се поделени во различни фактори, но исто така моделот може да предизвика мешање на факторите.

4. Резултати и заклучок

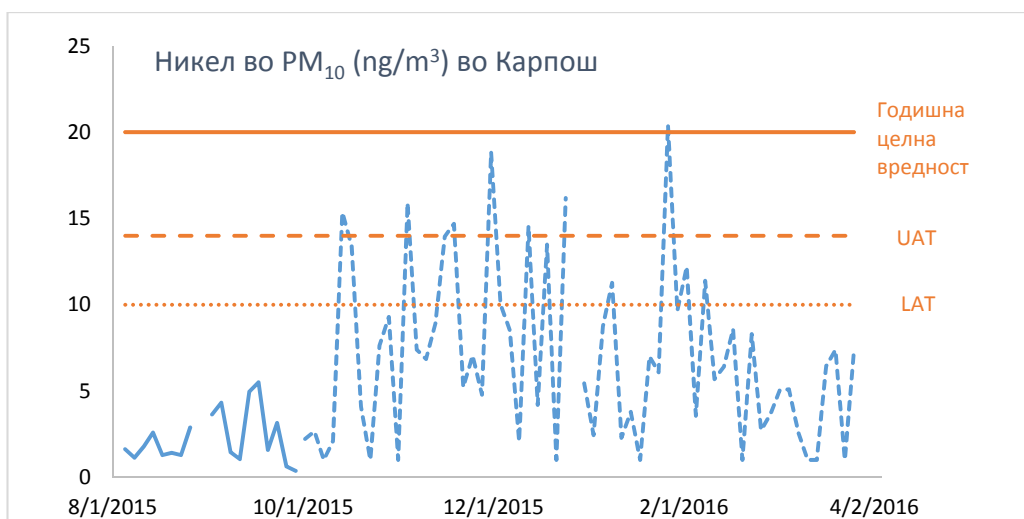
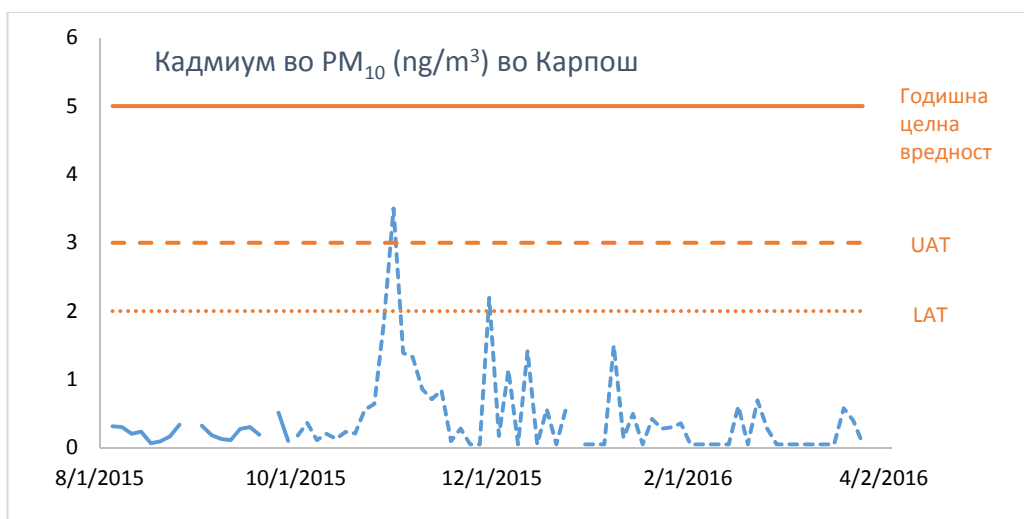
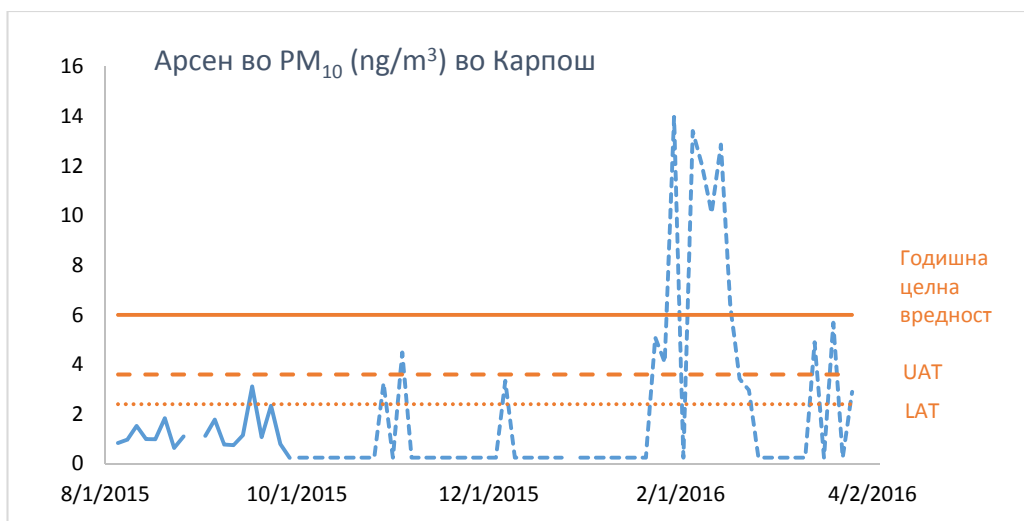
4.1 Карпош

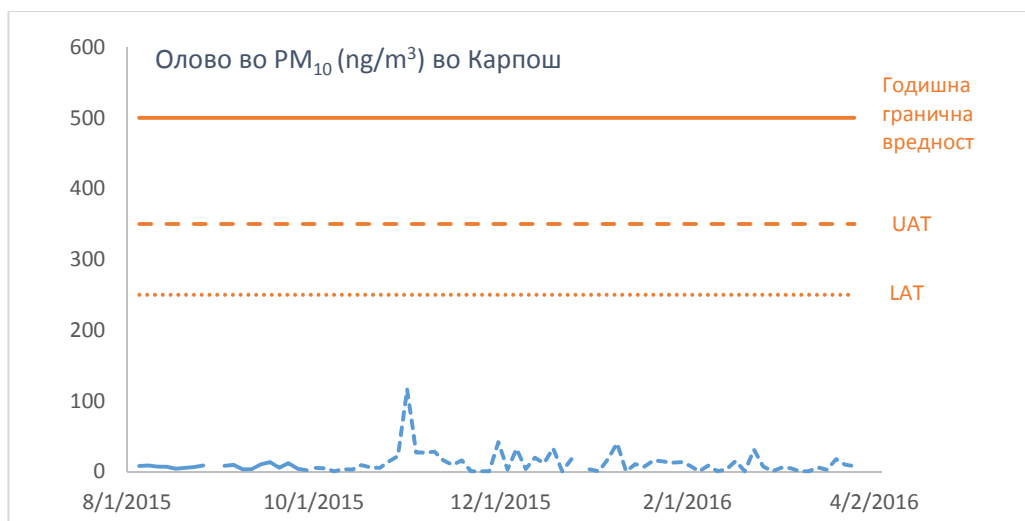
4.1.1 Нивоа на загадувачки супстанции во Карпош

Податоците од кампањата за мерење тешки метали и полициклични ароматични јаглеводороди се прикажани на Сликите 6-9 за компонентите опфатени во законодавството, додека во Анекс 1 се дадени другите НМ, РАН, главни јони, моносахариди анхидриди (МА; левоглюкосан, маносан, галактосан) и податоци од мониторинг. **Нивоата на тешки метали во околината на Карпош**, според податоците од кампањата, **се под граничните и целните вредности** (Табела 4) од ЕУ законодавството (Директиви за квалитет на воздух 2004/107/ЕЗ и 2008/50/ЕЗ). **Просечните концентрации на бензо(а)пирен ги надминуваат целните вредности од ЕУ (1 ng/m³)** и оваа полугодишна кампања покажува дека бензо(а)пиренот во аеросолите на PM₁₀ (просечна годишна концентрација) можеби ја надминува во Карпош, согласно Четвртата директива ќерка за квалитетот на воздухот (2004/107/ЕЗ). Во Табела 5 дадени се и просечните концентрации на тешки метали и РАН кои не се наведени во Директивата за квалитетот на воздухот, а се мерени во текот на кампањата. Нивоата на левоглюкосан во Карпош беа меѓу највисоките измерени во Европа (просечна вредност од 852 ng/m³, табела 9), меѓутоа ваквите нивоа не се единствени. Приближни нивоа се измерени и во некои европски градови (слика 24 и табела Б2 во Анекс 2). На слика 14 се гледа дека месечните просечни вредности на левоглюкосан, b(a)p и PM₁₀ го следат истиот тренд. Ова значи дека горењето биомаса влијае на концентрациите на PM₁₀ во Карпош, што исто така оди во прилог на заклучокот изведен од резултатите од моделот

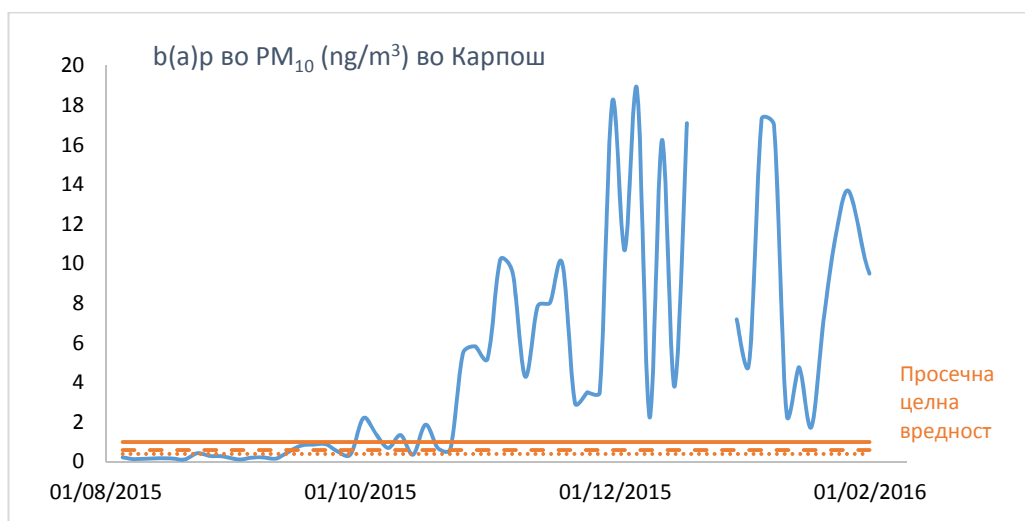
Табела 4. Граничните и целните вредности со горни и долни прагови на оценка, според Директивите за квалитет на воздух за тешки метали и бензо(а)пирен во аеросоли на PM₁₀. Во последната колона дадени се просечните концентрации на загадувачката супстанца во текот на мерната кампањата.

Загадувачка супстанца	Гранична вредност (ng/m ³)	Целна вредност (ng/m ³)	Горен праг на оценка (ng/m ³)	Долен праг на оценка (ng/m ³)	Просечна концентрација (ng/m ³)
Олово	500	-	350	250	11.5
Арсен	-	6	3.6	2.4	1.8
Кадмиум	-	5	3	2	0.4
Никел	-	20	14	10	6.0
Бензо[а]пирен	-	1	0.6	0.4	5.2





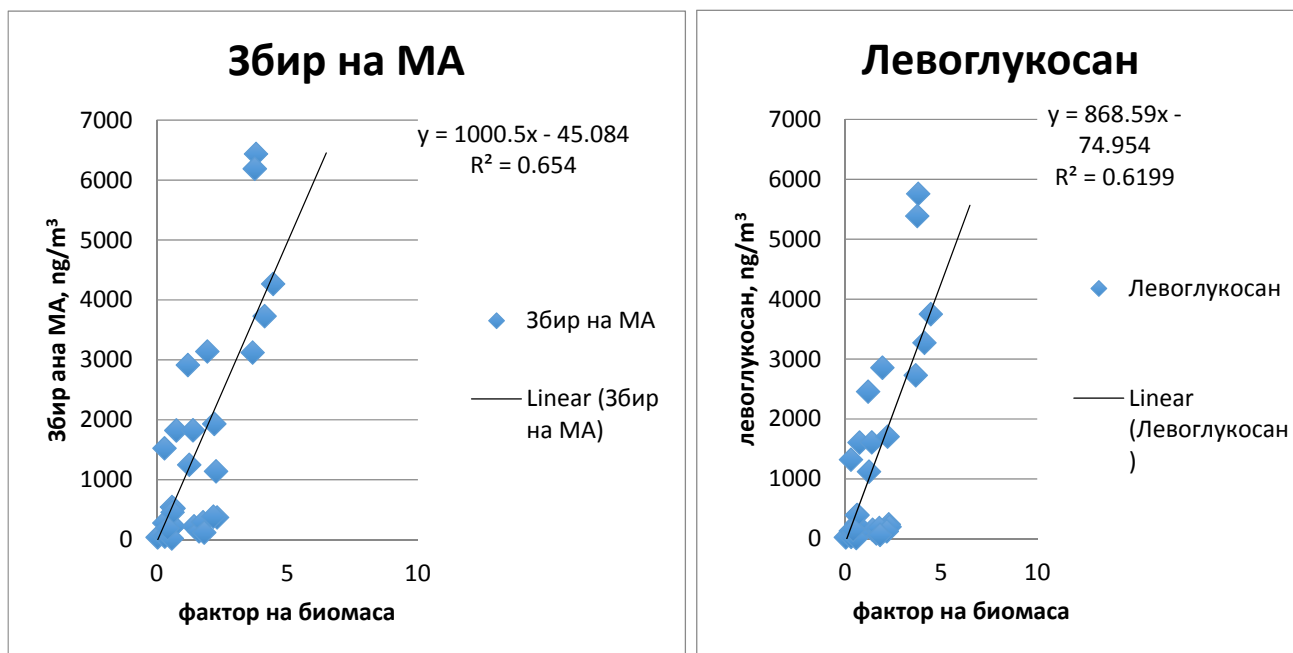
Слики 6-9. Арсен, кадмиум, никел и олово во аеросоли на PM_{10} во Карпош во периодот август 2015 – март 2016 год. Исто така на сликите дадени се годишните целни/гранични вредности со горен праг на оценка (UAT) и со долен праг на оценка (LAT) . Полната сина линија ги прикажува резултатите од филтрите анализирани од страна на FEI, додека испрекинатата сина линија ги покажува филтрите анализирани од Технолаб.



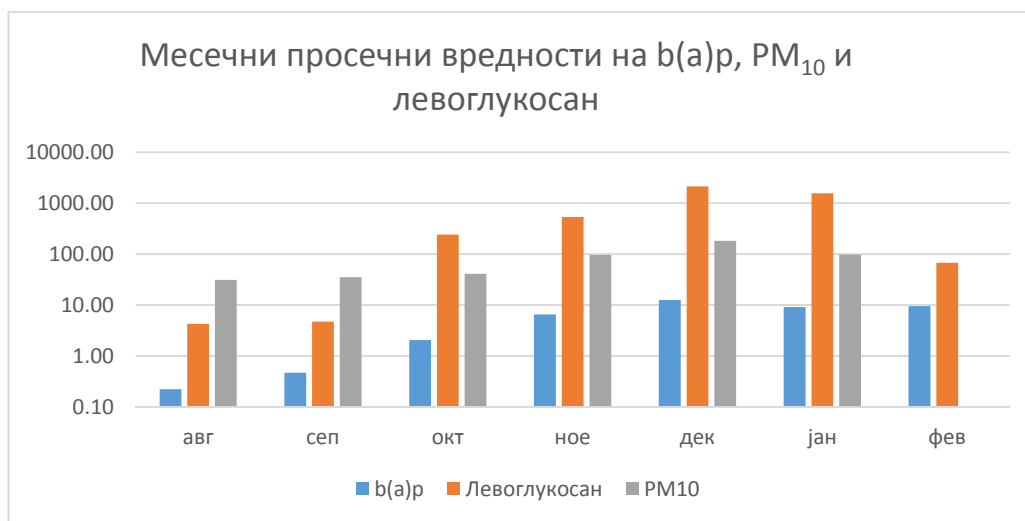
Слика 10. Бензо(а)пирен во аеросоли на PM_{10} во Карпош во периодот август 2015 – февруари 2016 год. Исто така на сликата дадена е годишната целна вредност 1 ng/m^3 . Горниот праг на оценка (UAT, 0.6 ng/m^3) и долниот праг на оценка (LAT, 0.4 ng/m^3) се дадени со испрекинати линии: UAT е погорната линија, додека LAT е подолната.



Слика 11-12. Споредба на левоглукосан и МА (сина полна линија) со временска серија на факторот за горење биомаса од моделот (жолта линија со точки) во аеросолите на PM_{10} , во Карпош во периодот август 2015 – февруари 2016 год.



Слики 13а и 13б. Графики и линеарен приказ на збирот на МА и левоглукосан споредено со временската серија на факторот за горење биомаса од моделот (сина линија) (во аеросоли на PM_{10} во Карпош во периодот август 2015 – февруари 2016 год.



Слика 14. Месечни просечни нивоа на бензо(а)пирен (ng/m^3), PM_{10} ($\mu g/m^3$) и левоглукосан (ng/m^3) од мониторинг станицата Карпош за периодот август 2015 до февруари 2016. Забелешка: Споредбата е направена со користење на логаритамска скала

Кај полицикличните ароматични јаглеводороди, анализата на примероците на филтри е извршена во лабораторијата на FMI. Сепак, за филтрите со тешки метали земени од Карпош, лабораторијата беше променета во текот на кампањата. За жал оваа промена е видлива и во резултатите. Резултатите од првата лабораторија се над дадената граница на детекција, несигурноста од мерењата е во разумни рамки,

лабораторијата има долгогодишно искуство во анализирање на такви филтри, а методот е акредитиран. Понатаму, типично е за некои елементи (како што се елементите кои потекнуваат од почвата Al, Co, Cr, Mn, Fe) да покажуваат слични трендови на концентрациите и ова јасно се гледа во податоците анализирани во FEI лабораторија. Резултатите од лабораторијата во Србија не покажаа сличен тренд, понатаму границата на детектирање и несигурноста од мерењата не беа обезбедени од страна на лабораторијата и покрај неколкуте барања да го стори истото. Втората лабораторија е акредитирана меѓутоа, останува нејасно дали самиот метод на анализа е акредитиран или не. Затоа, **квалитетни податоци за тешки метали се достапни само за првите два месеци од студијата.**

Филтрите се дополнително анализирани за да се открие присуство на други тешки метали и ПАХ, кои не се наведени во Директивата за квалитет на воздух, а резултатите се дадени во Табелите 5 и 6.

Табела 5. Просечни вредности (ng/m^3) на другите тешки метали во текот на кампањата

	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	V	Zn
Просек	916	0.12	1.90	10.8	708	13.7	6.03	2.93	392

Табела 6. Просечни вредности (ng/m^3) на други ПАХs во текот на кампањата.

	phenantrene	anthracene	fluoranthene	pyrene	benz(a)anthracene
Просек	3.42	0.53	8.40	8.05	4.73

	chrycene/triphenylene	benzo(b+j+k)fluoranthene	benzo(ghi)perylene	indeno(1,2,3-cd)pyrene	dibenz(a,h+a,c)anthracene
Просек	6.62	9.24	4.03	3.60	0.49

За време на кампањата, **просечните концентрации на мерените гасови беа под годишните гранични вредности** (Табела 7). Сепак, **надминувањата на годишните и дневните гранични вредности за масата на PM_{10} и $\text{PM}_{2.5}$ беа очекувани.** Во текот на кампањата на филтрите беа собрани и **главни јони и црн јаглерод (BC) во PM_{10} , меѓутоа за овие компоненти нема поставени гранични или целни вредности.** Масата на црн јаглерод е грубо пресметана преку мерење на рефлектанса со помош на MAC коефициент 7.5. Ова треба да биде верификувано со други методи пред да се користат овие резултати за црн јаглерод како апсолутни нивоа. Овде главно нè интересираше флукуацијата на концентрациите во податоците на BC, за потребите на моделирањето, но не и реалната вредност на BC. Во законодавството на ЕУ главните јони во PM_{10} треба да се мерат во една позадинска станица на $100\,000\text{ km}^2$, независно од нивото на концентрациите. Просечните вредности на главните јони и BC се прикажани во Табела 8. Временските серии на овие компоненти се прикажани во Анекс 1.

Табела 7. Просечни вредности ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) на гасови и суспендирани честички за време на кампањата

	CO	O ₃	PM _{2.5}	PM ₁₀	SO ₂	NO	NO ₂	Бензен
Просек	605	33.1	79.9	85.3	1.66	13.1	24.0	0.41

Табела 8. Просечни вредности ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) на главните јони и црн јаглерод (BC) во текот на кампањата.

	Cl	NO ₃	SO ₄	Ох	Na+	NH ₄ ⁺	K+	Mg ²⁺	Ca ²⁺	BC Mass
Просек	0.47	4.77	4.12	0.23	0.14	1.64	1.11	0.07	1.66	222*

* проценета вредност од мерење рефлектанса

Табела 9. Просечни вредности (ng/m^3) од збирот на мерењата на моносахариди анхидриди (МА), левоглюкосан, маносан и галактосан во текот на кампањата.

	левоглюкосан	маносан	галактосан	Збир на МА
Просек	852	120	76	1023

4.1.2 Анализа за определување на уделот на различните извори на загадување во Карпош

За PMF анализата беа тестирани осум решенија (извори) за PMF фактори (слика 11).

Овие осум извори се Почва (Ф1), Сообраќај (Ф2), Морска сол (Ф3), Сегорување биомаса (Ф4), Сулфатни соли (Ф5), Индустија (Ф6), Нитратни соли (Ф7) и Прекуграничен пренос на загадувачките супстанции (LRT) (Ф8).

Првиот фактор (Ф1) вклучува типични компоненти на почвата: алуминиум, железо, манган, кобалт како и хром (почва и извори од индустија) и арсен, цинк, олово и ванадиум кои се типична појава од индустриските извори. Овој извор е наречен **почва**, но исто така може да содржи одредено индустриско загадување, односно загадена почва. Според сликата на CPF, изворот почва е насекаде околу станицата, што е очекувано. 20% од загадувањето на PM₁₀ доаѓа од изворот почва.

Факторот 2 го опфаќа најголемиот дел од бензенот, како и азот монооксид и азот диоксид. Другите компоненти вклучуваат хром, железо, никел (нафта), ванадиум (нафта) и јаглерод монооксид (горење), како и калциум и мали количества полициклични ароматични јаглеводороди. Ф2 е именуван како **сообраќај**. Изворите на сообраќај според CPF доаѓаат од сите четири страни околу станицата, но со најголемо влијание од исток (сообраќајот во Скопје). Сообраќајот има удел од 20% во масата на PM₁₀ честичките.

Факторот 3 содржи најголем дел од натриумот, половина од магнезиумот и една третина од целиот хлор. Ова е јасен извор на **морска сол**, кој главно потекнува од запад, но учеството на овој фактор е незначителен (0.3%) од вкупната маса на PM₁₀.

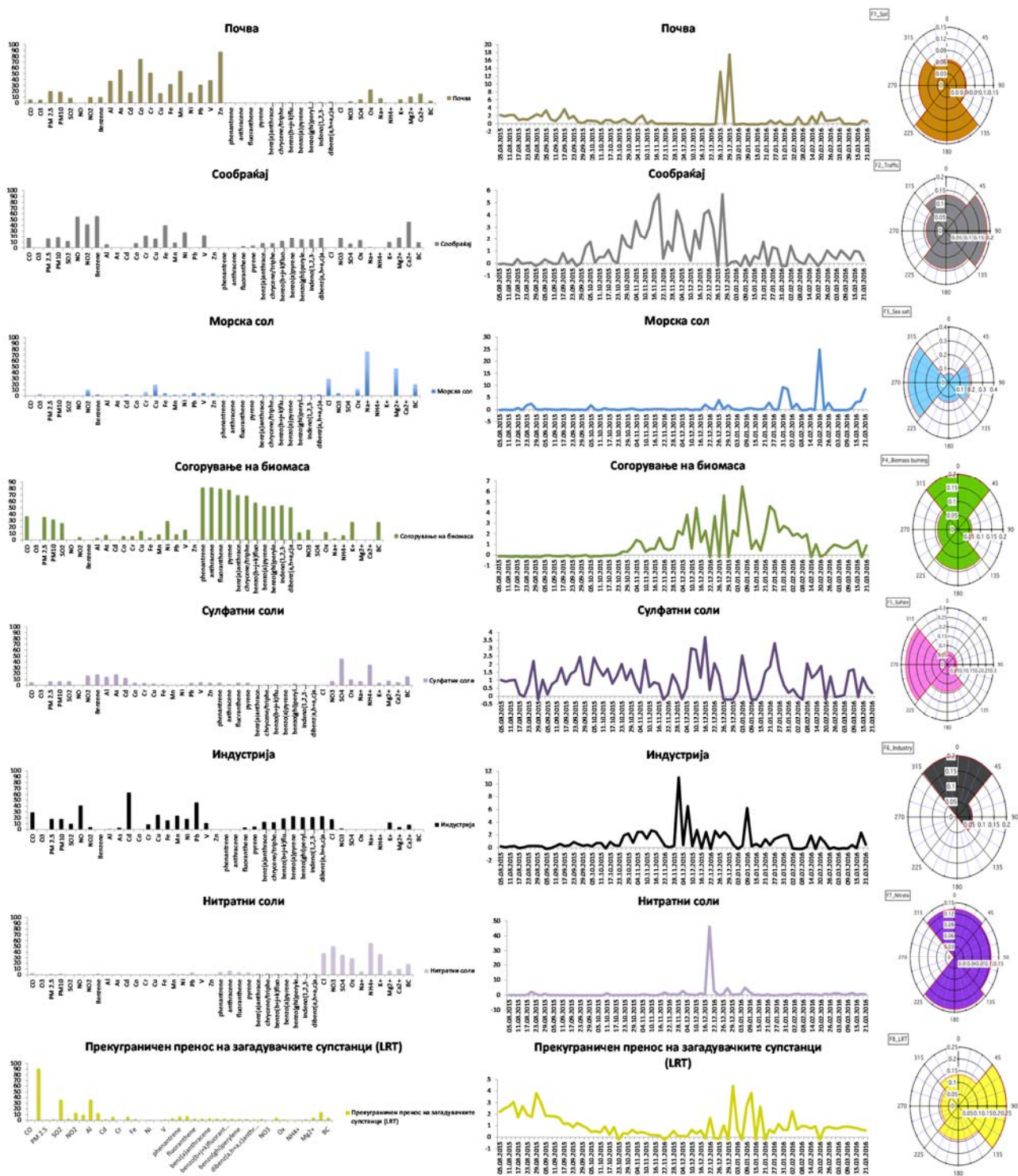
Факторот 4 во најголем дел содржи полициклични ароматични јаглеводороди, како и јаглерод монооксид, црн јаглен, калиум и никел. Ова јасно го индицира изворот **горење биомаса**. Овој фактор придонесува со една третина (32%) од вкупната маса на загадување со PM₁₀ честички и доаѓа од околината на станицата во Карпош, а се однесува на греење во домаќинствата/греење со мазут. При споредбата на овој фактор со временските серии на левоглюкосан и МА, може да се забележи дека резултатите од моделот го следат трендот на податоците за левоглюкосан и МА (слики 9 и 10) и имаат релативно добра корелација ($r^2 = 0,62$ и $0,65$ на сликите 13а и 13b). Ова, независно од K+ и b(a)r, дополнително го потврдува нашето толкување на овој фактор како фактор на горење биомаса.

Факторот 5 содржи амониум сулфат со помали количества на азот диоксид, бензен, алуминиум, арсен и кобалт. Овој извор е наречен **извор на сулфатни соли** и содржи амониум сулфат, кој претставува секундарна загадувачка супстанца од реакцијата на сулфур диоксидот со амонијакот во загадениот воздух. Овој секундарен извор има удел од 7% во масата на PM₁₀. Главната насока на овој извор е запад, кој може да вклучува извор богат со сулфур лоциран подалеку од западната страна на станицата во Карпош.

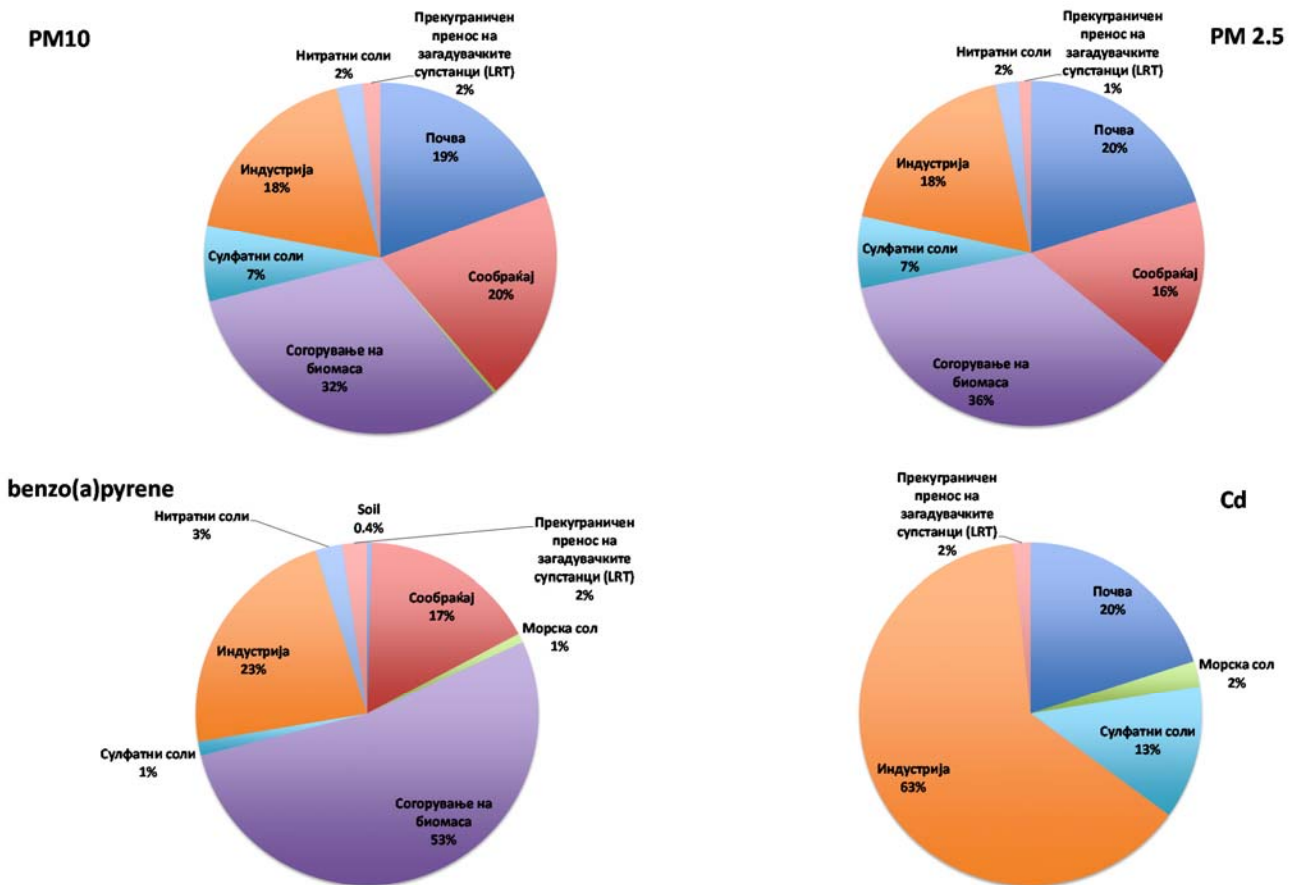
Факторот 6 го опфаќа најголемиот дел од кадмиумот и оловото, и опфаќа голем удел од јаглерод монооксидот и NO. Исто така содржи и некои потешки соединенија на полицикличните ароматични јаглеводороди. Овој фактор е идентификуван како фактор **индустрија** кој има удел од 18% во вкупното загадување со PM₁₀, со потенцијални извори во северниот сектор и делумно во источниот сектор на станицата во Карпош.

Факторот 7 го опфаќа секундарниот амониум нитрат и амониум сулфат, како и одредено количество хлор и други јони. Овој извор е наречен **извори на нитратни соли**, кој има само 2% удел во вкупната маса на PM₁₀, а изворите се распространети насекаде околу станицата со исклучок на западниот сектор.

Факторот 8 го вклучува најголем процент на озон (91%), како и мал дел сулфур диоксид, азот диоксид, бензен и алуминиум. Овој фактор го претставува изворот **Далекусежен прекуграничен пренос на загадување на воздухот**, каде озонот се формира при фотохемиски реакции во загадениот воздух. Концентрациите се повисоки во текот на летото и насоката на изворот е секаде околу станицата, но главно доаѓа од југ. Овој фактор има мал удел во масата на суспендирани честички (2%).



Слика 15. PMF фактори, временски серии на податоци и CPF графици за податоците од Карпош



Слика 16. Графикони за $PM_{2.5}$, PM_{10} , бензо(а)пирен и кадмиум од Карпош PMF.

4.2 Тетово

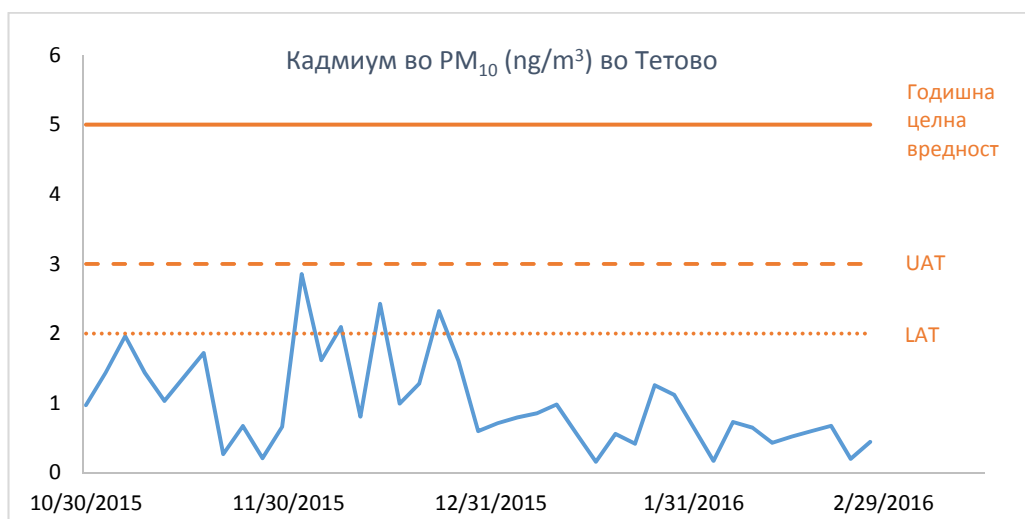
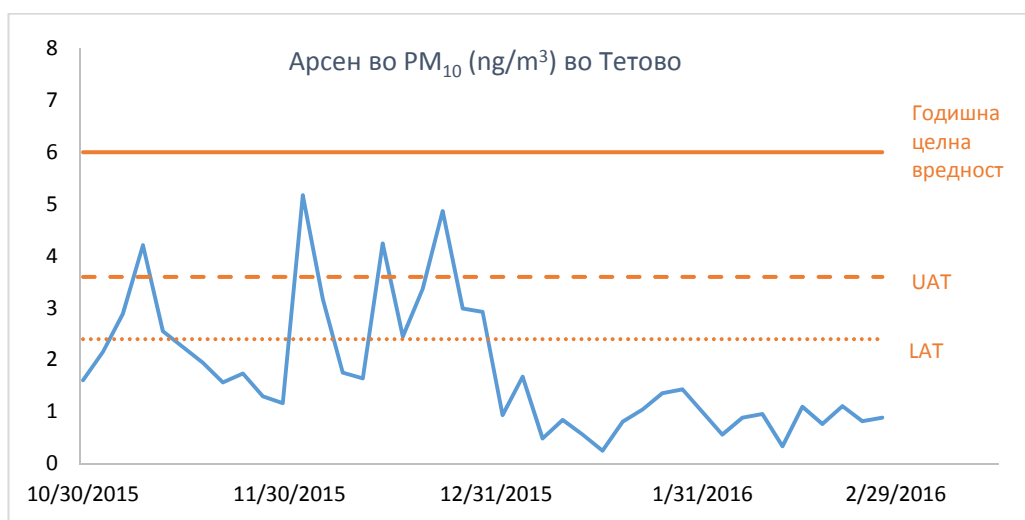
Резултатите од кампањата за мерење тешки метали во Тетово се дадени на сликите 13-16 и во Анекс 2. Податоците од кампањата во Тетово покажуваат дека **концентрациите на As, Ni и Cd во аеросолите на PM_{10} во Тетово се под целните вредности на ЕУ** и се во рамките на границите за квалитет на воздух во ЕУ. Сепак, споредбата со целните вредности е само индикативна, бидејќи мерењата треба да продолжат во текот на една цела година со еднаква распространетост во текот на годината, со цел да се исполнат целите за квалитет на податоци пропишани во законодавството. Податоците во оваа мерна кампања се ограничени на само четири месеци.

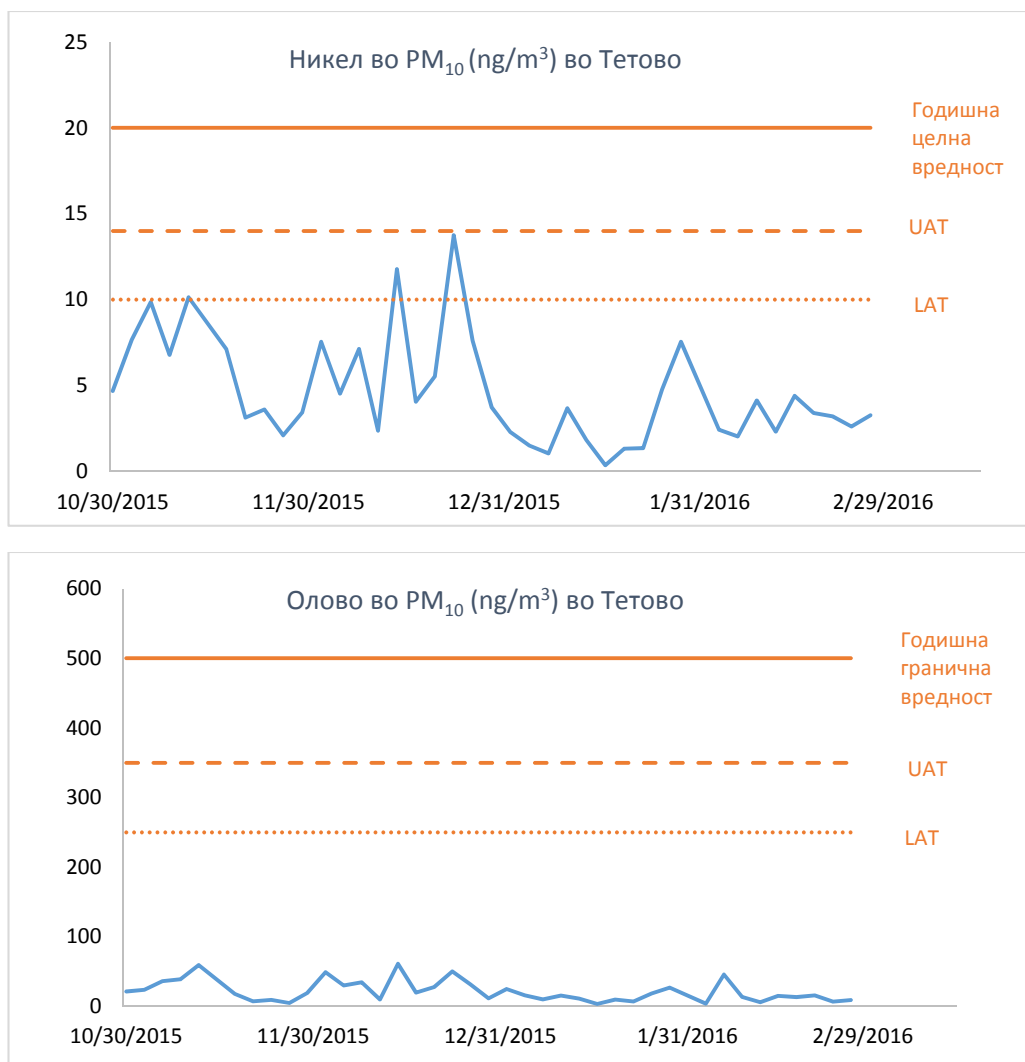
Во склоп на мерната кампања во Тетово беа собрани само примероци од тешки метали во PM_{10} . Во оваа станица регуларно се собираат податоци за гасови и суспендирани честички.

На сликите 17-20, јасно се гледа дека концентрациите опаѓаат по Нова година. Во ноември и декември, нивоата на концентрациите на арсен и кадмиум, како и на никел и олово, се повисоки од нивоата на концентрациите во јануари и февруари. Во овој период, комбинатот Југохром Фероалојс ДОО Јегуновце беше во ремонт. Очигледно е дека периодот на неоперативност на комбинатот се одразува врз концентрациите во воздухот. Просечната концентрација на металите во PM_{10} во текот на јануари-февруари беше приближно половина од концентрацијата во ноември-декември (намалувањето изнесуваше 49-70% за различните

елементи). Слично на ова, намалувањето на концентрациите на PM_{10} и SO_2 изнесуваше 36% односно 50%, помеѓу двете временски серии. Во табелите 10-12 дадени се просечните концентрации на тешки метали измерени во кампањата, како и податоци од мониторингот. Двомесечниот просек за арсен во периодот октомври-декември (кога Југохром Фероалојс ДОО Јегуновце работеше со нормален капацитет) го надминува долниот праг на оценка, што се гледа во Табела 10 – концентрациите кои се дадени во загради.

Беше направен обид за PMF анализа на податоците за Тетово, но поради малиот број собрани примероци (вкупно 39) и отсуството на соединенија - маркери за горење биомаса: K^+ , $b(a)p$, левоглукозан, PMF анализата на податоците за Тетово беше неуспешна.





Слики 17-20. Арсен, кадмиум, никел и олово во аеросолите на PM_{10} во Тетово во периодот ноември 2015 – февруари 2016 год. Во оваа слика исто така се прикажани годишните целни вредности со горни прагови на оценка (UAT) и долни прагови на оценка (LAT).

Табела 10. Гранични и целни вредности со горни и долни прагови на оценка, според Директивите за квалитет на воздух за тешки метали и бензо(а)пирен во аеросоли на PM_{10} . Во последната колона дадени се просечните концентрации на загадувачката супстанца во текот на мерната кампањата во Тетово. Дополнително се дадени и просечните концентрации во периодот октомври-декември (во загради).

Загадувачка супстанца	Гранична вредност (ng/m^3)	Целна вредност (ng/m^3)	Горен праг на оценка (ng/m^3)	Долен праг на оценка (ng/m^3)	Просечна концентрација (ng/m^3)
Олово	500	-	350	250	21 (28)
Арсен	-	6	3.6	2.4	1.8 (2.7)
Кадмиум	-	5	3	2	1.0 (1.4)
Никел	-	20	14	10	4.6 (6.3)

Табела 11. Просечни вредности (ng/m^3) на другите тешки метали во текот на кампањата.

	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	V	Zn
Просек	1130	0.64	6.55	23.5	1550	43.2	6.25	80.3

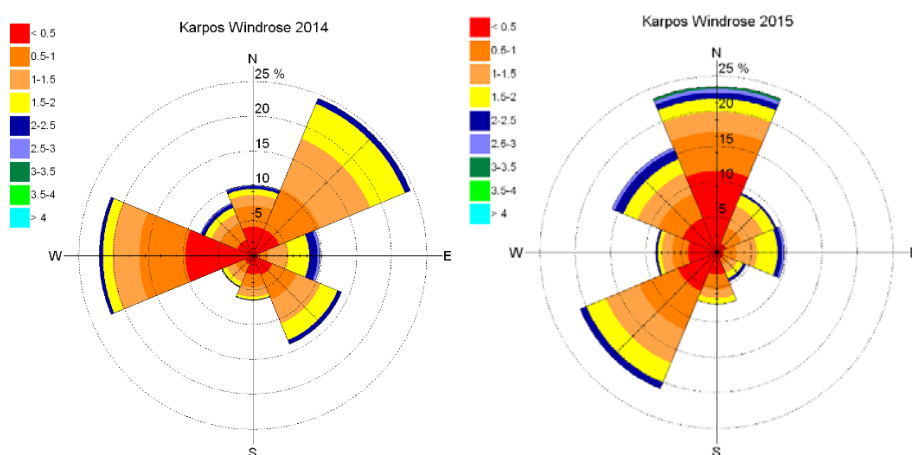
Табела 12. Просечни вредности ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) на гасовите и масата на суспендираните честички во текот на кампањата

	SO₂	NO₂	CO	O₃	PM₁₀
Просек	5.03	40.5	2290	21.1	210

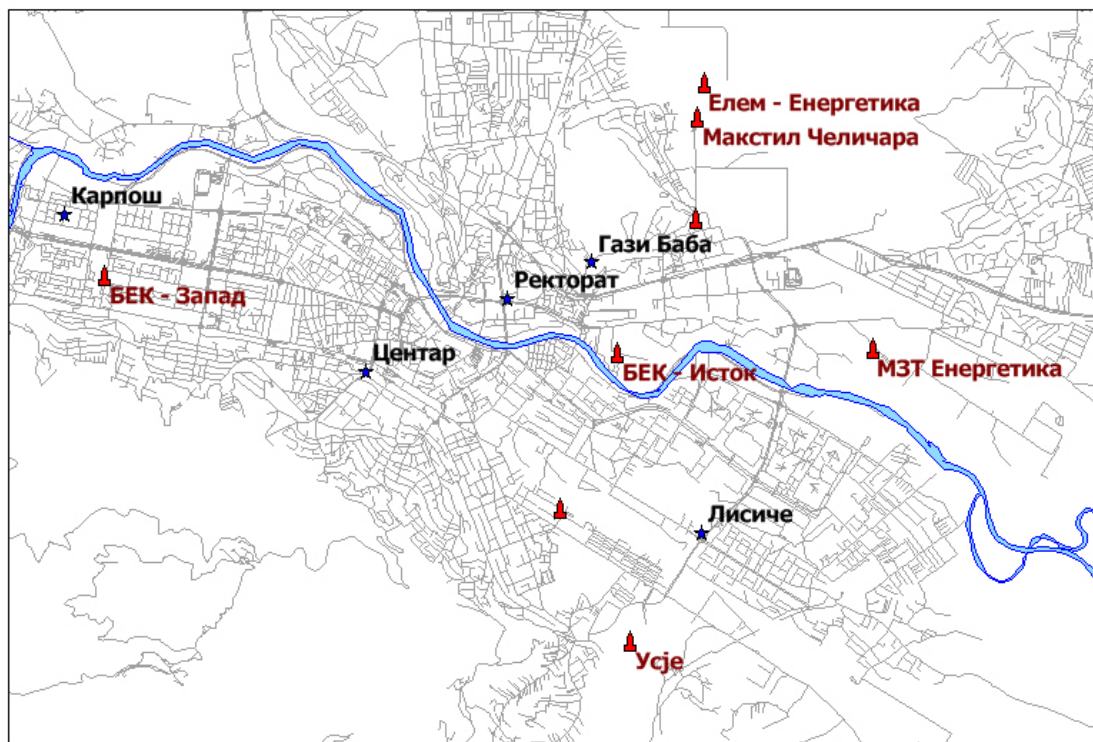
5. Извори на емисии

Мапата со станици за мониторинг на квалитетот на воздухот се прикажани на Слика 5. Главно ветровите дуваат од насока север/североисток и запад/југозапад, како што може да се види од ружата на ветрови за Карпош (Слика 21). Во Скопје, главните индустриски активности опфаќаат производство на челични производи, како и производство на цемент и бетон, а се лоцирани на околу 5 km западно и јужно од центарот на градот (Слика 22), односно рафинерија на нафта која се наоѓа на 20-тина километри југоисточно од градот (Anttila et al., 2015). На почетокот на 2015 год. фабриката за производство на челик воведо нови методи на филтрирање, па затоа се очекуваат пониски емисии во споредба со претходните години. Во периодот на подготовка на студијата, топланите во градот користеа природен гас, додека повремениот употреба на мазут не е целосно разјаснета.

Се верува дека најголем стационарен извор на емисија на суспендирани честички во Македонија е Југохром Фероалојс ДОО Јегуновце, кој се наоѓа во малата општина Јегуновце. Комбинатот се наоѓа на околу 15 km од станицата за мониторинг на квалитетот на воздухот во Тетово и на околу 30 km од Скопје. Фабриката не работеше во периодот јануари-февруари 2016, но работеше во текот на цела 2015 година.



Слика 21. Ружа на ветер за 2014 и 2015 год. во станицата Карпош



Слика 22. Мапа на Скопје која ги прикажува локалните станици за мониторинг на квалитет на воздух кои се обележани со сини звездички и локалните извори на загадување, обележани со црвени симболи.

Годишните емисии на суспендирани честички, SO_2 и NO_2 во 2014 год. во Скопскиот регион се дадени во Табела 13 за сите релевантни индустриски капацитети. Дополнително се дадени годишните емисии на Југохром Фероалојс ДОО Јегуновце за 2013 и 2014 година.

Табела 13. Годишни емисии на PM , SO_2 , NO_x и CO за сите релевантни индустриски капацитети во Скопје и Југохром Фероалојс ДОО Јегуновце за 2014 год, (за Југохром Фероалојс ДОО Јегуновце, дадени се и вредности за 2013 год., како најголем извор на прашина во државата)

Извор	PM (t)	SO_2 (t)	NO_x (t)	CO (t)
ЕЛЕМ-производство на енергија	NA	7.4	35	5.1
ИСТОК-производство на енергија	1.8	0.0	42	0.8
ЗАПАД-производство на енергија	4.2	0.0	30	0.6
11 Окрмоври – производство на енергија	0.8	0.0	4.7	0.1
Арцелормиттал челична индистрија	5.5	0.9	0.8	9.5
Макстил производство на челик	3.8	2.1	119	43.1
Усје производство на цемент	11	47	1113	2614.5
Југохром Фероалојс ДОО (2014)	9760	773	559	675
Југохром Фероалојс ДОО (2013)	15574	1899	1260	1311

6. Споредба со други студии за тешки метали и полициклични ароматични јаглеводороди во Македонија

Концентрациите на тешки метали во воздухот и претходно беа мерени во неколку кампањи, додека од аспект на полицикличните ароматични јаглеводороди, оваа мерна кампања е прва од таков тип во Скопје.

Претходните кампањи покриваа временски серии од пет дена во текот на еден месец до 80 x 12 часовни примероци земени во период од 11 месеци (Табела 14). **Применетите методи за анализа се ICP-MS и XRF, што значи дека методите за мерење не беа во согласност со референтните методи** наведени во законодавството од областа на квалитетот на воздухот.

Според последните две кампањи изведени во 2014-2015 год. се појавуваат надминувања во вредностите на арсен, кадмиум и никел, додека кај оловото не се регистрирани надминувања на граничната вредност. Во текот на оваа кампања, очигледно е дека граничната вредност за олово ни од далеку не е достигната, заклучок што го потврдуваат и претходните кампањи. Во Скопје, во претходните две кампањи се измерени високи концентрации на кадмиум и PM_{10} во 2014-2015 год., спротивно на наодите од оваа студија. Наодите тогаш покажуваат дека постои само надминување на целната вредност за никел во Кавадарци, каде што се наоѓа индустријата за фероникел. Кај арсенот, регистрирани се надминувања на целната вредност во Скопје и во Јегуновце, општината каде што се наоѓа комбинатот Југохром Фероалојс ДОО Јегуновце. Во текот на оваа студија концентрацијата на арсен во Тетово беше над долниот праг на оценка во целиот период додека Југохром Фероалојс ДОО Јегуновце беше во функција. Во Карпош, податоците за арсен не дадоа многу информации поради многу ограничениот број на висококвалитетни податоци.

Табела 14. Резиме од претходните кампањи за мерење тешки метали (во $PM_{2.5}$ или PM_{10}) извршени во Скопје и на други места во Македонија.

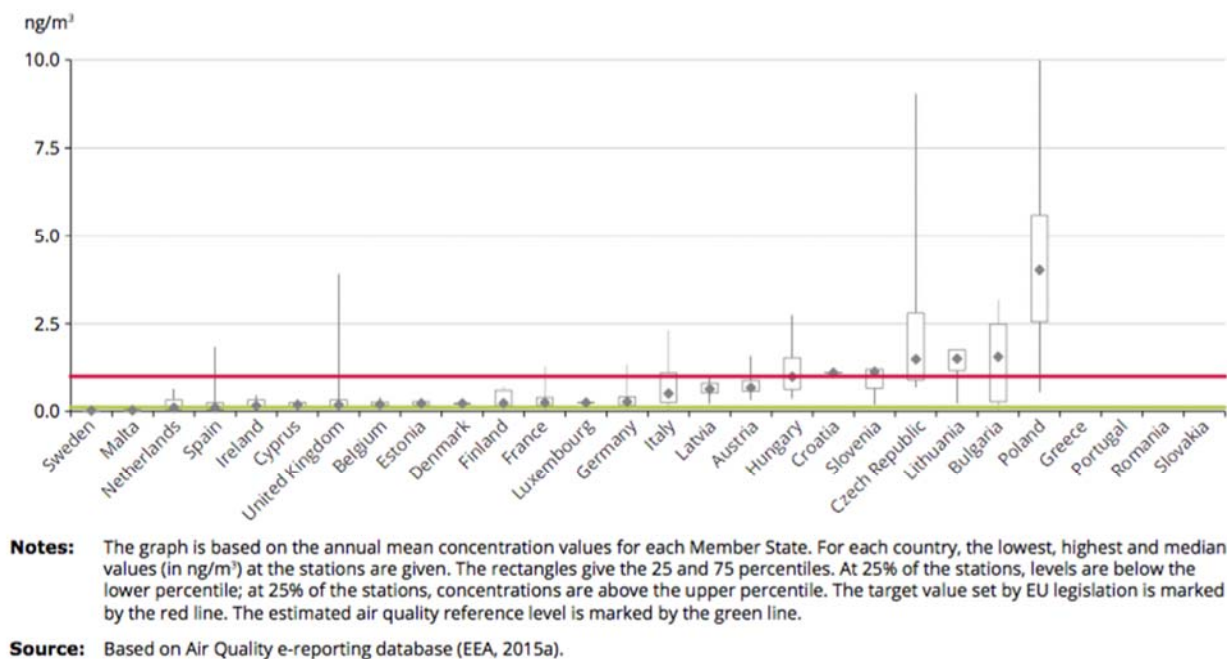
Мерени компоненти од директиви за квалитет на воздух	Надминување на годишни гранични и целни вредности (y/n)	Метод на анализа	Локации на мерење	Период на мерење	Реф.
As, Cd, Ni, Pb	Да, за As, Cd и Ni (но не во сите станици)	Модификација на EN 14902 и EN ISO 17294-2	Шест странци во Македонија (вклучително 2 во Скопје)	јул-авг, окт 2014 (25 дневни примероци)	1
As, Cd, Ni, Pb	Да, за As и Cd	XRF	Карпош, Скопје	јун 2014 – јан 2015 (9-46 дневни примероци)	2
Ni, Pb	Не	EDXRF	Скопје	дек 2006 – окт 2007 (80 x 12h примероци)	3

Табела 15. Просечни концентрации на тешки метали во суспендираните честички мерени во претходните кампањи во Скопје и на други места во Македонија. Надминувањата на годишните гранични и целни вредности се дадени со црвено.

Мерени компоненти од директиви за квалитет на воздух	Просек	Локации на мерење	Период на мерење	Референца
As	4.6	Скопје (Цементарница Усје)	јул, окт 2014 (10 дневни примероци)	1
Cd	57.1			
Ni	8.8			
Pb	288			
As	4.2	Скопје (Гази Баба, металургија)	окт 2014 (5 дневни примероци)	1
Cd	198			
Ni	7.3			
Pb	484			
As	18.8	Јегуновце (Југохром Фероалојс ДОО, топилница)	јул, окт 2014 (10 дневни примероци)	1
Cd	15.8			
Ni	6.0			
Pb	58.9			
As	1.7	Фени (фероникел)	јул, окт 2014 (10 дневни примероци)	1
Cd	2.3			
Ni	75.3			
Pb	16.3			
As	2.0	Велес (Моментално нема индустрија, затворена топилница)	авг, окт 2014 (5 дневни примероци)	1
Cd	5.0			
Ni	6.0			
Pb	75.0			
As	1.7	Битола (РЕК Битола, Термоелектрана на јаглен)	јул, окт 2014 (5 дневни примероци)	1
Cd	<3.6			
Ni	9.0			
Pb	<LOD			
As	7.6	Скопје (Карпош)	јун 2014 – јан 2015 (50 дневни примероци)	2
Cd	15.4			
Ni	2.6			
Pb	44.3			
As	N.A.	Скопје (42°00'N, 21°26'E)	дек 2006 – окт 2007 (80 x 12h примероци)	3
Cd	N.A.			
Ni	8.9			
Pb	57			

7. Споредба со европските концентрации

Според Извештајот за квалитетот на воздухот во Европа 2015, надминувањето на концентрациите на арсен е измерено во 12 станици во Европа (од неколку стотини станици) во 2013 год. Надминувања на дозволените концентрации на кадмиум и олово се регистрирани во помалку од 10 станици. Надминувањето на никел е регистрирано во две станици. Од друга страна, **околу половина од станиците во Европа кои континуирано го следат бензо(а)пиренот во 2013 година, измерени се концентрации над целната вредност од 1 ng/m³, во 13 од 28-те земји на ЕУ. Бензо(а)пиренот е чест проблем во Европа (Слика 23).**



Слика 23. Споредба на концентрациите на бензо(а)пирен во Европа, 2013 год. од Извештајот за квалитетот на воздухот во Европа од 2015 год. (Карпош Август 2015 -Јануари 2016 измерени 5.2 ng/m³)

Просечното ниво на левоглукокан во Карпош е релативно високо, 852 ng/m³, што е меѓу највисоките вредности измерени во Европа. Сепак, во градовите како Детенхаузен, Германија (просек во зимските месеци 806 ng/m³), Грац, Австрија (просек во зимските месеци 860 ng/m³) или Лукселе, Шведска (јануари-март 2002 год. 900 ng/m³) измерени се слични нивоа на левоглукокан во зимскиот период (слика 24 и табела А2 во Анекс 1).



Слика. 24. Споредба на избрани студии за левоглукосан во Европа

8. Референции

Pia Anttila, Анета Стефановска, Александра Несторовска – Крстевска, Лупчо Гроздановски, Игор Атанасов, Никола Голубов, Пеце Ристевски, Мартина Тоцева, Sari Lappi, Jari Valden (2015). Characterization of extreme air pollution episodes in an urban valley in the Balkan Peninsula, Air Quality, Atmosphere and Health, DOI 10.1007/s11869-015-0326-7

Kovacevik, B., Wagner, A., Boman, J., Laursen, J. and Pettersson, J. B. C. (2011), Elemental composition of fine particulate matter (PM_{2.5}) in Skopje, FYR of Macedonia. X-Ray Spectrom., 40: 280–288. doi: 10.1002/xrs.133

Karri Saarnio, Kimmo Teinilä, Minna Aurela, Hilka Timonen, Risto Hillamo (2010), High-performance anion-exchange chromatography–mass spectrometry method for determination of levoglucosan, mannosan, and galactosan in atmospheric fine particulate matter, Anal Bioanal Chem (2010) 398:2253–2264 DOI 10.1007/s00216-010-4151-4

AIRUSE, LIFE11 ENV/ES/584, Action B4, Biomass burning in Southern Europe

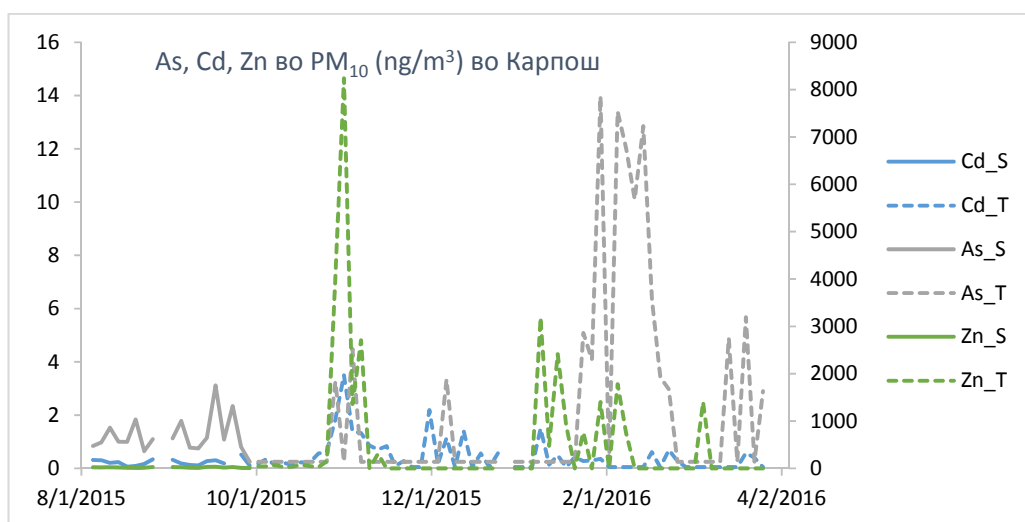
Референции во табелите 14-15:

- 1) Test Report No. 1411/0950. Chemical analysis of filters for PM₁₀. Umweltbundesamt GmbH, Austria. 2014.
- 2) IAEA project RER 1013, presentation by Marta Almeida, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Portugal given in Final Assessment Meeting Supporting Air Quality Management (Phase II) at International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, January, 25-29, and the related data sheets provided by the Ministry of Environmental and Physical Planning.
- 3) Kovacevik, B., Wagner, A., Boman, J., Laursen, J. and Pettersson, J. B. C. (2011), Elemental composition of fine particulate matter (PM_{2.5}) in Skopje, FYR of Macedonia. X-Ray Spectrom., 40: 280–288. doi: 10.1002/xrs.133
- 4) Air quality in Europe, 2015 report. European Environment Agency 2015, doi:10.2800/62459

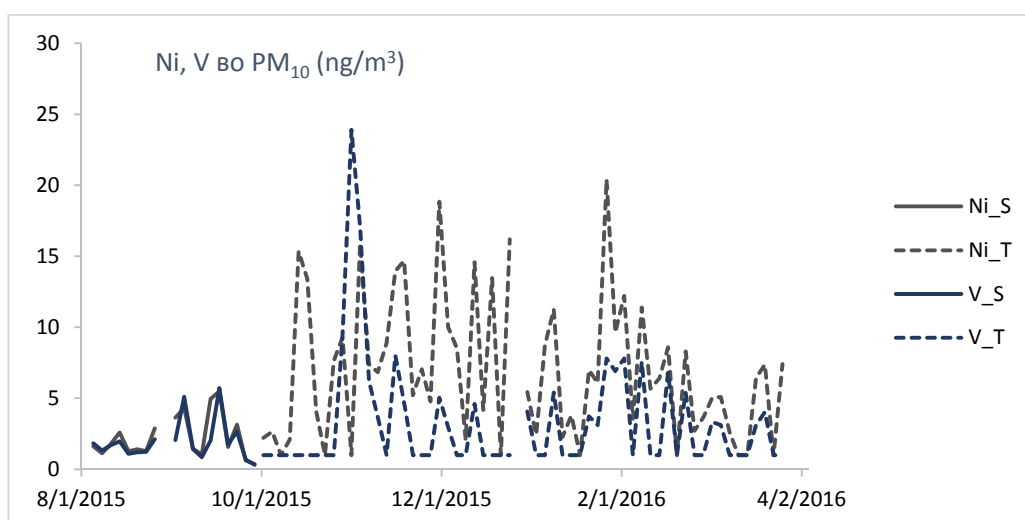
Анекс 1 Тешки метали, ПАХs, јони и црн јаглерод во PM_{10} , гасови и маса на суспендирани честички мерени во Карпош

Временските серии на тешки метали, ПАХs, јони и црн јаглерод во PM_{10} , гасови и маса на суспендирани честички мерени во Карпош се дадени подолу.

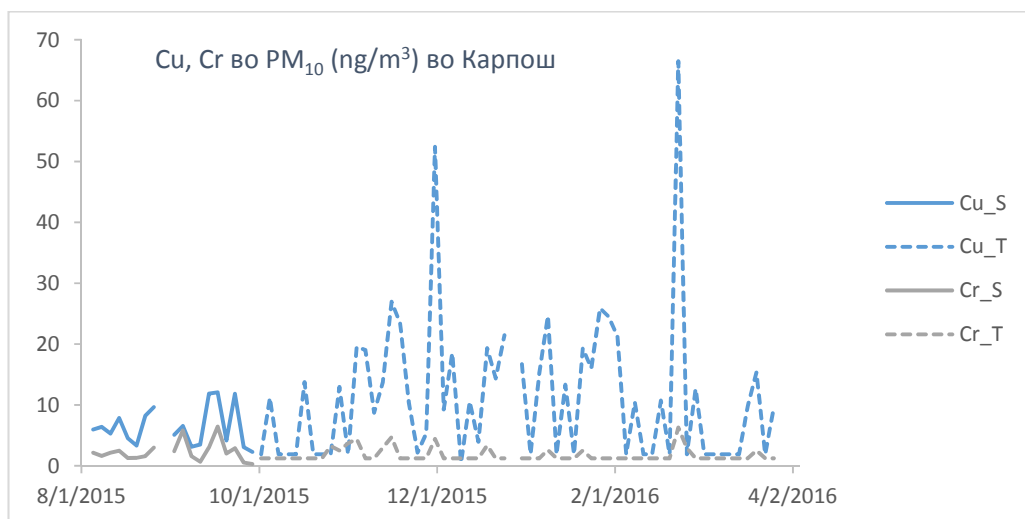
Во легендата на подолу дадените графикони ознаката *_S* означува дека анализата на загадувачката супстанца е извршена во FEI, додека пак ознаката *_T* значи дека анализата е извршена во Српската лабораторија, подизведувач на Технолаб



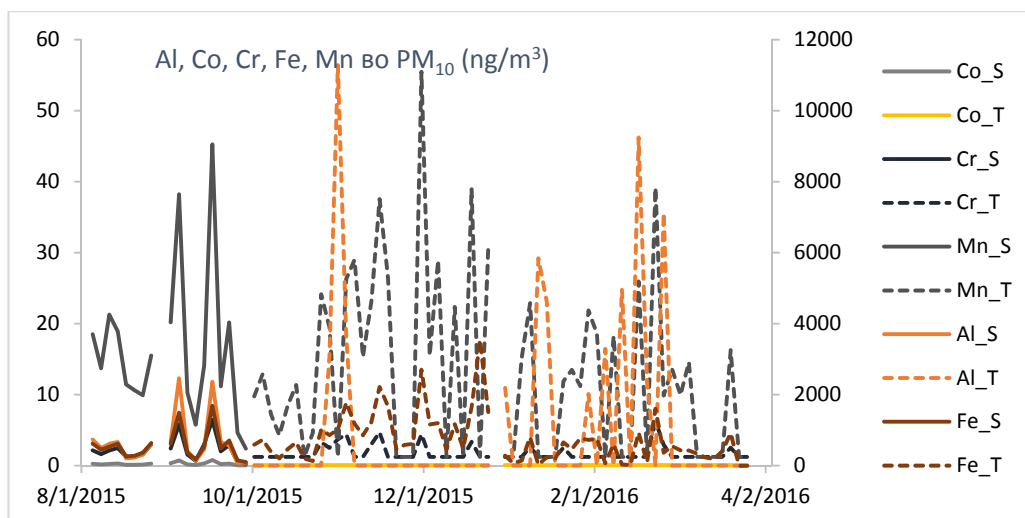
Слика A1. Временски серии на **As, Cd and Zn** во PM_{10} мерени во Карпош. **Овие елементи веројатно потекнуваат од индустриски извори.** Забележете ја употребата на примарна (As, Cd) и секундарна (Zn) оска за концентрациите.



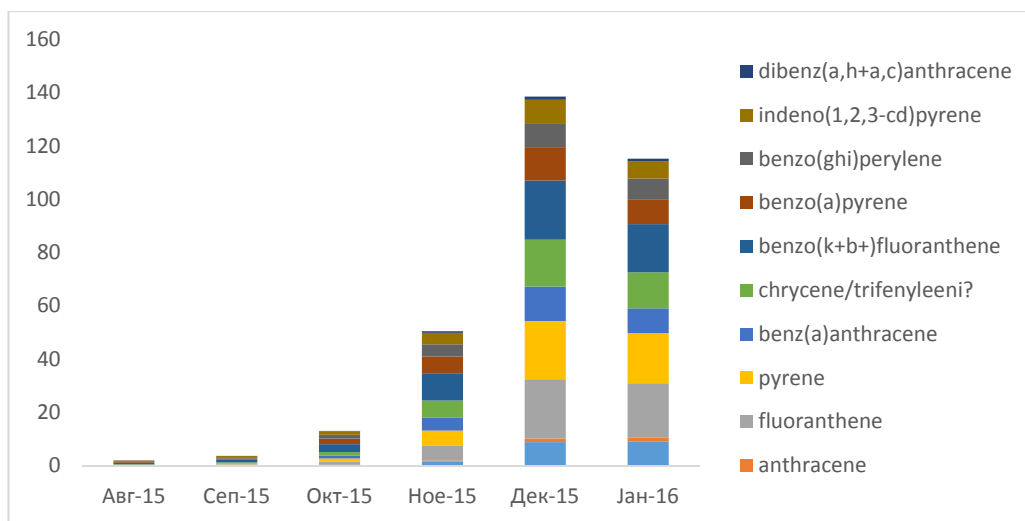
Слика А2. Временски серии на **Ni** и **V** во **PM₁₀** мерени во Карпош. Овие елементи веројатно потекнуваат од мазут.



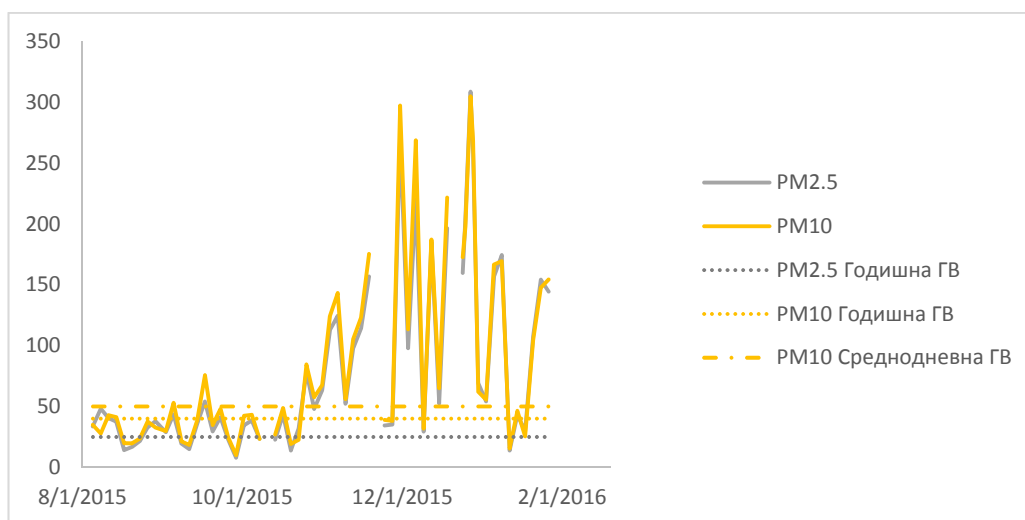
Слика А3. Временски серии на **Cr** и **Cu** во **PM₁₀** мерени во Карпош. Овие елементи веројатно потекнуваат од индустриски извори, додека **Cr** исто така може да потекнува од почвата.



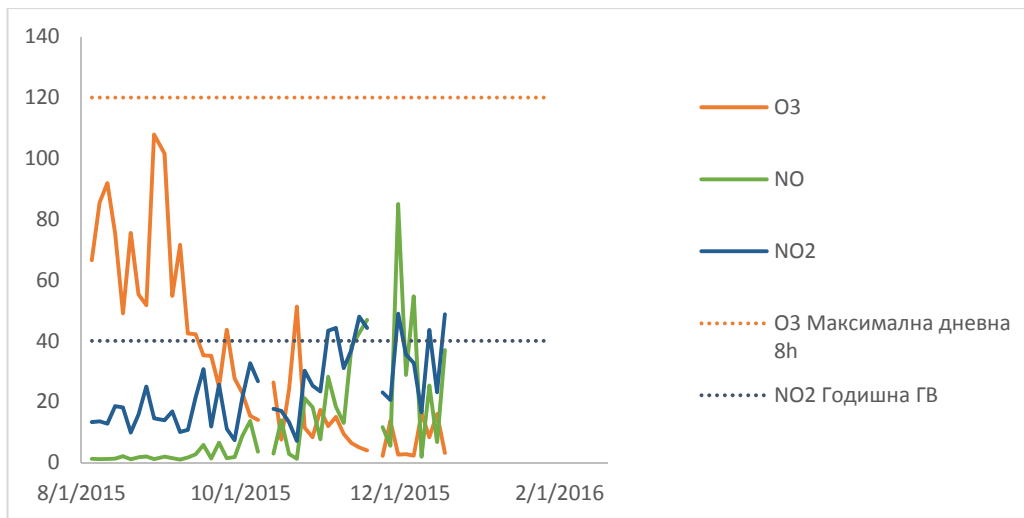
Слика А4. Временски серии на **Al**, **Co**, **Cr**, **Fe** и **Mn** во **PM₁₀** мерени во Карпош. Овие елементи веројатно потекнуваат од почвата, но може да имаат и друг извор. Забележете ја употребата на примарна (Co, Cr, Mn) и секундарна (Al, Fe) оска за концентрациите.



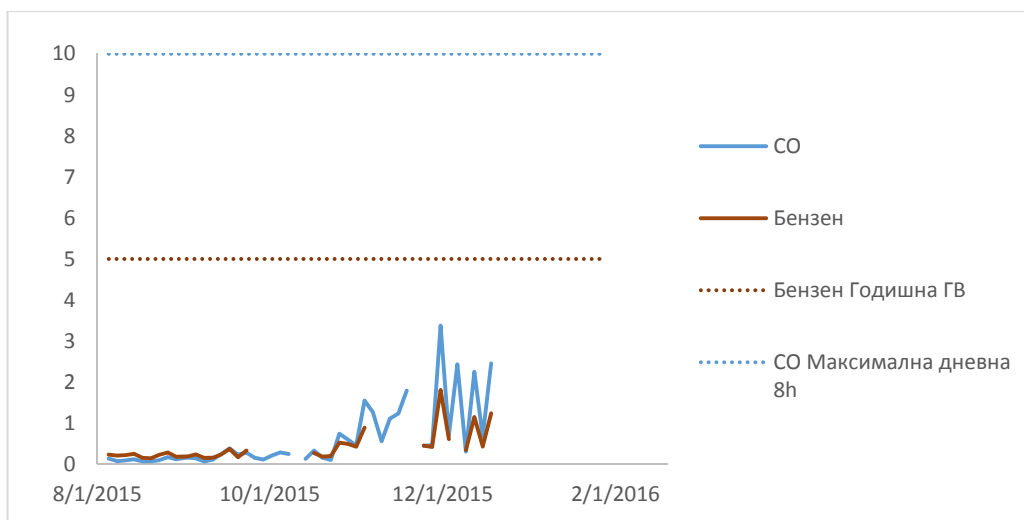
Слика А5. Месечни временски серии на ПАХs во ng/m^3 (во PM_{10}) мерени во Карпош



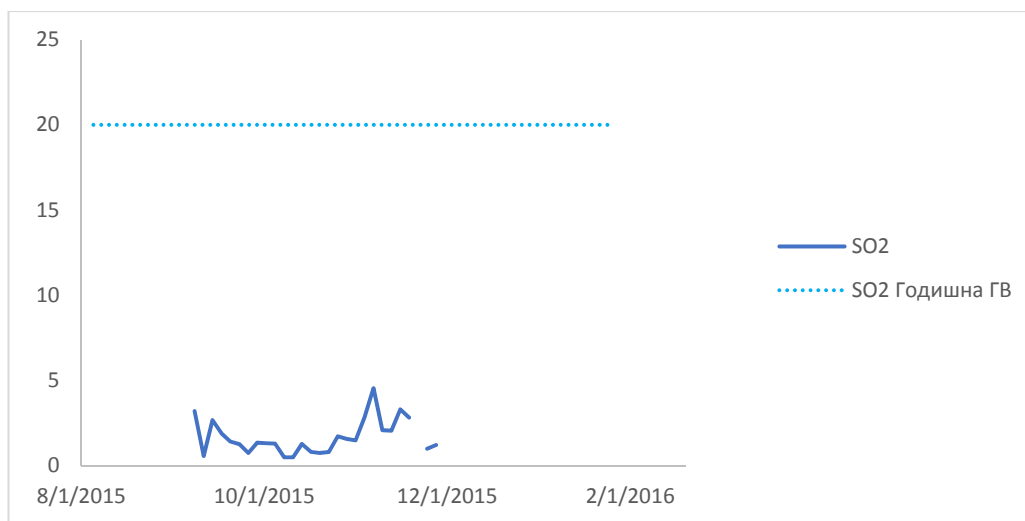
Слика А6. Временски серии на маса на суспендирани честички ($\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10}) мерени во Карпош. Годишната средна гранична вредност е надмината. Неочекувано е што концентрациите на PM_{10} во Карпош се речиси исти со оние на $\text{PM}_{2.5}$.



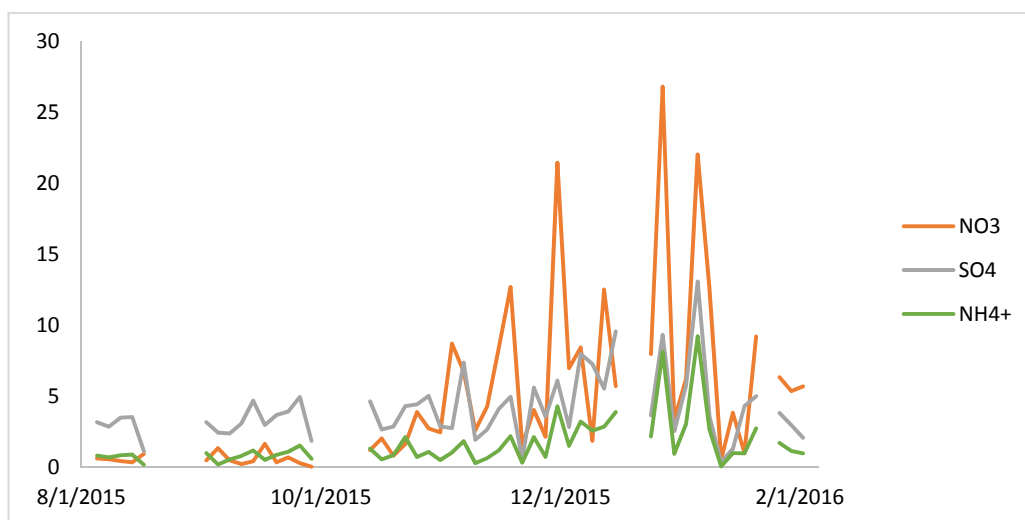
Слика А7. Временски серии на O_3 , NO и NO_2 мерени во Карпош. Дадени се годишната средна целна вредност за NO_2 и максималната дневна 8-часовна средна вредност на O_3 . Типично, O_3 има пикови во лето, додека NO и NO_2 имаат пикови во зима.

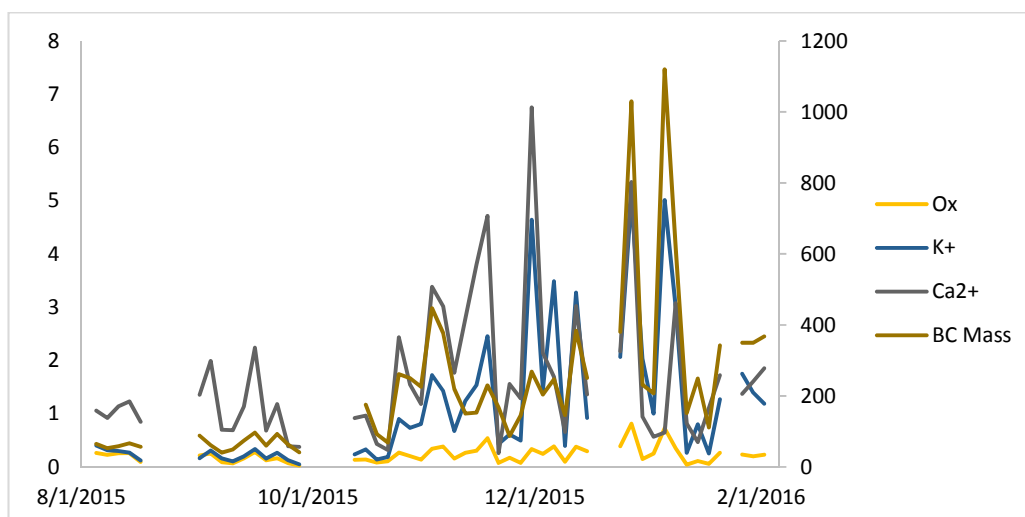
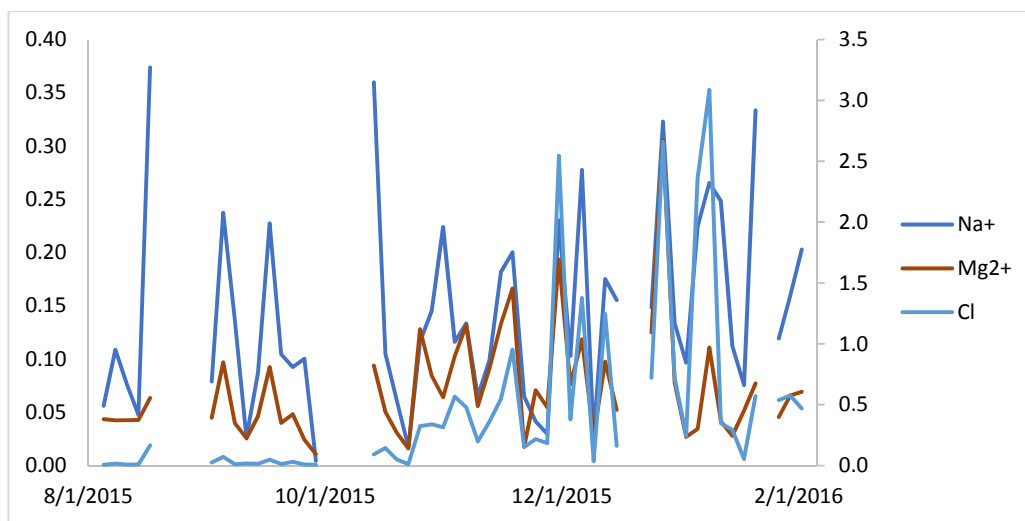


Слика А8. Временски серии за CO и бензен мерени во Карпош. Дадени се годишната средна целна вредност за бензен и дневната 8-часовна средна гранична вредност за CO.



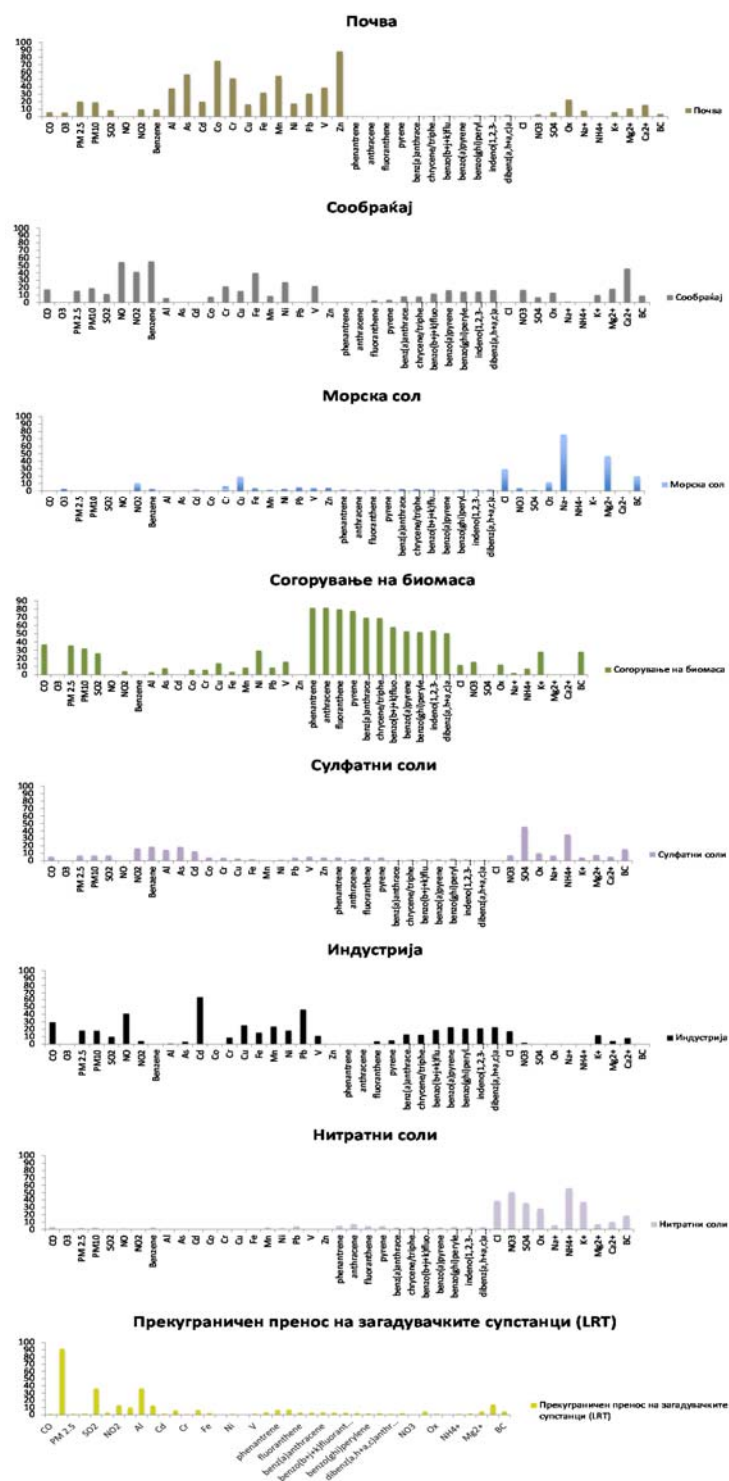
Слика А9. Временски серии на SO₂ мерени во Карпош. Дадена е годишната средна гранична вредност на SO₂.



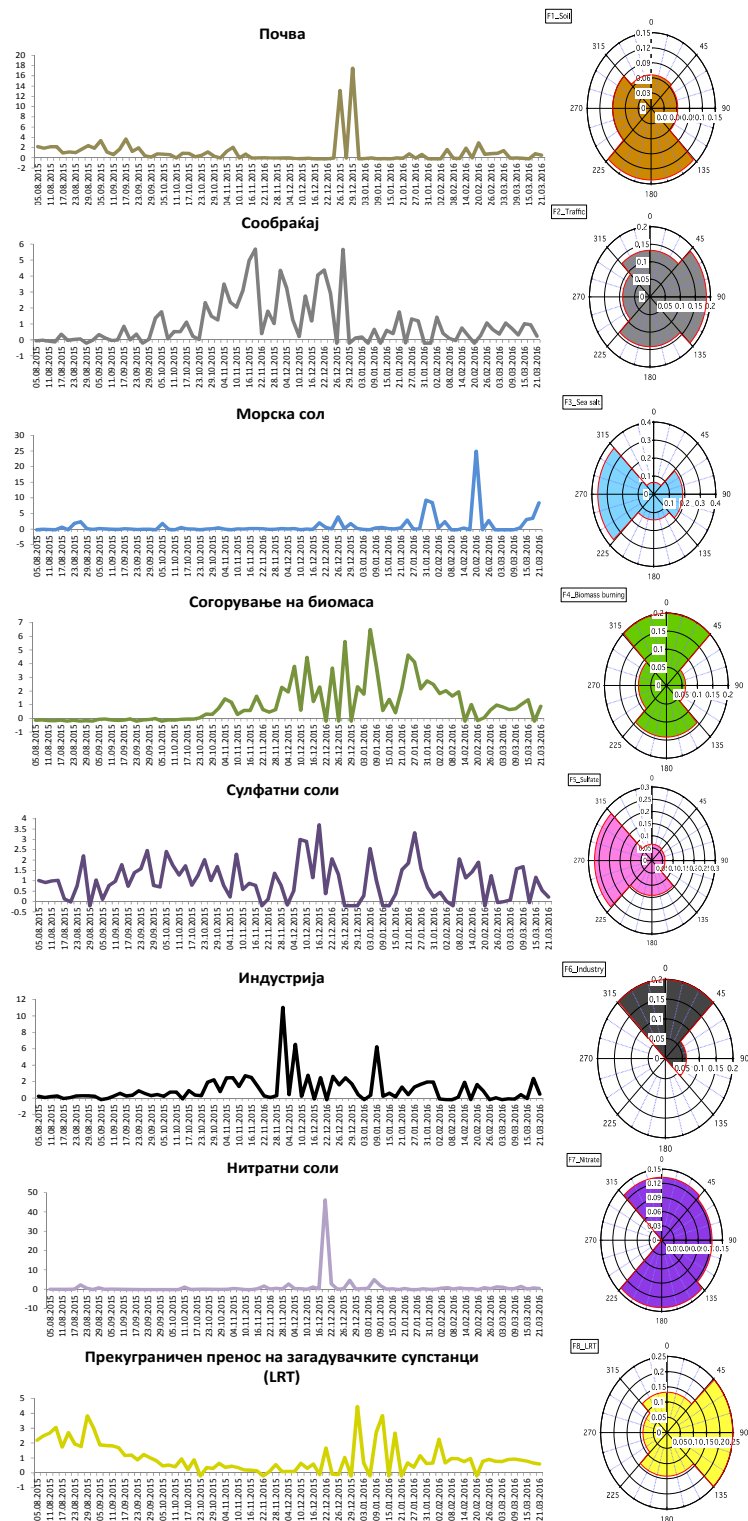


Слики A10-A12. Временски серии на главни јони (во PM_{10}) мерени во Карпош. (1) Компоненти поврзани со далекосежниот пренос, (2) компоненти поврзани со морска сол; и (3) други соединенија и маркер на биомаса, калиум (K). Во Сл. A11, примарната оска е за Na и Mg, додека секундарната оска е за Cl. На Сл.A12, примарната оска е за Ca, K и Ox, додека секундарната оска е за црн јаглерод (BC).

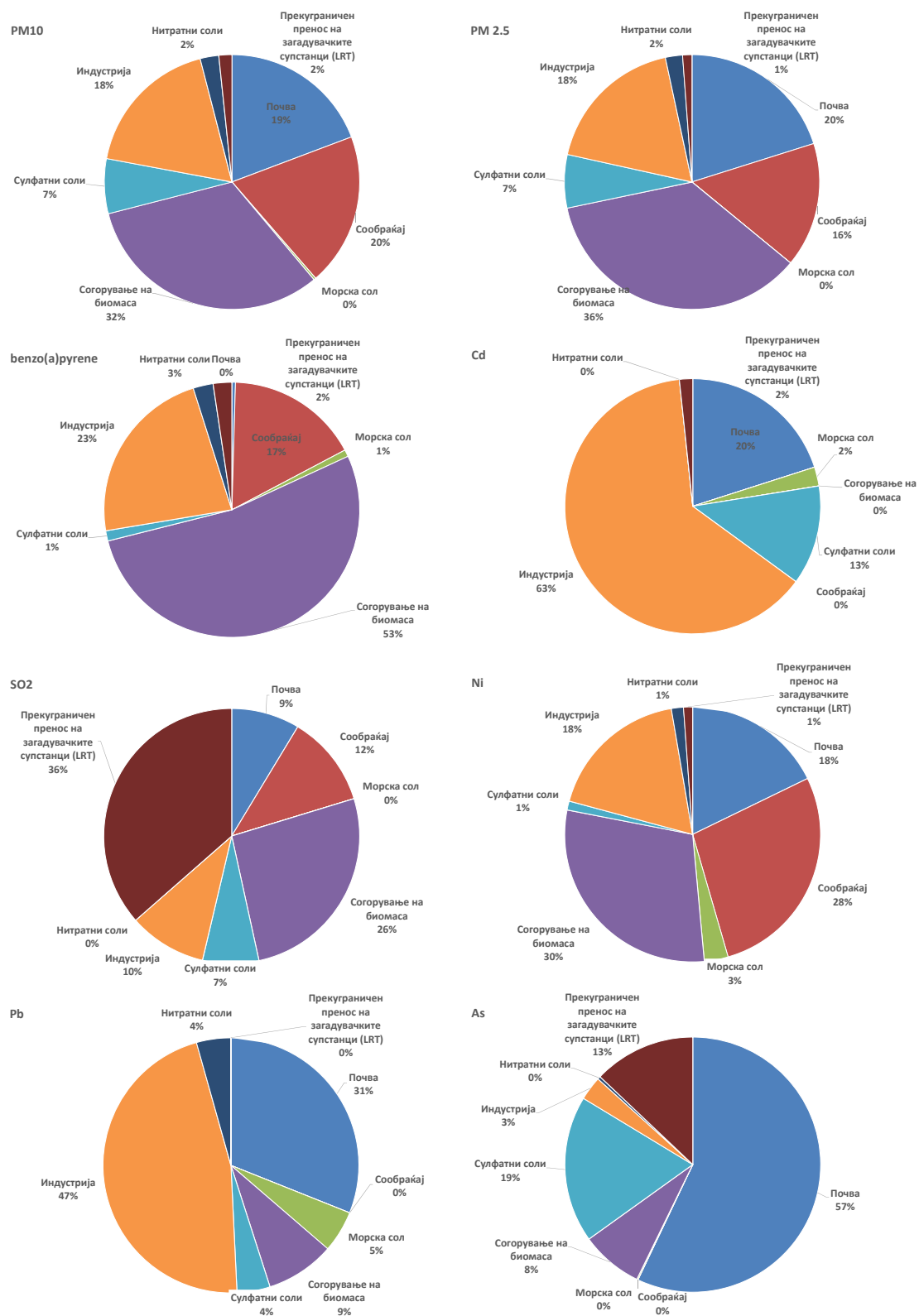
Анекс 2 PFM во Карпош



Слика Б1. PMF фактори од податоците во Карпош



Слика Б2. Удел на PMF фактори и CPF за податоците во Карпош



Слика Б3. Карпош PMF: Процентуален удел на различните извори на загадување за селектирани загадувачки супстанции

Табела Б1. Фактор профил податоци од Карпош PMF

Профил на фактори (% од концентрацијата на загадувачките супстанции) од Base Run #11 (Convergent Run)

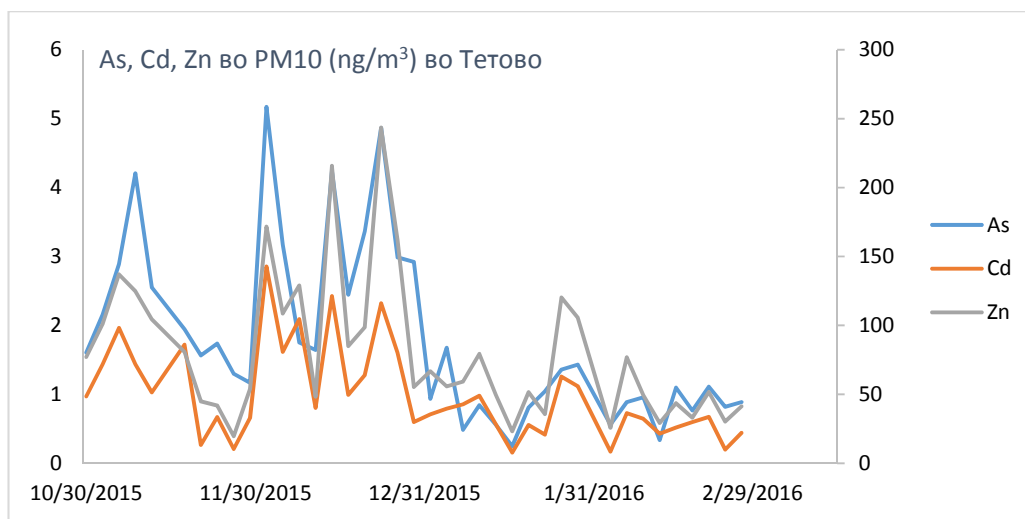
	Почва	Сообраќај	Морска сол	Согорување на биомаса	Сулфатни соли	Индустрија	Нитратни соли	Прекуграничен пренос на загадувачките супстанции (LRT)
CO (mg/m3)AVE	5.8	17.7	0.0	36.9	5.4	29.5	3.2	1.3
O3 (µg/m3)AVE	5.4	0.0	2.9	0.0	0.0	0.0	0.4	91.3
PM _{2.5} (µg/m3)AVE	20.1	15.9	0.0	35.7	6.8	18.2	2.2	1.2
PM ₁₀ (µg/m3)AVE	19.2	19.4	0.3	32.1	7.0	18.0	2.4	1.7
SO2 (µg/m3)AVE	8.6	11.6	0.0	26.3	7.1	9.9	0.0	36.5
NO (mg/m3)	0.0	55.0	0.0	0.0	0.0	41.0	0.9	3.0
NO2 (µg/m3)AVE	9.9	41.6	10.4	4.3	16.6	4.2	0.0	13.1
Benzene (µg/m3)AVE	9.9	55.7	2.9	0.0	18.8	0.0	2.8	10.0
Al	37.8	6.1	0.0	3.3	14.5	0.9	0.9	36.5
As	57.1	0.0	0.1	7.9	18.6	3.0	0.4	12.9
Cd	20.0	0.0	2.4	0.0	12.6	63.3	0.0	1.7
Co	75.3	7.9	0.0	6.4	4.3	0.0	0.0	6.1
Cr	51.7	22.0	6.4	6.0	3.8	8.8	0.7	0.7
Cu	16.6	15.6	19.3	14.1	2.8	25.2	0.0	6.5
Fe	32.3	40.0	4.3	3.5	1.9	15.5	0.0	2.4
Mn	54.9	8.8	1.5	8.7	0.0	23.6	2.6	0.0
Ni	17.8	27.8	3.0	29.5	1.1	18.1	1.5	1.1
Pb	31.1	0.0	5.3	8.7	4.2	46.4	4.4	0.0
V	39.1	22.4	4.4	16.0	5.3	11.2	0.0	1.6
Zn	87.8	0.0	4.2	0.0	4.4	0.0	0.2	3.5
phenantrene	0.2	0.0	2.1	81.5	4.5	0.0	5.1	6.6
anthracene	0.0	0.0	1.7	81.8	2.0	0.0	7.2	7.3
fluoranthene	0.0	2.8	1.5	79.8	4.6	3.6	4.6	3.1
pyrene	0.0	3.6	1.5	78.0	4.5	4.9	4.5	3.0
benz(a)anthracene	0.0	8.2	2.8	69.6	0.3	13.1	2.6	3.4
chrycene/trifenyleni?	0.8	8.0	2.5	69.1	1.2	12.5	2.8	3.0
benzo(k+b+)fluoranthene	1.2	12.1	2.0	58.2	1.8	19.0	2.8	2.9
benzo(a)pyrene	0.5	16.8	0.9	52.9	1.3	22.8	2.5	2.4
benzo(ghi)perylene	1.7	14.7	2.3	52.1	3.0	20.8	3.6	1.8
indeno(1,2,3-cd)pyrene	1.4	14.7	1.7	53.9	1.5	21.3	3.2	2.2
dibenz(a,h+a,c)anthracene	2.2	16.9	2.4	50.8	0.6	22.9	3.0	1.3
Cl	0.0	0.0	29.5	12.0	0.0	17.5	38.8	2.3
NO3	2.8	17.1	4.3	15.8	7.2	1.9	50.9	0.0
SO4	5.9	7.0	1.4	0.0	45.5	0.0	35.7	4.5
Ox	22.8	13.3	11.7	12.3	10.0	0.0	28.5	1.4
Na+	7.9	1.0	76.1	2.4	6.8	0.0	5.8	0.0
NH4+	0.0	0.0	0.0	7.4	35.3	0.0	56.2	1.1
K+	6.1	10.2	0.0	28.2	4.3	12.0	37.4	1.8
Mg2+	10.8	18.6	46.8	0.0	7.7	4.3	7.0	4.8
Ca2+	15.8	46.0	0.0	0.0	5.5	8.2	10.3	14.2
BC Mass [ug/m3]	3.6	9.4	20.0	28.0	15.4	0.0	18.8	4.9

Табела Б2. Претходни студии за левоглюкосан во Европа (од AIRUSE, LIFE11 ENV/ES/584, Action B4, горење биомаса во Јужна Европа)

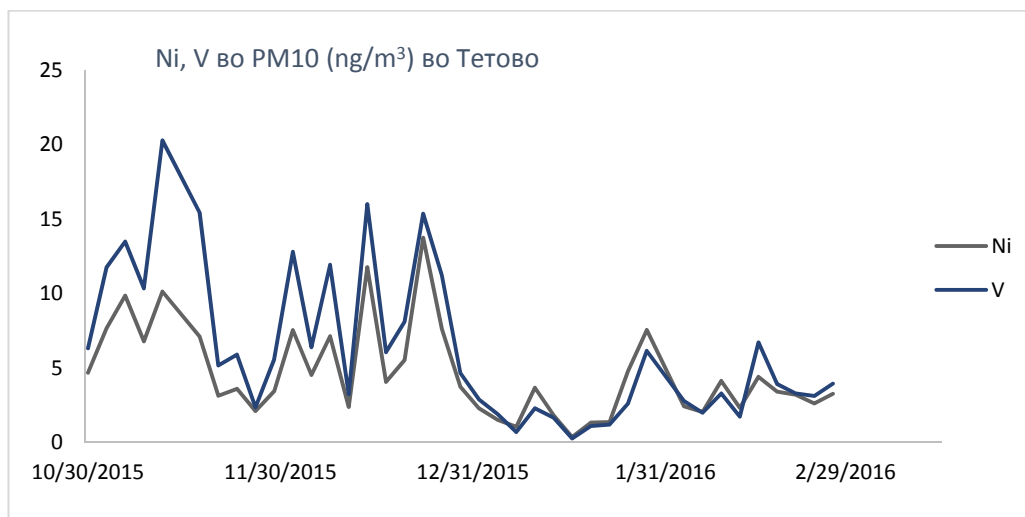
Студија	Период	Просечна вредност	Мин. – Макс,	матрица	
Урбани станици					
Бејкерсфилд (Калифорнија)	дек 1995 - јан 1996	2390		PM _{2.5}	Nolte et al. (2001)
Фресно (Калифорнија)	дек 1995 - јан 1996	2980			
Гент, Белгија	1998 - јан 12-мар 11	477	121-1133	PM ₁₀	Zdráhal et al. (2002)
	1998 - јун 10-авг 21	19.4	4.1-34.6		
Осло (Норвешка)	2001 - ное 4-дек 14	166	nd - 475	PM ₁₀	Yttri et al. (2005)
Елверум (Норвешка)	2002 - јан 30-мар 15	407	134-971		
Мазула (Монтана)	2003 - авг 10-23		900-6000	PM _{2.5}	Ward et al. (2006)
Грац (Австрија)	2004 - јан-фев, дек	860		PM ₁₀	Caseiro et al. (2009)
	2004 - јун-авг	100			
Салцбург (Австрија)	2004 - јан-фев, дек	330			
	2004 - јун-авг	50			
Либи (Монтана)	ное 2004 - фев 2005	3040		PM _{2.5}	Bergauff et al. (2008)
Детенхаузен (Германија)	ное 2005 - мар 2006	806	35-3223	PM ₁₀	Bari et al. (2010)
Брно (Чешка)	2009 (зима)	326		PM _{2.5}	Křůmal et al. (2010)
	2009 (лето)	47.1			
Шлапанице (Чешка)	2009 (зима)	572			
	2009 (лето)	55.6			
Гивестон (Тасманија)	мар 2009 - ное 2010	2430	720-6020	PM _{2.5} and PM ₁₀	Reisen et al. (2013)
Урбани позадински станици					
Виена (Австрија)	2004 - јан-фев, дек		190-220	PM ₁₀	Caseiro et al. (2009)
	2004 - јун-авг		20-30		
Грац (Австрија)	2004 - јан-фев, дек	450			
	2004 - јун-авг	80			
Салцбург (Австрија)	2004 - јан-фев, дек	250			
	2004 - јун-авг	30			
Канту (Италија)	2005 - фев 21-27	963		PM ₁₀	Piazzalunga et al. (2010)
Милано (Италија)	2005 - фев 21-27	385			
Мантова (Италија)	2005 - фев 21-27	569			
Фиренца (Италија)	2009-2010 (зима)	371		PM _{2.5}	Giannoni et al. (2012)
	2009 (лето)	13			
Боргерхоут (Белгија)	фев 2010 - фев 2011	81	11.9-300	PM ₁₀	Maenhaut et al. (2012)
Гент (Белгија)		69	14.8-330		
Гант (Белгија)	ное 2000- мар 2001	420		PM ₁₀	Pashynska et al. (2002)
Ленс (Франција)	2011-2012		10 310	PM ₁₀	Waked et al. (2014)
Барселона (Шпанија)	2009 - фев-мар	60		PM _{2.5}	Reche et al. (2012)
Шлапанице (Чешка)	2009 - фев	420		PM ₁	Křůmal et al. (2010)
		570		PM _{2.5}	
Брно (Чешка)	2009 - фев	220		PM ₁	
		320		PM _{2.5}	
Цирих (Швајцарија)	2003 - фев	620±160		PM ₁₀	Szidat et al. (2006)
Цирих (Швајцарија)	2006 - јан	310±160		PM ₁	Sandradewi et al. (2008)
Субурбани позадински станици					
Мехелен (Белгија)	фев 2010 - фев 2011	95	13.8-330	PM ₁₀	Maenhaut et al. (2012)
Лукселе (Шведска)	2002 – јан-мар	900		PM ₁₀	Hedberg et al. (2006)
Виндинге (Данска)	2005 - фев-апр	170±90		PM _{2.5}	Glasius et al. (2008)
Детенхаузен (Germany)	ное 2005 - мар 2006	806	35-3223	PM ₁₀	Bari et al. (2006)
Скопје (Македонија)	авг 2015 - фев 2016	852	0.2-5800	PM ₁₀	Оваа студија

Анекс 3 Тешки метали во PM_{10} , гасови и маса на суспендирани честички мерени во Тетово

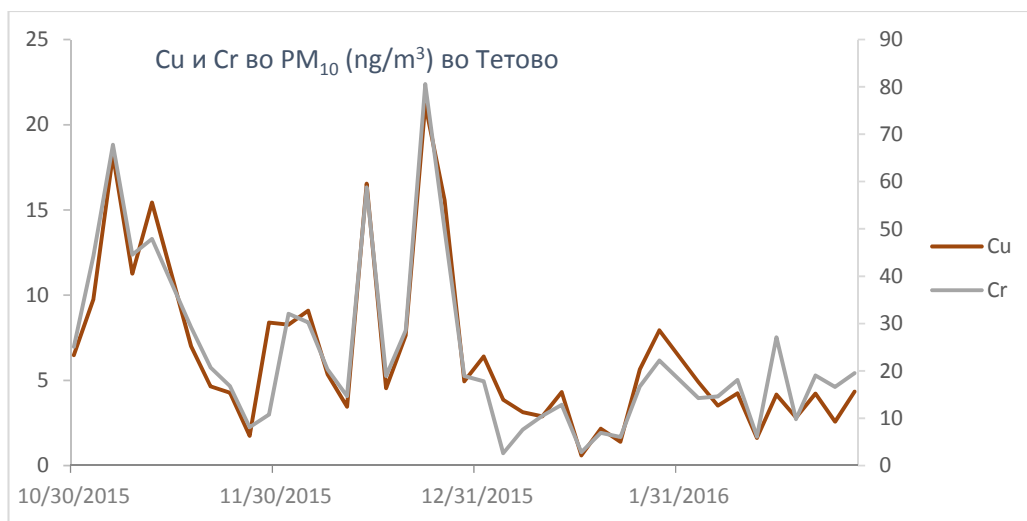
Временски серии на загадувачки супстанции мерени во Тетово.



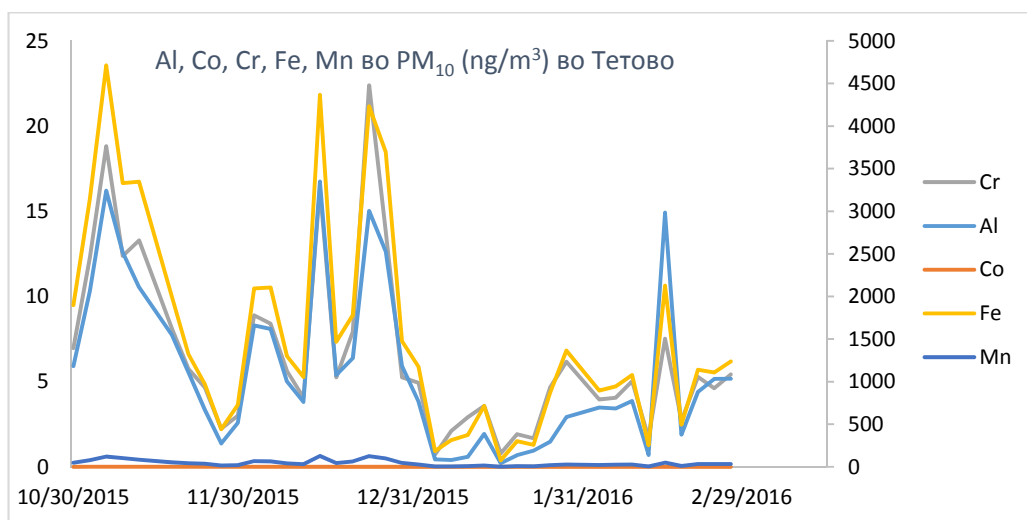
Слика В1. Временски серии на As, Cd и Zn во PM_{10} измерени во Тетово. Забележете ја употребата на примарна (As, Cd) и секундарна (Zn) оска за концентрациите.



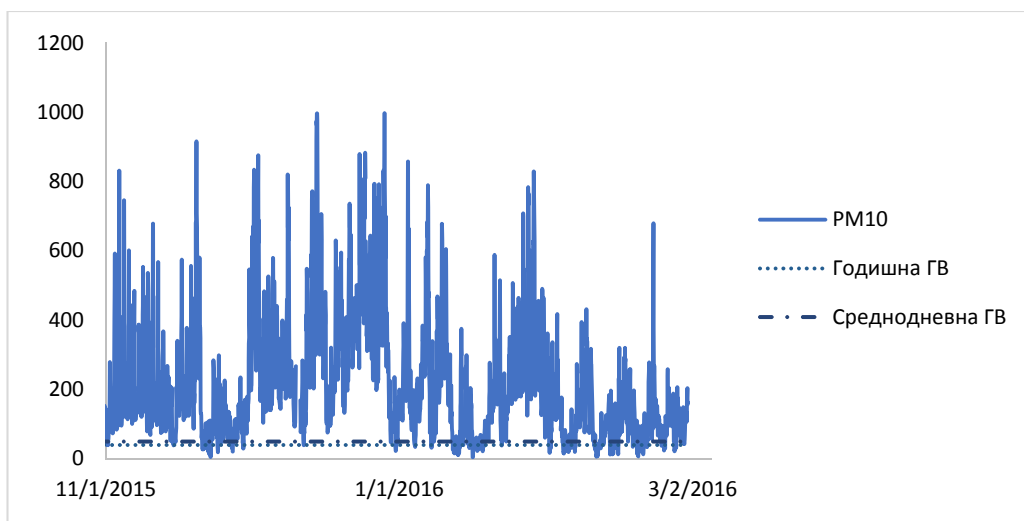
Слика В2. Временски серии на Ni и V во PM_{10} мерени во Тетово.



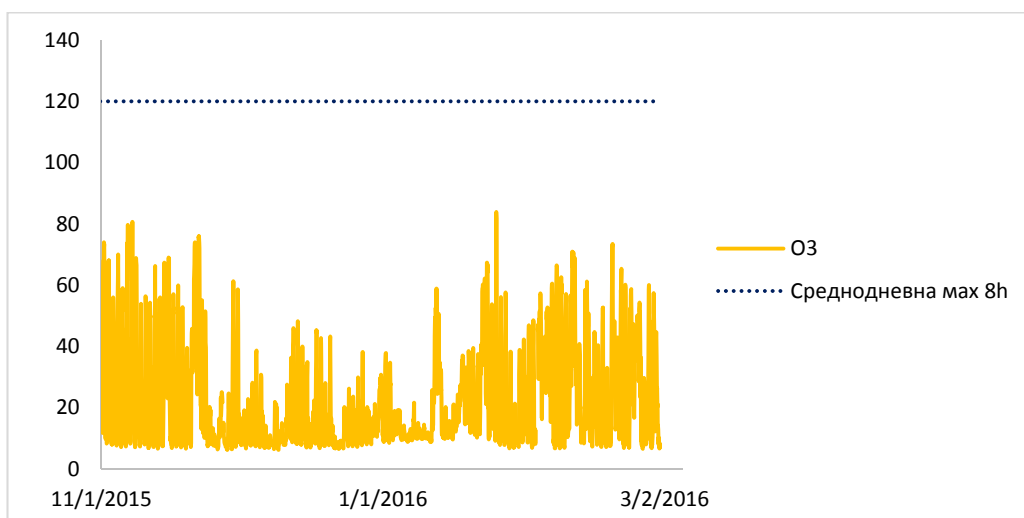
Слика В3. Временски серии на Cu и Cr во PM_{10} измерени во Тетово. Забележете ја употребата на примарна (Cr) и секундарна (Cu) оска за концентрациите.



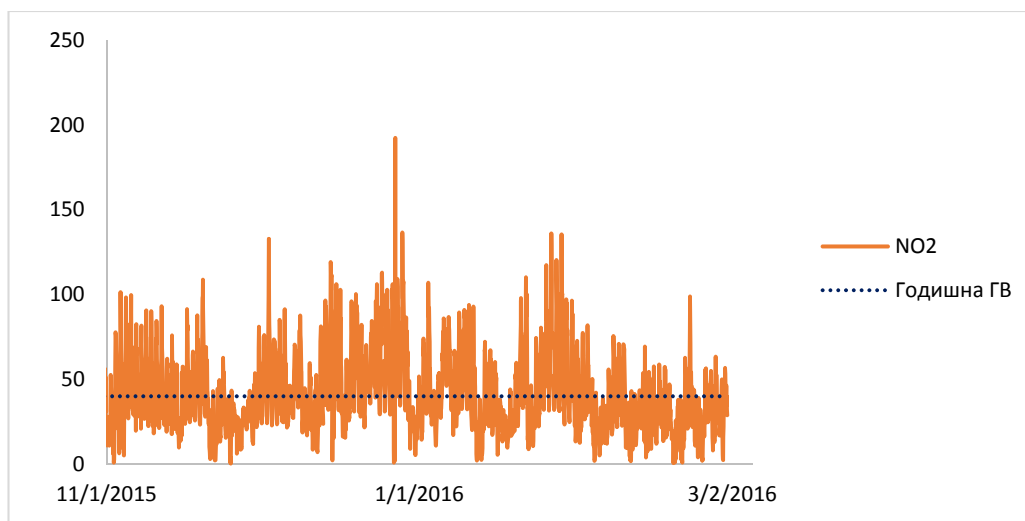
Слика В4. Временски серии на Al, Co, Cr, Fe и Mn во PM_{10} измерени во Тетово. Забележете ја употребата на примарна (Co, Cr) и секундарна оска (Al, Fe, Mn) за концентрациите.



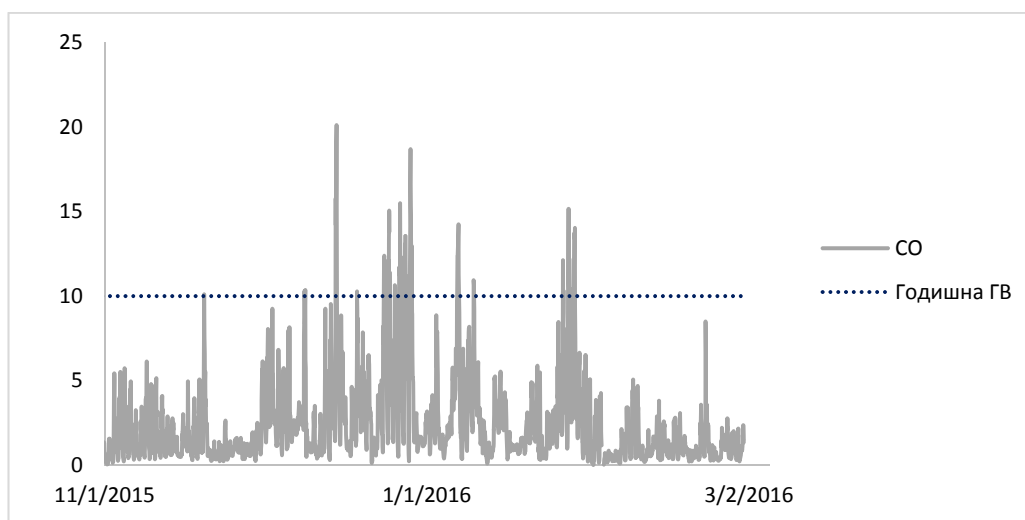
Слика В5. Временски серии на концентрации на PM_{10} измерени во Тетово. Годишната средна гранична вредност е надмината во голема мера.



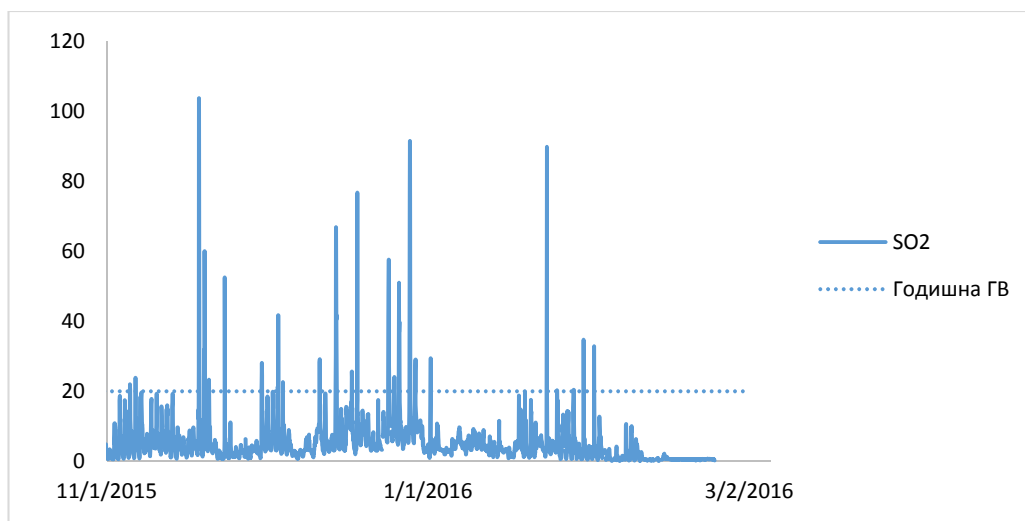
Слика В6. Временски серии на O_3 мерени во Тетово. Годишната средна гранична вредност не е надмината.



Слика В7. Временски серии на NO₂ мерени во Тетово. Годишната средна гранична вредност е надмината.



Слика В8. Временски серии на CO мерени во Тетово. Годишната средна гранична вредност не е надмината.



Слика В9. Временски серии на SO₂ мерени во Тетово. Годишната средна гранична вредност не е надмината.