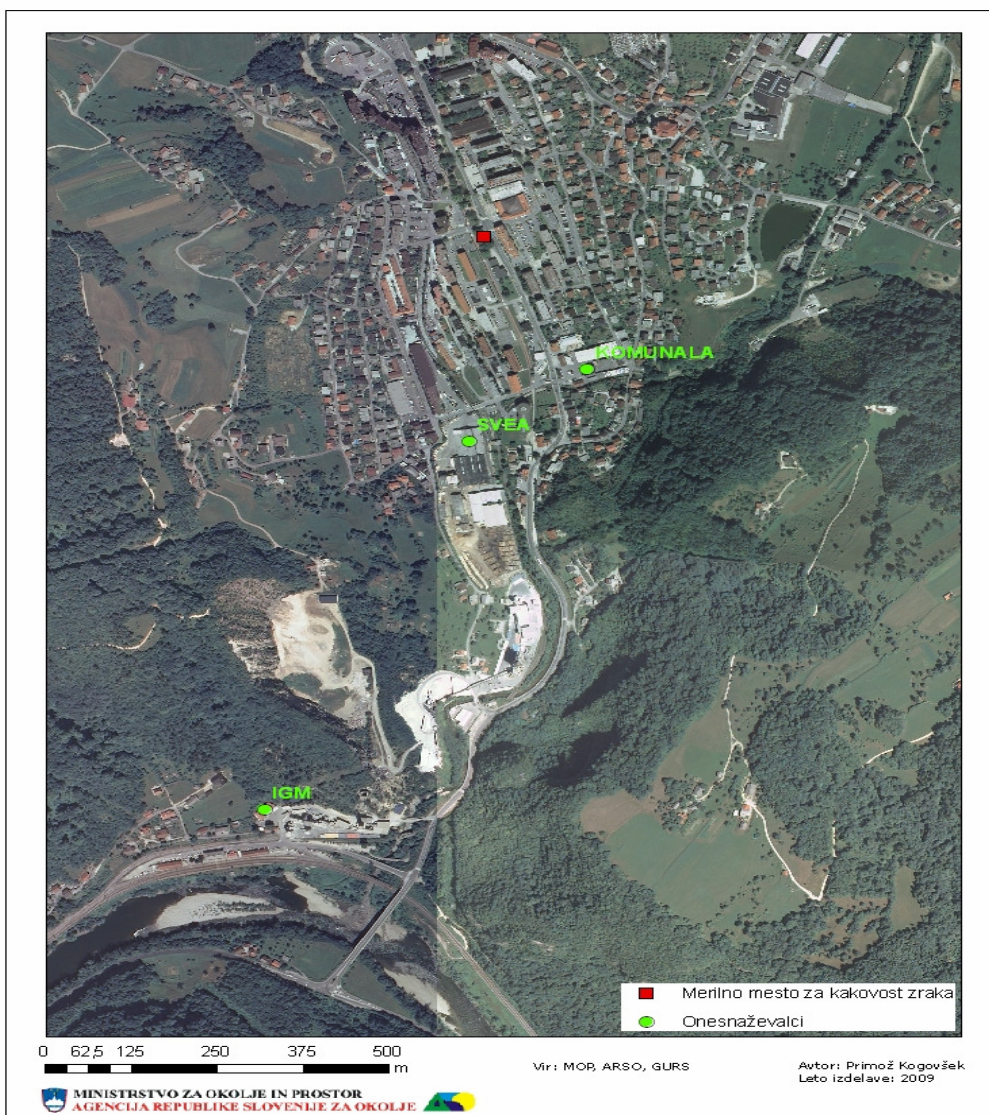




OPREDELITEV VIROV DELCEV PM_{10} V ZAGORJU OB SAVI



Februar 2010



MINISTRSTVO ZA OKOLJE IN PROSTOR

REPUBLIKA SLOVENIJA

AGENCIJA REPUBLIKE SLOVENIJE ZA OKOLJE



OPREDELITEV VIROV DELCEV PM₁₀ V ZAGORJU OB SAVI

mag. Tanja Bolte
vodja Sektorja za kakovost zraka

dr. Silvo Žlebir
Generalni direktor

Februar 2010

**Izdajatelj:**

Agencija RS za okolje, Vojkova 1b, Ljubljana
Urad za hidrologijo in stanje okolja in Urad za varstvo okolja in narave
Spletni naslov: www.arso.gov.si
E-naslov: gp.arso@gov.si

Nosilka:

mag.Tanja Bolte

Priprava poročila:

Tanja Koleča

Pri pripravi poročila so sodelovali:

mag.Andrej Šegula
Jurij Fašing
Bojan Rode
Anton Planinšek
Marinka Lešnik
Peter Pavli
dr.Gregor Muri

Meritve črnega ogljika z Aethalometrom je v Zagorju izvedlo podjetje Aerosol d.o.o..

Kartografija:

Primož Kogovšek

Kemijsko analizo delcev je opravil Kemijsko analitski laboratorij na Agenciji za okolje RS.

KAZALO

1. UVOD.....	5
2. ZAKONSKE OSNOVE	7
3. MERILNO MESTO	8
4. EMISIJE	10
5. EKSPERIMENTALNI DEL	11
5.1. Meritve	11
5.2. Tehtanje.....	11
5.3. Kemijska analiza	11
5.3.1. Težke kovine	12
5.3.2. PAH.....	12
5.3.3. Ioni	13
5.4. Statistični model PCA za določitev virov emisij	13
5.5. Meteorološke razmere v času vzorčenja	14
5.5.1. Zimsko obdobje	14
5.5.2. Poletno obdobje	15
6. MERITVE ČRNEGA OGLJIKA Z AETHALOMETROM	17
7. REZULTATI	18
7.1. Rezultati meritev v Zagorju ob Savi.....	18
7.2. Viri emisij v Zagorju ob Savi	20
7.2.1. Zimsko obdobje	20
7.2.2. Poletno obdobje	23
8. ZAKLJUČEK	26
9. REFERENCE	27
10. PRILOGA.....	27

1. UVOD

Na kakovost zraka v Sloveniji največ vplivajo emisije v zrak v sami državi, delno pa so tudi posledica transporta onesnaženosti zraka čez meje. Za pojavljanje povišanih koncentracij onesnaževal v zunanjem zraku so pomembni še drugi dejavniki, kot so klimatske značilnosti, meteorološki pojavi, fizikalno-kemijski procesi pretvorbe snovi v zraku in topografija. Aerosol je disperzni sistem, ki vsebuje tekoče in trdne delce suspendirane v plinu, ki ga imenujemo zrak. Delci so vpleteni v številne procese, sodelujejo pri različnih kemijskih in fizikalnih pretvorbah v onesnaženi atmosferi in pri nastanku kislega dežja vplivajo na vidnost in električne lastnosti atmosfere. Koncentracija in sestava delcev je odvisna predvsem od virov (naravnih in antropogenih) ter od meteoroloških pojavov. Različne študije so pokazale na povezavo med povišanimi koncentracijami delcev manjših od 10 μm in porastom bolezni respiratornega in kardiovaskularnega sistema.

Za zmanjšanje koncentracije delcev je najprej potrebno določiti prispevke posameznih najpomembnejših virov delcev PM_{10} na določenih merilnih mestih, zato je potrebno pridobiti čim več informacij o kemijskih lastnostih delcev. V letu 2007 je s tem namenom že potekal pilotni projekt: Opredelitev virov delcev PM_{10} v Sloveniji, ampak ker je vzorčenje potekalo z nizko volumskim vzorčevalnikom je bilo veliko rezultatov predvsem v poletnem času pod mejo detekcije, kar pa ni omogočalo zanesljive določitve virov delcev PM_{10} . Zato smo se odločili za nakup in uporabo visoko volumskega vzorčevalnika Digitel s katerim naj bi zajeli večjo količino zunanjega zraka in s tem tudi povečali depozit delcev in tako omogočili nižjo detekcijo posameznih parametrov.

Z vzorčenjem delcev PM_{10} z merilnikom Digitel smo pričeli v mesecu decembru 2008. Z visoko volumskim vzorčevalnikom Digitel smo v enem letu izmenično vzorčili delce PM_{10} v zunanjem zraku na dveh merilnih mestih, tako da smo na vsakem merilnem mestu pokrili obdobje vseh štirih letnih časov. Vzorčenje in analizo smo izvajali v skladu s Programom monitoringa kakovosti zunanjega zraka za leto 2009. Vzorčenje delcev PM_{10} je izvedel Sektor za kakovost zraka medtem, ko Kemijsko analitski laboratorij Agencije RS za okolje izvedel analize težkih kovin, policikličnih aromatskih ogljikovodikov (v nadaljevanju PAH), ionov ter elementarnega in organskega ogljika v delcih PM_{10} .

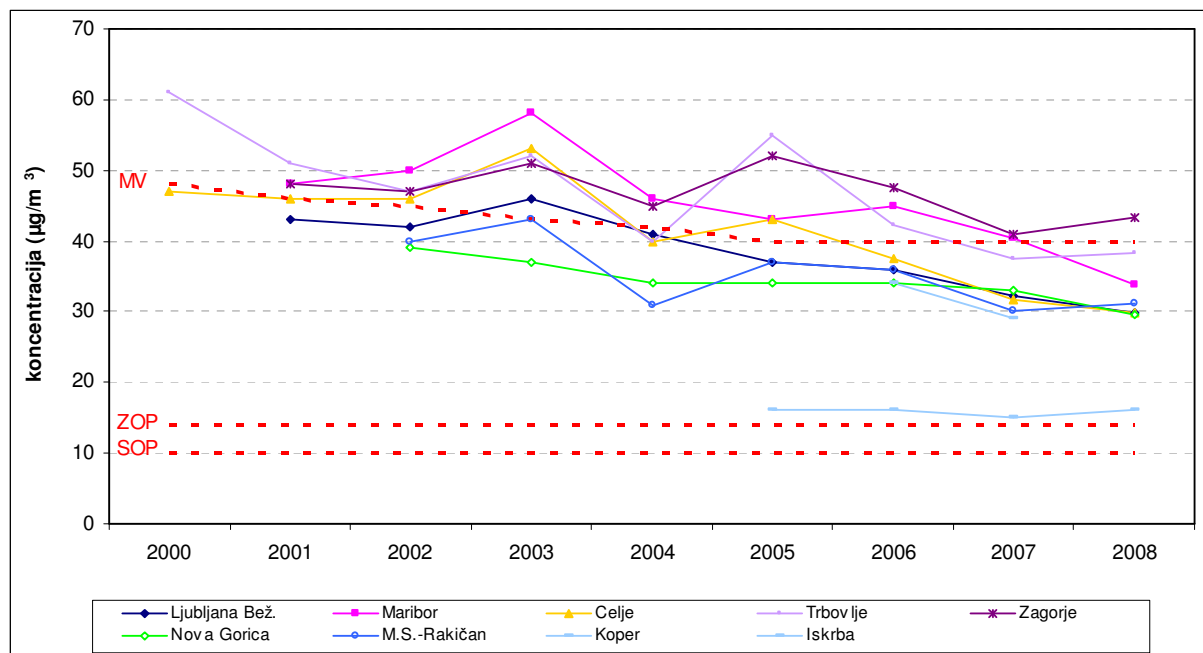
Uredba o žveplovem dioksidu, dušikovih oksidih, delcih in svincu v zunanjem zraku (Ur.l.RS, št.52/02) predpisuje dovoljene mejne vrednosti koncentracij delcev PM_{10} za zaščito zdravja - mejno dnevno vrednost in dovoljeno letno število prekoračitev le-te ter mejno letno vrednost. Letni pregled onesnaženosti zraka z delci na skupaj 18 merilnih mestih po Sloveniji v letu 2008 je podan v Tabeli 1. Koncentracije delcev PM_{10} so v letu 2008 presegle dovoljeno letno število prekoračitev na vseh mestnih merilnih mestih ter v Rakičanu pri Murski Soboti, povsod drugod pa so prekoračile zgornji ocenjevalni prag. Graf 1 grafično prikazuje te podatke.

Tabela 1: Koncentracije delcev PM₁₀ v zraku (µg/m³) v letu 2008

Postaje	Leto**		Dan**	
	% pod	Cp	max	>MV
Ljubljana Bežigrad	98	30	110	37
Ljubljana Figovec	95	44	134	101
Maribor	98	34	125	54
Celje	98	30	125	37
Trbovlje	84	38	143	73
Zagorje	98	43	121	107
Murska S.-Rakičan	99	30	122	42
Nova Gorica	99	31	109	35
Koper	76	25	94	12
Mejne vrednosti		40		35

Legenda:

- ** določena sta zgornji in spodnji ocenjevalni prag
■ prekoračena mejna vrednost
■ prekoračen zgornji ocenjevalni prag
■ prekoračen spodnji ocenjevalni prag
■ koncentracija pod spodnjim ocenjevalnim pragom
Cp povprečna koncentracija v danem obdobju
MV število primerov s preseženo dnevno mejno vrednostjo



Graf 1: Povprečne letne koncentracije delcev PM₁₀ z upoštevanim korekcijskim faktorjem (MV-mejna vrednost, SOP-spodnji ocenjevalni prag, ZOP-zgornji ocenjevalni prag)

Na podlagi povprečnih koncentracij in števila preseganj delcev PM₁₀ smo se odločili da bomo v letu 2009 izmenično vzorčili delce PM₁₀ na merilnih mestih Zagorje ob Savi in Rakičan pri Murski Soboti. Plan je bil narejen tako, da na vsakem merilnem mestu pokrijemo obdobje vseh štirih letnih časov. Statistični model za izračun virov emisij za kvalitetno obdelavo zahteva čim večje število podatkov, zato smo se odločili da podatke razdelimo glede na meteorološke pogoje na dve obdobji: poletno (1.4.-30.9.) in zimsko (1.10.-31.3.).

Tabela 2: Vzorčenje delcev PM₁₀ z merilnikom Digitel

ZAGORJE OB SAVI
3.12.2008-27.1.2009 (zimsko obdobje)
24.4.-10.7.09 (pomlad+poletje)
16.10.-30.11.09 (jesensko obdobje)

V zimskem obdobju so meritve potekale od 3.12.2008 do 27.1.2009 in od 16.10. do 30.11.09, v poletnem obdobju pa od 24.4. do 10.7.2009. S pomočjo statističnega modela PCA (principle component analysis) smo na podlagi teh pridobljenih rezultatov okvirno določili prispevke posameznih virov emisij delcev PM₁₀ za posamezno obdobje na merilnem mestu Zagorje ob Savi.

2. ZAKONSKE OSNOVE

Osnova slovenske zakonodaje na področju kakovosti zunanjega zraka (v nadaljevanju kakovost zraka) je Zakon o varstvu okolja (ZVO, Ur.l. RS 39/06-ZVO-1-UPB1, 49/06-ZMetD in 66/06-OdlUS, 112/06-OdlUS, 33/07-ZPNačrt, 57/08-ZFO-1A in 70/08). Iz njega je izhajala Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih snovi v zraku (Ur. l. RS, št.39/94). Predpisi po tej uredbi so veljali do leta 2000, ko so začeli veljati novi predpisi enotne zakonodaje za vse države EU.

V veljavi je sledeča zakonodaja s področja kakovosti zunanjega zraka:

- Uredba o ukrepih za ohranjanje in izboljšanje kakovosti zunanjega zraka (Ur.l. RS, št. 52/02),
- Uredba o žveplovem dioksidu, dušikovih oksidih, delcih in svincu v zunanjem zraku (Ur.l. RS, št. 52/02),
- Uredba o arzeniu, kadmiju, živem srebru, niklju in policikličnih aromatskih ogljikovodikih v zunanjem zraku (Ur.l. RS, št. 56/06),
- Uredba o emisiji snovi v zrak iz nepremičnih virov onesnaževanja (Ur.l. RS, št. 31/07)
- Direktiva 2008/50/ES Evropskega parlamenta in sveta z dne 21. maja 2008 o kakovosti zunanjega zraka in čistejšem zraku za Evropo (Ur.l.EU, L1/52/11, 2008)*,
- Sklep o določitvi območij in stopnji onesnaženosti zaradi žveplovega dioksida, dušikovih oksidov, delcev, svinca, benzena, ogljikovega monoksida in ozona v zunanjem zraku (Ur.l. RS, št. 72/03),
- Pravilnik o monitoringu kakovosti zunanjega zraka (Ur.l. RS, št. 36/07).

Te uredbe predpisujejo, katera onesnaževala je potrebno spremljati, njihove mejne, ciljne, opozorilne in alarmne vrednosti, najmanjše potrebno število merilnih mest, vrste merilnih mest, njihove gostote v merilnih mrežah, referenčne merilne metode in izračunavanje statističnih vrednosti in izmenjavo oziroma prikaz podatkov.

* Ta direktiva še ni sprejeta v naš pravni red

Dopustna vrednost koncentracije določene snovi (DV) je vpeljana zato, da je prehod za dosego mejne vrednosti (MV) postopen. Tako je dopustna vrednost enaka mejni vrednosti, povečani za sprejemljivo preseganje (SP). Sprejemljivo preseganje mora doseči vrednost 0 do določenega datuma (1.januar 2005 oz. za nekatera onesnaževala 1.januar 2010), do takrat pa se od leta 2000 linearno zmanjšuje.

Pri nekaterih onesnaževalih sta definirana še spodnji in zgornji ocenjevalni prag koncentracije (SOP in ZOP). Če so bile izmerjene koncentracije v določenem časovnem obdobju pod SOP, se lahko za nadaljno oceno stanja uporabijo le modelni izračuni oziroma strokovne ocene, če pa so med SOP in ZOP, se lahko uporabi kombinacija meritev in modelnih izračunov. V primeru, da koncentracije v določenem časovnem obdobju presegajo ZOP, je potrebno izvajati stalne meritve kakovosti zraka.

V Tabeli 3 so zbrane mejne vrednosti za posamezna onesnaževala iz posameznih uredb.

Tabela 3: Mejne, alarmne, dopustne in ciljne vrednosti ter sprejemljiva preseganja koncentracij za leto 2008:

	dan	leto
delci PM ₁₀ (µg/m ³)	50 (MV) ¹ 20(SOP) ¹ 30 (ZOP) ¹	40 (MV) 10 (SOP) 14 (ZOP)
svinec [▲] (ng/m ³)*		500 (MV) 250 (SOP) 350 (ZOP)
kadmij [▲] (ng/m ³)		5 (CV)
arzen [▲] (ng/m ³)		6 (CV)
nikelj [▲] (ng/m ³)		20 (CV)
benzo(a)piren [▲] (ng/m ³)		1(MV)

1 – vrednost je lahko presežena 35-krat v enem letu

▲ izmerjeno v delcih PM₁₀

* Uredba o žveplovem dioksidu, dušikovih oksidih, delcih in svincu v zunanjem zraku sicer predpisuje koncentracije v µg/m³, vendar bomo zaradi nizkih vrednosti in zaradi lažje primerjave z ostalimi kovinami podajali koncentracije v ng/m³.

3. MERILNO MESTO

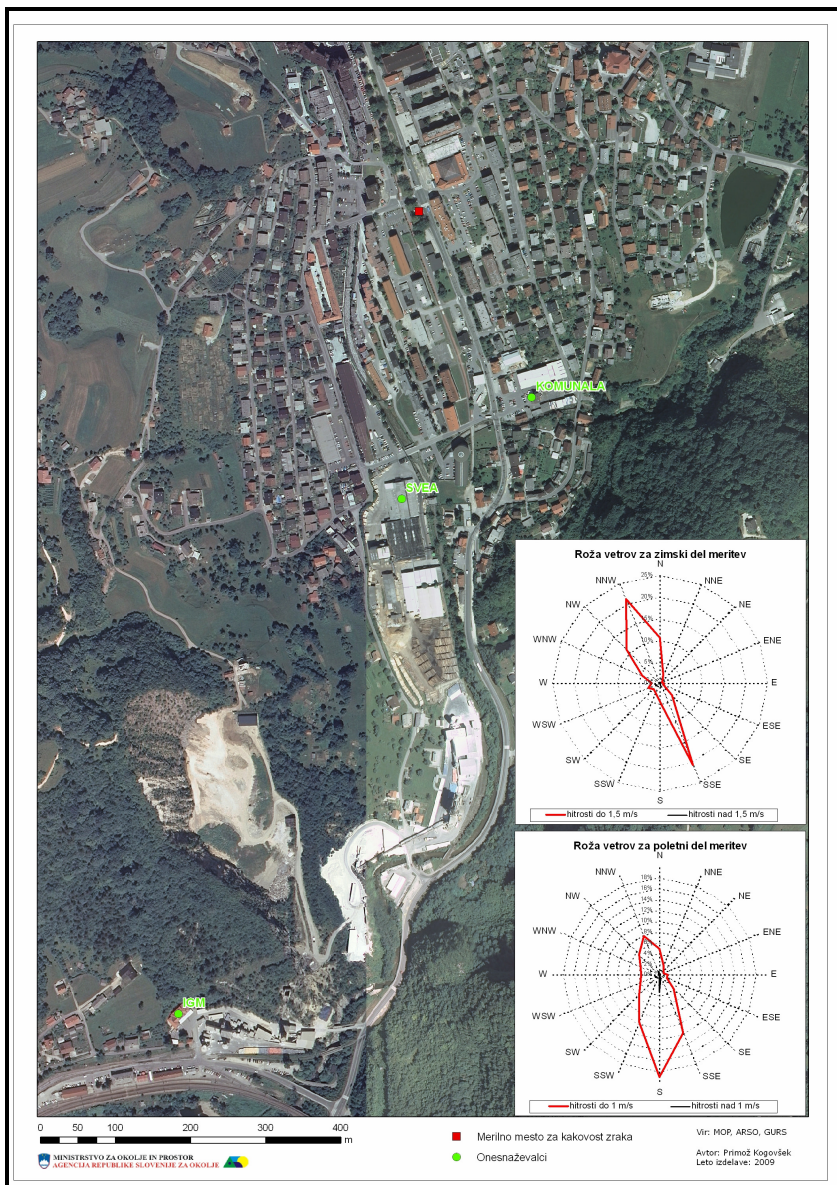
Merilno mesto Zagorje ob Savi je tik ob glavni cesti Cesta zmage - povprečni letni dnevni promet je 6000 vozil. Po klasifikaciji ga uvrščamo med prometna merilna mesta. V Tabeli 4 so predstavljene koordinate in nadmorska višina tega merilnega mesta. Sliki 1 prikazuje merilno mesto, Slika 2 pa karto Zagorja ob Savi na kateri je označeno merilno mesto in okoliški onesnaževalci. Poleg karte so narisane tudi rože vetrov, ki prikazujejo prevladujočo smer vetra v času meritev, posebej za zimsko in poletno obdobje meritev.

Tabela 4: Nadmorska višina in koordinate merilnega mesta Zagorje ob Savi

Gauss-Krugerjeve koordinate		Nadmorska višina
GKY	GKX	
500070	109663	241 m



Slika 1: Zagorje ob Savi



Slika 2: Karta Zagorja ob Savi in rože vetrov

4. EMISIJE

Na osnovi oddanih letnih poročil na Agenciji RS za okolje smo zbrali podatke o letnih količinah izpuščenih snovi v zrak iz industrijskih obratov. V bližini merilnega mesta so tri podjetja, ki so zavezana za izvedbo obratovalnega monitoringa emisij snovi v zrak iz nepremičnih virov onesnaževanja in za pripravo letnega poročila o emisiji snovi v zrak iz nepremičnih virov onesnaževanja v skladu z Uredbo o emisiji snovi v zrak iz nepremičnih virov onesnaževanja (Ur.l.RS, št. 31/07 in 70/08) in Pravilnikom o prvih meritvah in obratovalnem monitoringu emisije snovi v zrak iz nepremičnih virov onesnaževanja ter o pogojih za njegovo izvajanje (Ur.l.RS, št. 105/08):

- Javno podjetje Komunala Zagorje d.o.o.
- SVEA Lesna industrija d.d.
- IGM Zagorje Industrija gradbenega materiala d.o.o..

V Tabeli 5 so za posamezen obrat napisana onesnaževala in njihova letna količina izpuščena v zrak.

Tabela 5: Emisije snovi v zrak iz industrijskih obratov za leto 2007

Naziv zavezanca	TSP (kg) (REMIS)	TSP (kg) (CORINAIR) (priporočeni)	PM₁₀ (kg) (CORINAIR) (priporočeni)	TSP (kg) (CORINAIR) (najnižji)	PM₁₀ (kg) (CORINAIR) (najnižji)
Javno podjetje Komunala Zagorje d.o.o.	479	1470	1090	350	160
SVEA Lesna industrija d.d.	251	-	-	-	-
IGM Zagorje Industrija gradbenega materiala d.o.o.	3349	62454	25405	6351	2117

1. REMIS – upošteva samo zajete emisije, ki se odvajajo v okolje skozi definirane izpuste in se nanaša na izmerjene emisije.

2. CORINAIR – priporočeni: pomeni, da so emisije izračunane oz. ocenjene na osnovi metodologije EMEP/CORINAIR z uporabo emisijskih faktorjev, ki so optimalni za posamezno kategorijo vira emisij in obsegajo poleg zajetih emisij tudi razpršene vire.

3. CORINAIR – najnižji: pomeni, da so emisije izračunane na osnovi metodologije EMEP/CORINAIR z uporabo emisijskih faktorjev, ki so najnižji za posamezno kategorijo vira emisij in obsegajo poleg zajetih emisij tudi razpršene vire.

4. Za podjetje SVEA emisije niso izračunane po EMEP/CORINAIR, ker se ne da opredeliti vhodnega podatka

Iz poročil o meritvah emisije snovi v zrak za leto 2008 je razvidno, da Javno podjetje Komunala Zagorje d.o.o. upravlja z dvema kurilnima napravama na trdno gorivo skupne moči 5 MW, ki sta preko skupnega elektrofiltra vezani na skupen izpust. Glede na določbe 19. člena in 1. odstavka 23. člena Uredbe o emisiji snovi v zrak iz malih in srednjih kurilnih naprav (Ur. list RS št. 34/07 in 81/07) je upravljavec naprave dolžan najkasneje do 2.5.2010 zagotoviti trajne meritve koncentracije CO in zagotoviti, da bo naprava opremljena z merilnikom za trajno merjenje kakovosti celotnega prahu v dimnih plinih.

5. EKSPERIMENTALNI DEL

5.1. Meritve

Meritve delcev PM₁₀ smo izvedli z merilnikom Digitel. To je avtomatski vzorčevalnik, z visokim volumskim pretokom. Vzorčevalnik je narejen za zunanje meritve pri vseh temperaturah in pogojih okolja. V magazinu je 15 filtrov, ki jih vzorčevalnik samodejno menja ob datumu in uri, ki jo nastavimo. Časovna resolucija izpostavljenosti je bila 24 ur na enem filtru, pričetek je bil ob 0:00 po lokalnem času. Pretok zraka skozi vzorčevalnik je konstanten, in sicer 30 m³/h. Kot medij za zbiranje delcev smo uporabili kvarčne filtre Albet Ø 150 mm, ki smo jih pred vzorčenjem žarili v žarilni peči 3 ure na 700 °C.

5.2. Tehtanje

Ročno gravimetrično metodo izvajamo v skladu s standardom SIST EN12341:2000. To pomeni delo v tehtalni sobi, v kateri so sledeči pogoji: relativna vlaga 50 ± 5 % in temperatura 20 ± 1°C. Filtre kondicioniramo 48 ur pri zgoraj navedenih pogojih. Nato pričnemo s samim tehtanjem. Za tehtanje uporabljamo Sartorius tehtnico na 5 decimalk natančno. Pred samim tehtanjem preverimo tehtnico s kalibracijsko utežjo (0,2000 g). Nato stehamo kontrolne filtre, ki so ves čas v tem prostoru, izpostavljeni tem pogojem. S tem preverimo kontaminacijo v samem prostoru. Stehtane filtre spravimo v označene petrijevke in v posebne hladilne torbe, da je vpliv temperature in ostalih dejavnikov čim manjši. Po končanem vzorčenju filtre zopet kondicioniramo 48 ur pri teh pogojih. Iz razlike v masi pred in po vzorčenju ter iz pretoka zraka skozi filtre izračunamo koncentracijo PM₁₀ delcev.

Program zagotavljanja kakovosti izvajamo v skladu s Pravilnikom o zagotavljanju podatkov z merilnih mrež ARSO (maj 2003) in v skladu z Navodilom o obvladovanju merilne opreme monitoringa kakovosti zraka, (januar 2004).

5.3. Kemijska analiza

Delci PM₁₀ so bili analizirani na parametre, ki so napisani v Tabeli 6.

Tabela 6: Parametri na katere se analizira filtre s premerom 150 mm

Težke kovine	arzen, kadmij, svinec, nikelj, aluminij, kobalt, krom, baker, galij, mangan, molibden, antimon, selen, stroncij, talij, vanadij in cink
PAH	benzo(a)piren, benzo(a)antracen, Σ fluoranteni (benzo(b)fluoranten, benzo(j)fluoranten, benzo(k)fluoranten), indeno(1, 2, 3-cd)piren in dibenzo(a,h)antracen
Ioni	anioni (SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻), kationi (Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺)

Analizirali smo dnevne vzorce delcev PM₁₀ na kvarčnem filtru Ø 150 mm. Za kontrolo čistosti samih filtrov smo redno analizirali laboratorijske slepe filtre, medtem ko se je čistost vzorčevalnika kontrolirala z redno analizo terenskih slepih filtrov. Na Sliki 3 je prikazan del razrezanega filtra z depozitom delcev PM₁₀.



Slika 3: Del razrezanega filtra Ø 150 mm, pripravljenega za kemijsko analizo.

5.3.1. Težke kovine

Za analizo težkih kovin smo uporabili 1/8 kvarčnega filtra Ø 150 mm. Filter se obdela s kislinskim razklopom v mikrovalovni pečici, in sicer z mešanico 8 mL HNO₃ in 2 mL H₂O₂. Temperaturno kontroliran razklop v mikrovalovni pečici doseže najvišjo temperaturo 220°C, traja pa 55 minut. Vzorec po razklopu razredčimo na 50 mL v merilni bučki. Pred inštrumentalno analizo je potrebno vzorec centrifugirati, oziroma odliti bistri del tekočine. Težke kovine se določajo v skladu s standardom SIST EN 14902. Analizna metoda je validirana, vendar še ni v obsegu akreditacije.

Težke kovine se nato v ekstraktu določijo z masnim spektrometrom, z vzbujanjem v induktivno sklopljeni plazmi (ICP-MS), Perkin Elmer Elan 6100. Standardne raztopine za umeritveno krivuljo so pripravljene z ustrežno koncentracijo dušikove kisline, in sicer 1 mL HNO₃ na 100 mL za padavine oziroma 16 mL HNO₃ na 100 mL za filtre. Kvantizacija poteka tudi z internimi standardi, ki kompenzirajo trenutne pogoje na inštrumentu. Pri filterih se kot interni standard uporablja Sc, Ge, Rh in Gd.

5.3.2. PAH

Za analizo policikličnih aromatskih ogljikovodikov (v nadaljevanju PAH) se uporabi 1/8 kvarčnega filtra Ø 150 mm. Vsakemu vzorcu se doda 50 ng devteriranih PAH standardov benzo(a)antracen d12, benzo(a)piren d12 in indeno(123-cd)piren d12. Devteriranih PAH v naravi ni, zato se jih uporablja za kontrolo izkoristka analizne metode. Za obdelavo filtra se uporablja ekstrakcija v mikrovalovni pečici, in sicer z mešanico topil heksan:acetone (1:1). Temperaturno kontroliran razklop v mikrovalovni pečici doseže najvišjo temperaturo 100°C, traja pa 30 minut. Ekstrakt je nato potrebno skoncentrirati v toku dušika na nekaj mL ter ga očistiti na SPE koloni, ki je polnjena s siliko (Si) kot trdno fazo. SPE kolono je potrebno pred uporabo kondicionirati, kar pomeni, da se spere z diklorometanom in heksanom. PAH se nato eluirajo iz SPE kolone z mešanico topil heksan:diklorometan (2:3), ostale snovi pa ostanejo na SPE koloni. Dobljen eluat skoncentriran na 1 mL, topilo pa v acetone. PAH se določajo v skladu s standardoma SIST EN 15549 in SIST ISO 12884. Analizna metoda še ni v obsegu akreditacije.

PAH se nato v ekstraktu določijo s plinskim kromatografom, ki je sklopljen z masnim spektrometrom (GC-MS), Agilent Technologies 6890 GC / 5975 MS, na ultra inertni koloni DB-5, dolžine 30 m, premera 0,25 mm, z debelino nanosa stacionarne faze 0,25 μm . Na kolono se injicira 1 μL vzorca. Vsaki standardni raztopini za umeritveno krivuljo pa je dodan 50 ng devteriranih PAH standardov. Benzo(b)fluoranten, benzo(j)fluoranten in benzo(k)fluoranten so težko kromatografsko ločljivi, zato se podajajo kot vsota. Masni spektrometer je detektor, ki poleg tega posname tudi masni spekter spojine, katerega se lahko uporabi za identifikacijo spojine. Rezultati so avtomatsko popravljani za izkoristek posameznega vzorca.

5.3.3. Ioni

Za analizo ionov se uporabi 1/8 kvarčnega filtra \varnothing 150 mm. Filter se da v tubo kamor se doda 50 ml ultra čiste laboratorijske vode. Vse skupaj se ekstrahira 30 minut s pomočjo ultrazvočne kopeli. Po končani ekstrakciji je potrebno ekstrakt prefiltrirati ter ga nato odliti v dva viala (eden za določanje anionov in drugi za določanje kationov).

V ekstraktu filtra so anioni določeni z ionskim kromatografom Dionex DX – 120, na koloni IonPack AS14, dimenzije 4 \times 250 mm. Na kolono se injicira 100 μL vzorca. Predkolona služi za zaščito kolone, medtem ko supresor zmanjša prevodnost ozadja, kar olajša detekcijo. Katione pa se v ekstraktu filtra določi tudi s pomočjo ionskega kromatografa, in sicer z Waters 431, na koloni IC-Pak Cation M/D, dimenzije 3,9 \times 150 mm, z inštalirano predkolono. Na kolono se prav tako injicira 100 μL vzorca. V obeh inštrumentih je za detekcijo ionov uporabljen detektor za merjenje prevodnosti.

5.4. Statistični model PCA za določitev virov emisij

Statistični modeli PCA- principle component analysis določijo skupno odvisnost od značilnih elementov (tracer, indikator) za posamezen emisijski vir.

Metoda glavnih osi je (PCA) transformacija koordinatnega sistema na osnovi statističnih količin. Transformacijo naredimo z namenom zavrtneti stari koordinatni sistem tako, da je pri novo dobljenem sistemu večina relevantnih informacij zbrana le okrog manjšega števila novih

koordinatnih osi. Osnovno izhodišče PCA je predpostavka, da so koordinate starega merskega

prostora med seboj odvisne, to se pravi, da so med njimi določene korelacije. V našem primeru so koordinate kemijska sestava delcev, njihova odvisnost pa je povezana z viri delcev. Cilj metode PCA je poiskati tiste koordinate, ki nosijo največ informacij. Pri tem gre za izbor manjšega števila kombinacij starih koordinat. Celoten postopek je razdeljen na dva dela: najprej naredimo zasuk, nato pa izbor manjšega števila novih koordinat oz. faktorjev.

Pri obdelavi naših podatkov smo koncentracije vseh parametrov iz določenega obdobja vnesli v model PCA, ki nato po različnih virih emisij razvrsti elemente s številkami od nič do ena. Bolj kot se številka približuje enki, večja je zastopanost tega elementa v posameznem viru emisij. Model v vsakem viru izbere tiste elemente, ki imajo največje vrednosti in to so

indikatorji za ta določen vir emisije. Vsak vir emisije ima specifične indikatorje oziroma tako imenovane »tracerje«. Na koncu je potrebna še validacija modela - model izračuna dnevne koncentracije delcev, ki se jih nato primerja z izmerjenimi koncentracijami.

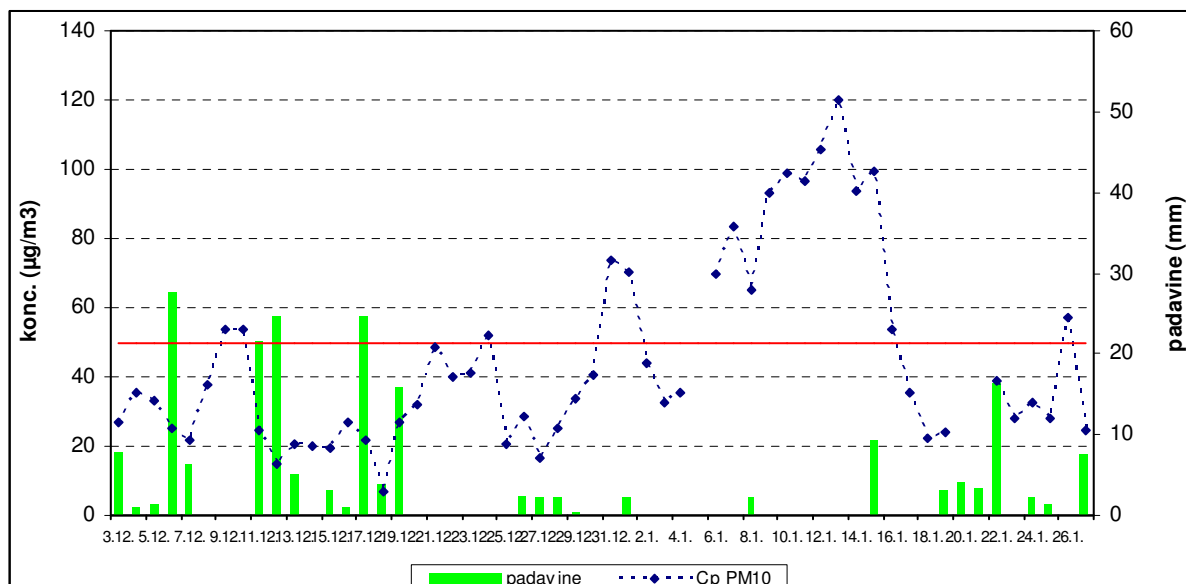
5.5. Meteorološke razmere v času vzorčenja

Merilno mesto ARSO je v centru Zagorja. Hitrosti vetrov so nizke skozi vse leto. Iz vetrovnih rož (Slika 2) sklepamo, da v zimskem času prevladuje cirkulacija zraka po dolini navzdol proti Savi skoraj ves čas, ker je sončno obsevanje tako šibko, da se tok zraka tudi podnevi le redko obrne v nasprotno smer proti južnim pobočjem severno od mesta. Zaradi pogostih temperaturnih inverzij ostane šibka cirkulacija zraka omejena na območje doline, zato pride ob stabilnem vremenu do akumulacije onesnaženega zraka. V poletnem času pa je zaradi močnejšega sončnega obsevanja in daljših dni delež južnega vetra precej večji, kar skupaj s konvekcijo zmanjšuje onesnaženost zraka.

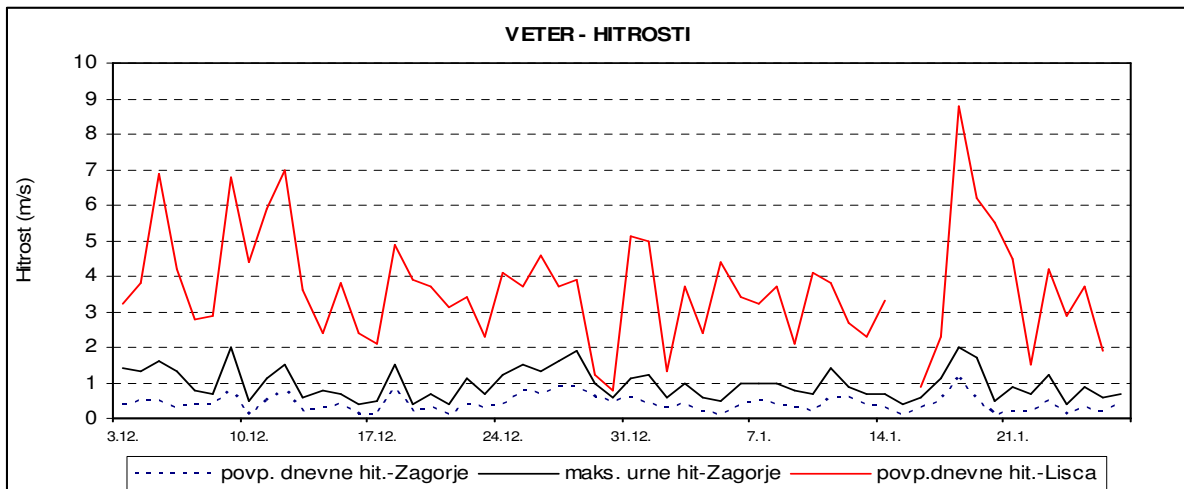
5.5.1. Zimsko obdobje

Najdaljše obdobje brez padavin, ko so tudi koncentracije PM_{10} naraščale iz dneva v dan, je trajalo od 2.1. do 14.1.2009. Manjša prekinitev s par centimetri snega je bila 8.1.2009. Bila je večkrat megla ali nizka oblačnost, vetra v dolini skoraj ni bilo. Vetrovi na Lisci so bili v glavnem šibki, prevladovala je jugovzhodna smer.

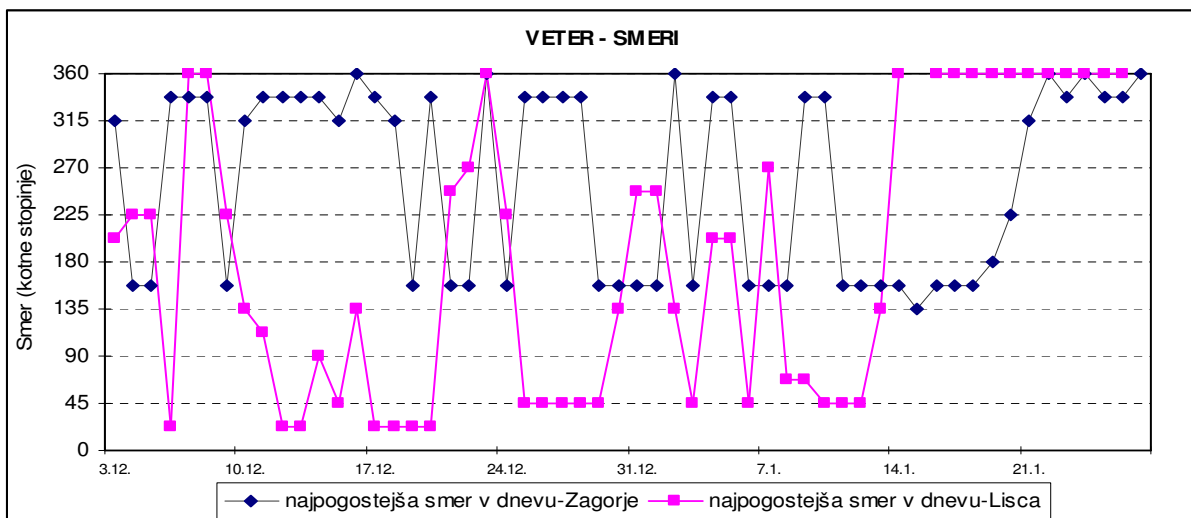
Na Grafu 2 so prikazane koncentracije delcev PM_{10} v Zagorju in količina padavin na Kumu v zimskem obdobju. Koncentracije delcev PM_{10} so po pričakovanih obratno sorazmerne s količino padavin. Graf 3 prikazuje hitrosti vetra, Graf 4 pa smeri vetra v zimskem obdobju.



Graf 2: Koncentracije PM_{10} na merilnem mestu Zagorje in padavine za Kum



Graf 3: Hitrost vetra v Zagorju in na Lisci



Graf 4: Smer vetra v Zagorju in na Lisci

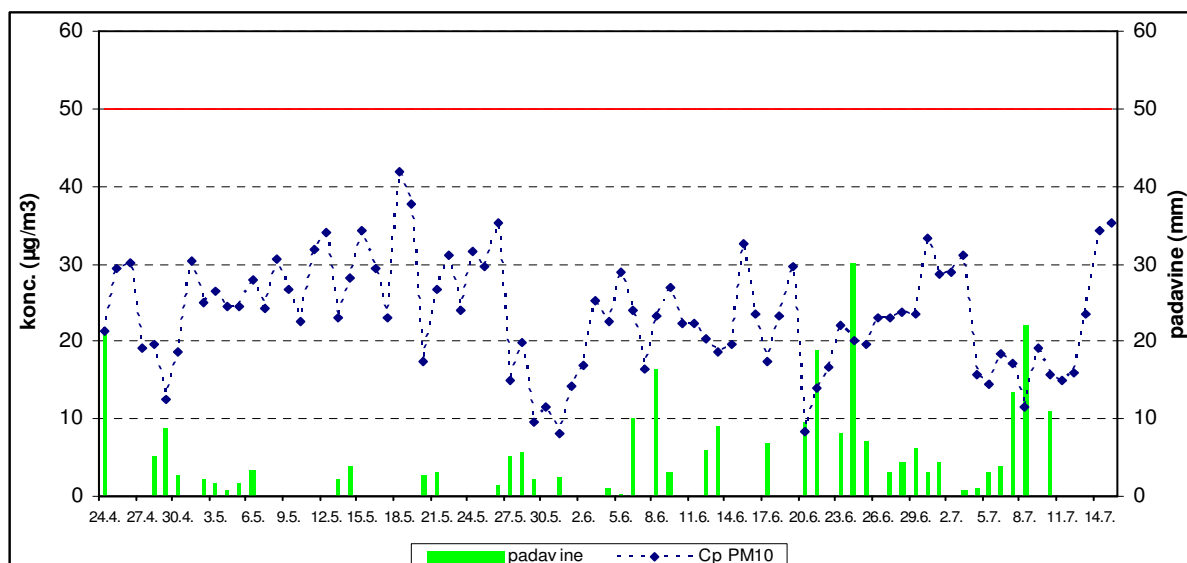
5.5.2. Poletno obdobje

Vreme je bilo zelo spremenljivo, še zlasti cel junij, in vse do 10. julija. Vetrovi so bili šibki, na Lisci so bila naslednja obdobja s prevladujočimi vetrovi:

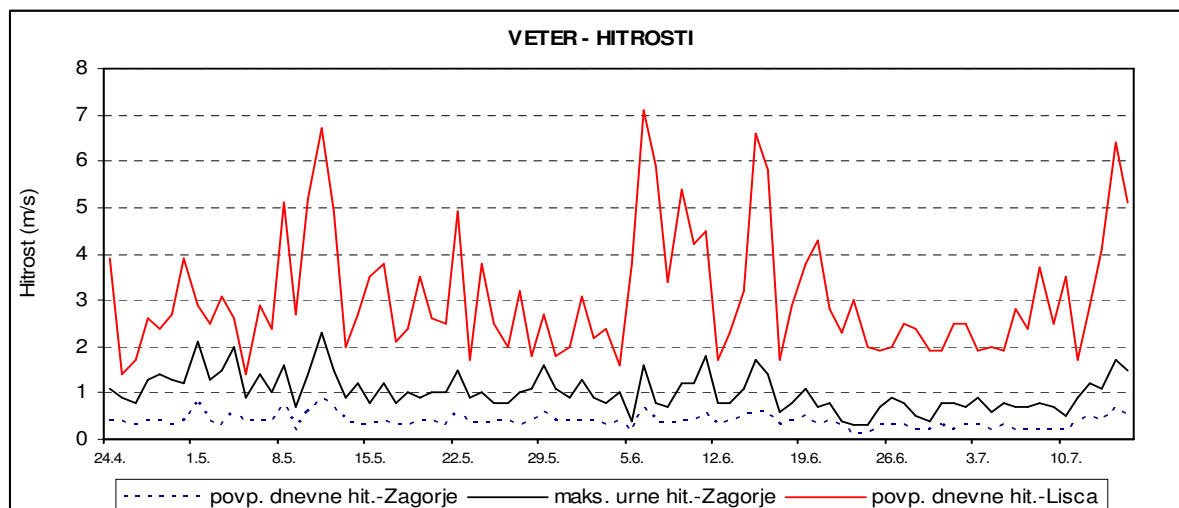
- 6.5.-16.5 jugo-zahod
- 27.5.-2.6. severo-vzhod
- 5.6.-19.6. jugo-zahod
- 20.6.-5.7. severo-vzhod

V drugih dneh je bila smer vetra v glavnem severo-vzhod.

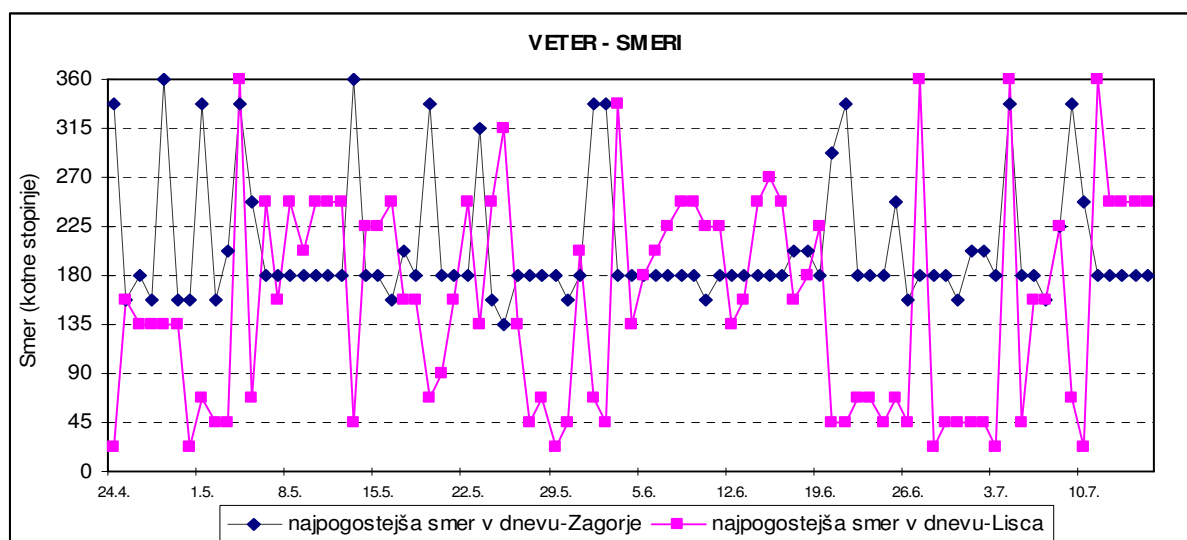
Na Grafu 5 so prikazane koncentracije delcev PM₁₀ v Zagorju in količina padavin na Kumu v poletnem obdobju. Koncentracije Graf 3 prikazuje hitrosti vetra, Graf 4 pa smeri vetra v poletnem obdobju.



Graf 5: Koncentracije PM₁₀ na merilnem mestu Zagorje in padavine za Kum



Graf 6: Hitrost vetra v Zagorju in na Lisci



Graf 7: Smer vetra v Zagorju in na Lisci

6. MERITVE ČRNEGA OGLJIKA Z AETHALOMETROM

V Zagorju ob Savi so na postaji ARSO od 27. oktobra do 4. decembra 2009 potekale meritve črnega ogljika, ki jih je izvajalo podjetje Aerosol d.o.o.. Meritve črnega ogljika in Angstromovega eksponenta z Aethalometrom so namenjene karakterizaciji aerosolov, še posebno ogljičnih aerosolov. Aerosolizirani črni ogljik je primarni produkt nepopolnega izgorevanja. Je dober kazalec primarnih emisij, zato se ga pogosto uporablja za spremljanje učinkovitosti ukrepov za zmanjšanje delcev v zraku (PM_{10} ali $PM_{2,5}$). Angstromov koeficient je kazalec, ki nam pove, kateri viri najpomembnejše prispevajo k onesnaženju – uporabimo ga lahko za kvalitativno razlikovanje med dizelskim izpuhom in dimom, ki nastane pri izgorevanju lesa ali biomase. V tem poročilu so predstavljeni zaključki teh meritev, podrobnosti o meritvah pa so zapisane: Meritve črnega ogljika in karakterizacija aerosolov na podlagi Angstromovega eksponenta, ki je priložen temu poročilu..

Iz visoko časovno ločljivih meritev z Aethalometrom smo izračunali povprečne dnevne poteke koncentracij črnega ogljika in Angstromovega eksponenta. Črni ogljik je primarni produkt nepopolnega zgorevanja ogljičnih goriv in zato zelo dober kazalec emisij različnih virov. Angstromov eksponent je parameter, ki pove, kako se absorpcija aerosolov spreminja z valovno dolžino svetlobe, in na podlagi katerega lahko razlikujemo med lesnim dimom (visok eksponent) in izpuhi dizelskih motorjev (eksponent okoli 1).

Na podlagi spreminjanja Angstromovega eksponenta smo dan (delavnik) razdelili na pet obdobij, v katerih ima Angstromov eksponent karakteristične vrednosti: noč 1 (0:00 – 4:00; Angstromov eksponent okoli 1,8), jutranjo konico (4:00 – 6:30; Angstromov eksponent hitro pade iz 1,8 na 1,25), delavnik (6:30 – 16:20; Angstromov eksponent okoli 1,25), večer (16:20 – 22:30; Angstromov eksponent počasi zraste iz 1,25 na 1,8), noč 2 (22:30 – 0:00) – glej sliko 5 zgoraj omenjenega poročila. Vire črnega ogljika smo poenostavljeno opisali s tremi kategorijami: »promet in industrija«, »les in biomasa« in »regionalno ozadje«. Za vsako obdobje smo hoteli izračunati maso črnega ogljika za vsak vir, prispevke posameznih virov po obdobjih sešteti in izračunati deleže vseh treh kategorij.

Predpostavili smo, da ponoči promet ne prispeva bistveno h koncentracijam črnega ogljika, saj bi bil drugače Angstromov eksponent veliko nižji od 1,8. Prispevek osebnih vozil smo ocenili iz emisijskih podatkov ARSO, ki so bili izračunani na podlagi štetja prometa in evidenc kurilnih naprav. Predpostavili smo, da regionalno ozadje prispeva h koncentraciji črnega ogljika 700 ng/m^3 . V vseh obdobjih je prispevek ozadja konstanten. Kurjenje lesa prispeva ves čas k koncentraciji črnega ogljika, saj je Angstromov eksponent tudi čez delavnik višji od 1 in je zelo konstanten okoli vrednosti 1,25. Vrednost tega prispevka smo določili iz razlike med najnižjo vrednostjo povprečne dnevne koncentracije črnega ogljika (1500 ng/m^3) in vrednostjo ozadja, torej znaša 800 ng/m^3 .

Izračunali smo maso črnega ogljika za vseh pet obdobij z integracijo produkta koncentracij in pretoka po času: prispevek ozadja in stalni prispevek kurjenja lesa, prispevek kurjenja lesa ponoči, prispevek prometa v jutranji konici in prispevek prometa in industrije med delavnikom. Ostala je samo ocena prispevkov prometa in kurjenja lesa zvečer. Ocenili smo, da k emisijam prometa zvečer prispevajo predvsem osebni avtomobili prebivalcev, ki se vračajo domov. Prispevek smo ocenili iz emisijskih podatkov ARSO. To je skladno z analizo registracij osebnih vozil med štetjem prometa po državni cesti, ob kateri je merilna postaja,

saj so skoraj vse registracije lokalne. Ocenili smo, da je prispevek osebnih vozil 20% prispevka prometa in industrije med delavnikom. Emisije kurjenja lesa smo potem izračunali iz razlike med maso črnega ogljika v obdobju večer in prispevkom prometa osebnih vozil.

Sešteli smo prispevke vseh treh virov po obdobjih dneva in ugotovili, da so prispevki emisij k dnevnim koncentracijam črnega ogljika (torej primarnih emisij) za vire:

»les in biomasa«: 45%,
 »promet in industrija«: 39%,
 »regionalno ozadje«: 16%.

Iz analize občutljivosti deležev virov na koncentracijo črnega ogljika ozadja in delež osebnih vozil smo ocenili, da je natančnost modela (odstopanja vrednosti) med 5% in 10%. Preverili smo tudi predpostavko, da je koncentracija črnega ogljika ozadja 700 ng/m^3 . Med delavnikom (6:30 – 16:20) je prispevek zgorevanja lesa 17 %, kar se sklada z ugotovitvami drugih za isto vrednost Angstromovega eksponenta (Favez et al., Atmo Enviro, 2009 (43) 3640). Vrednost koncentracije ozadja ne vpliva kritično na deleže kategorij virov »promet in industrija« in »les in biomasa«.

Ugotovili smo, da največji prispevek k dnevnim koncentracijam črnega ogljika, sledilca primarnih emisij, prispeva zgorevanje lesa in biomase. Promet in industrija nista bistveno nižja. Natančnost modela je tolikšna, da je ta razlika najverjetneje statistično nepomembna. Regionalno ozadje prispeva k dnevnim koncentracijam manj kot petino.

7. REZULTATI

7.1. Rezultati meritev v Zagorju ob Savi

V Tabelah 7-10 so zbrane povprečne koncentracije delcev PM_{10} in povprečne koncentracije parametrov. Povprečje je izračunano iz vseh podatkov v danem obdobju.

Tabela 7: Povprečne koncentracije delcev PM_{10} in število prekoračitev mejne dnevne vrednosti

	delci PM_{10}	
	Cp $\mu\text{g/m}^3$	> MV
Zimsko obdobje (3.12.2008 - 27.1. 2009 in 16.10.-30.11.2009; 102 dni)	51	31
Poletno obdobje (24.4.-10.7.2009; 78 dni)	22	0
Skupaj (Zimsko + poletno obdobje)**	38	31
Mejne vrednosti	40*	35

Cp povprečna koncentracija v danem obdobju (* mejna vrednost je predpisana za letno povprečje)

MV število primerov s preseženo dnevno mejno vrednostjo $50 \mu\text{g/m}^3$

** 50 % pokritost v celem letu

Koncentracije delcev PM₁₀ so v zimskem obdobju bistveno višje kot v poletnem in tudi prekoračitev mejne dnevne vrednosti je bila v zimskem obdobju večkratna, v poletnem obdobju pa predpisana mejna dnevna vrednost ni bila nikoli presežena.

Tabela 8: Povprečne koncentracije PAH v delcih PM₁₀

ng/m ³	benzo(a)antracen	benzo(b,j,k)fluoranten	benzo(a)piren	indeno(1,2,3-cd)piren	dibenzo(a,h)antracen
Zimsko obdobje	5,6	9,9	5,8	7,1	0,67
Poletno obdobje	0,20	0,82	0,31	0,41	0,13
Skupaj	3,2	5,9	3,4	4,2	0,44
Letna mejna vrednost	/	/	1	/	/

.....prekoračena letna mejna vrednost
/.... Letna mejna vrednost zakonsko ni določena

Tabela 9: Povprečne koncentracije težkih kovin v delcih PM₁₀

ng/m ³	Arzen	Kadmij	Nikelj	Svinec	Aluminij	Vanadij	Krom	Mangan	Železo
Zimsko obdobje	1,3	0,47	2,4	13	144	1,9	3,1	7,3	264
Poletno obdobje	0,50	0,14	1,2	4,4	122	1,2	2,9	4,9	261
Skupaj	0,97	0,32	1,9	9,1	134	1,6	3,0	6,3	263
Letna mejna vrednost	6	5	20	500	/	/	/	/	/

ng/m ³	Kobalt	Baker	Cink	Selen	Galij	Stroncij	Molibden	Antimon	Talij
Zimsko obdobje	0,07	13	50	1,1	0,07	5,2	1,2	1,3	0,08
Poletno obdobje	0,07	7,2	23	0,70	0,05	3,8	0,68	0,72	0,05
Skupaj	0,07	10,7	39	0,90	0,06	4,6	0,95	1,0	0,06
Letna mejna vrednost	/	/	/	/	/	/	/	/	/

/.... Ciljna letna vrednost zakonsko ni določena

Tabela 10: Povprečne koncentracije ionov v delcih PM₁₀

µg/m ³	Nitrat	Amonij	Kalij	Sulfat	Kalcij	Klorid	Natrij	Magnezij
Zimsko obdobje	3,2	1,6	0,61	4,8	1,5	1,0	0,94	0,14
Poletno obdobje	0,65	0,61	0,11	2,5	1,5	0,05	0,10	0,07
Skupaj	2,1	1,2	0,39	3,8	1,5	0,55	0,37	0,11
Letna mejna vrednost	/	/	/	/	/	/	/	/

/.... Letna mejna vrednost zakonsko ni določena

Kot je bilo pričakovati so koncentracije večine parametrov bistveno nižje v poletnem obdobju. Letna mejna vrednost je bila prekoračena za benzo(a)piren.

7.2. Viri emisij v Zagorju ob Savi

Emisije iz posameznih virov so odvisne od letnega časa. V zimskem času je več individualnih kurišč, v poletnem času pa resuspenzije. Pri vsem tem igra zelo pomembno vlogo meteorologija, ki je v zimskem času neugodna (temperaturne inverzije).

7.2.1. Zimsko obdobje

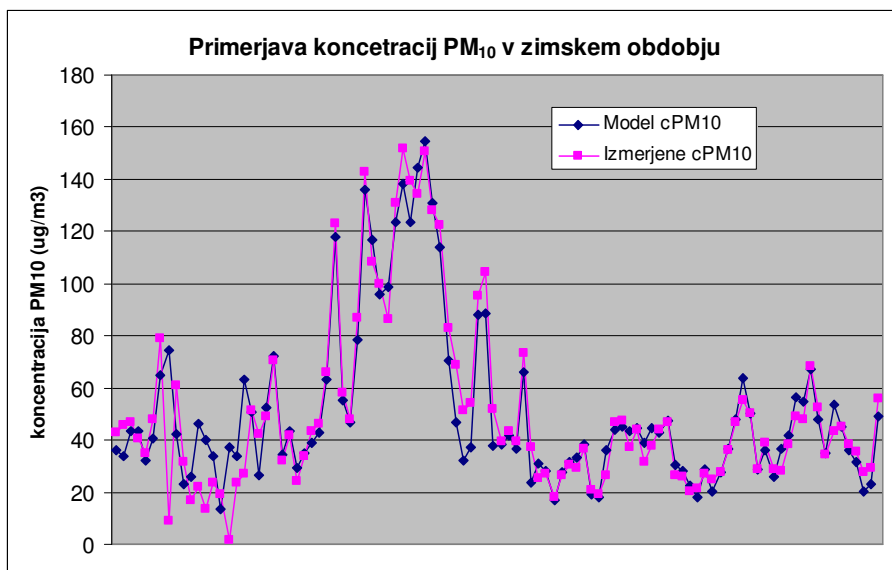
V Tabeli 11 je prikazana porazdelitev virov emisij delcev PM₁₀ v zimskem obdobju, ki smo jih dobili s pomočjo statističnega modela.

Tabela 11: Viri emisij s pripadajočimi indikatorji dobljenimi s statističnim modelom PCA v zimskem obdobju

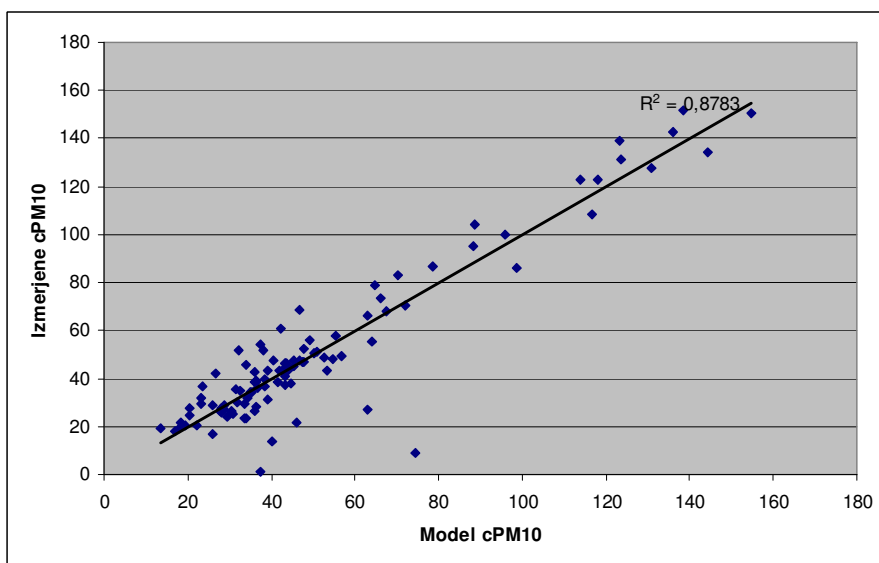
ZIMSKO OBDOBJE	Vir 1		Vir 2		Vir 3		Vir 4		Vir 5	
VIR EMISIJ	Mešani vir (kurjenje lesa + promet + soljenje cest)		Mešani vir (promet + resuspenzija + kurjenje lesa)		Mešani vir (sekundarni delci + industrija)		Mešani vir (promet + resuspenzija)		Ogrevanje s premogom TET	
	PAH 1*	0,97	Baker	0,96	Sulfat	0,92	Železo	0,88	Antimon	0,85
	PAH 5*	0,97	Stroncij	0,94	Amonij	0,87	Molibden	0,83	Arzen	0,79
	PAH 4*	0,95	Kalij	0,94	Vanadij	0,84	Kobalt	0,73		
	PAH 2*	0,95	Svinec	0,78	Selen	0,68	Kalcij	0,54		
	PAH 3*	0,93	Krom	0,76	Magnezij	0,59				
	Kadmij	0,78	Magnezij	0,64	Kalcij	0,56				
	Cink	0,53	Cink	0,57	Kobalt	0,55				
	Klorid	0,49			Natrij	0,52				
	Natrij	0,46			Talij	0,44				
DELEŽ VIRA	24%		19%		17%		12%		6%	

* ...PAH 1- benzo(a)antracen, PAH 2- benzo(b,j,k)fluoranten, PAH 3- benzo(a)piren, PAH 4- indeno(1,2,3-cd)piren, PAH 5- dibenzo(a,h)antracen

Faktorje, pridobljene s statističnim modelom PCA validiramo s primerjavo izmerjenih koncentracij delcev PM₁₀ (gravimetrična določitev na filtrih). Statistični model PCA izračuna koncentracije delcev PM₁₀ na podlagi koncentracij parametrov, ki so bili določeni na filtru. Za uspešen izračun faktorjev smatramo izračun modela takrat, ko je ujemanje več kot 50 %. Graf 8 prikazuje dnevno primerjavo obeh koncentracij delcev PM₁₀ (izračunano z modelom in izmerjeno), Graf 9 pa prikazuje ujemanje obeh koncentracij, ki je 88 %.

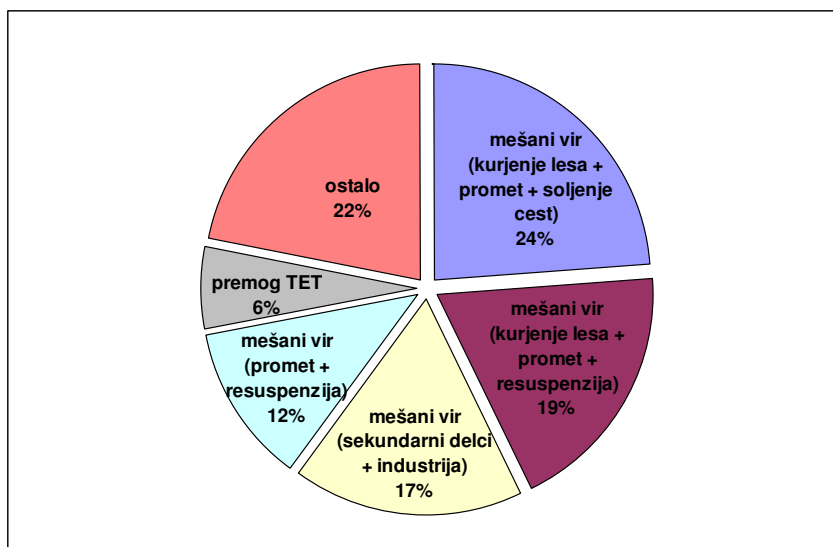


Graf 8: Primerjava izmerjenih koncentracij PM₁₀ z izračunanimi s statističnim modelom PCA v zimskem obdobju



Graf 9: Ujemanje izmerjenih koncentracij PM₁₀ z izračunanimi s statističnim modelom PCA v zimskem obdobju

Slika 4 grafično prikazuje porazdelitev virov, ki smo jih določili s statističnim modelom PCA v zimskem obdobju.



Slika 4: Viri določeni s statističnim modelom PCA v zimskem obdobju

Iz zgornje slike je razvidno, da so na merilnem mestu Zagorje ob Savi prisotni različni viri emisij delcev PM_{10} . Vsak parameter je lahko indikator za enega ali več virov emisij, zato je določene vire zelo težko opredeliti in se zato navede, kot mešanica virov. Pri posameznih indikatorjih so v oklepaju napisane reference po katerih smo jih povzeli.

V zimskem obdobju sta samo dva vira zelo izrazita, in sicer promet in kurjenje lesa, tretji vir je z 17 % posledica sekundarnih delcev in industrije. Sekundarni delci so delci, ki jih prinese od drugod in nimajo lokalnega vira.

Vir 5 s 6 % je posledica kurjenja premoga. Antimon (Perekh et al., 1987) in arzen (Ojanen et al., 1998) sta tipična indikatorja za kurjenje premoga. Upravniki več stanovanjskih zgradb in dimnikarska služba iz Zagorja so nam zagotovili, da individualna kurišča v Zagorju ne uporabljajo premoga. Zato lahko ta delež pripišemo Termoelektrarni Trbovlje. Delci PM_{10} iz termoelektrarne prihajajo do Zagorja predvsem ob situacijah z močno temperaturno inverzijo na nadmorski višino med 600 in 1000 m nadmorske višine. V nočnem času se v inverzni plasti zaradi šibkih vetrov nabere oblak dimnih plinov iz dimnika termoelektrarne. Hribi v okolici Zagorja so dovolj visoki, da sežejo v inverzno plast. Ponoči, ob takšnem vremenu nastanejo pobočni vetrovi, ki prinašajo onesnažen zrak z višjih plasti v dolino, ob razkrajanju inverzije pa se cela plast zraka premeša do tal in takrat pride do kratkotrajne zelo povišane koncentracije.

Ostali trije viri so mešanica več virov emisij in sicer prometa, kurjenja lesa, resuspenzije in soljenja cest. Zelo težko je posameznemu viru pripisati pravilen delež, ker so posamezni indikatorji tipični za dva ali več virov hkrati. Prvi vir 24 % je tako mešanica kurjenja lesa, prometa in soljenja cest. Policiklični aromatski ogljikovodiki PAH so indikator za promet in kurjenje lesa (biomasa, individualna kurišča na drva). V Avstriji so z študijo dokazali, da naj bilo razmerje za emisije PAH 20 % promet in 80 % kurjenje lesa. Poleg PAH je statističen model pri tem viru izpostavil še kadmij in cink, ki sta tipična indikatorja za promet (Sternbeck et al., 2002) in pa natrij in klorid, ki kažeta na soljenje cest. Vir 2 z 19 % je prav tako mešanica več virov: promet, kurjenja lesa in resuspenzije. Resuspenzija je prah na cestah, ki se ponovno dviguje in je v večji meri posledica prometa, indikatorja za resuspenzijo sta stroncij in krom (Morawska and Zang 2001), kalij in baker sta indikatorja za kurjenje lesa (Morawska and Zang 2001), Svinec, cink, baker in magnezij (Ojanen et

al.,1998) pa so emisije iz prometa. Magnezij je emisija le dizelskih vozil, ostali trije pa so poleg dizelskih tudi emisije bencinskih vozil. Četrty vir je tudi mešanica prometa in resuspenzije. V nasprotju z magnezijem je kalcij emisija le bencinskih vozil (Ojanen et al.,1998), poleg tega pa je tipičen indikator tudi za resuspenzijo (Morawska and Zang 2001). Železo je prav tako indikator za promet (Ojanen et al.,1998) in resuspenzijo (Maenhaut et al., 1989), molibden pa je posledica obrabe pnevmatik (Harrison et al., 2003).

23 % vseh delcev PM₁₀ statističen model ni mogel razvrstiti po virih onesnaženja.

7.2.2. Poletno obdobje

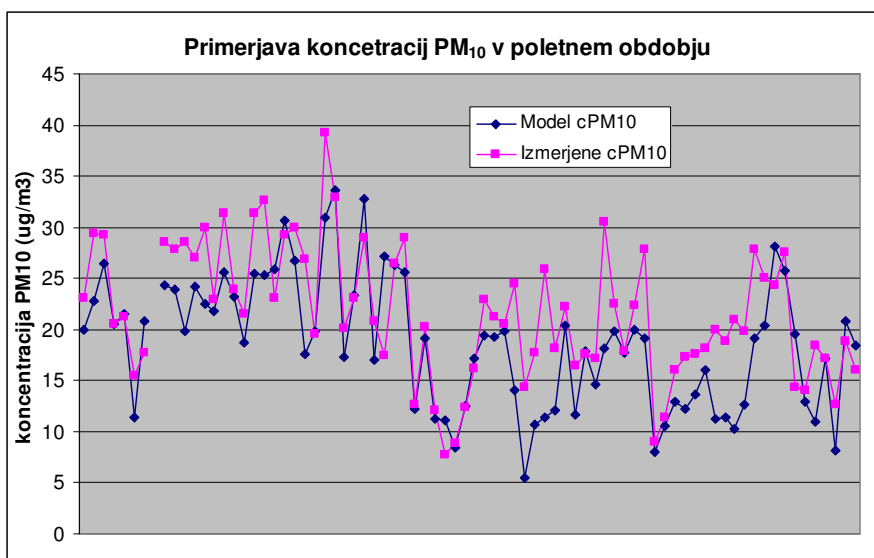
V Tabeli 12 je prikazana porazdelitev virov emisij delcev PM₁₀ v poletnem obdobju.

Tabela 12: Viri emisij s pripadajočimi indikatorji dobljenimi s statističnim modelom PCA v poletnem obdobju

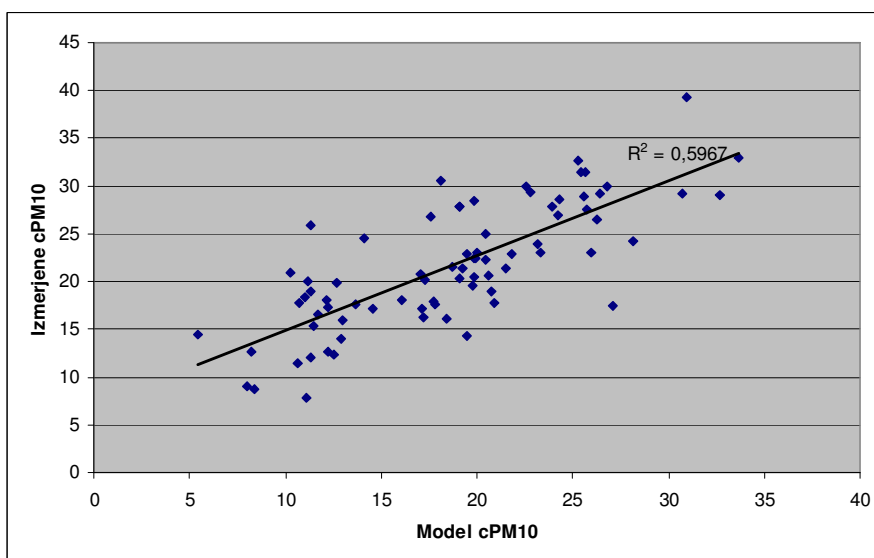
POLETNO OBDOBJE	Vir 1		Vir 2		Vir 3		Vir 4		Vir 5	
VIR EMISIJ	Industrija		Mešani vir (kurjenje lesa + promet)		Sekundarni delci		Promet		Resuspenzija	
	Kalcij	0,90	PAH 3*	0,96	Natrij	0,82	Kadmij	0,90	Aluminij	0,86
	Stroncij	0,86	PAH 2*	0,95	Vanadij	0,80	Svinec	0,87	Mangan	0,85
	Molibden	0,65	PAH 4*	0,95	Nitrat	0,70	Cink	0,79	Železo	0,83
	Talij	0,56	PAH 1*	0,94	Sulfat	0,63	Kalij	0,75	Kobalt	0,79
			PAH 5*	0,77	Amonij	0,60	Antimon	0,71		
DELEŽ VIRA	12%		18%		12%		15%		16%	

* ...PAH 1- benzo(a)antracen, PAH 2- benzo(b,j,k)fluoranten, PAH 3- benzo(a)piren, PAH 4-indeno(1,2,3-cd)piren, PAH 5- dibenzo(a,h)antracen

Spodnja grafa prikazujeta kvaliteto izračuna faktorjev s statističnim modelom PCA. Ujemanje v poletnem obdobju je 60% in je slabše kot v zimskem, kar je posledica veliko nižjih koncentracij delcev PM₁₀ v poletnem obdobju. Zahtevano ujemanje je 50 %.

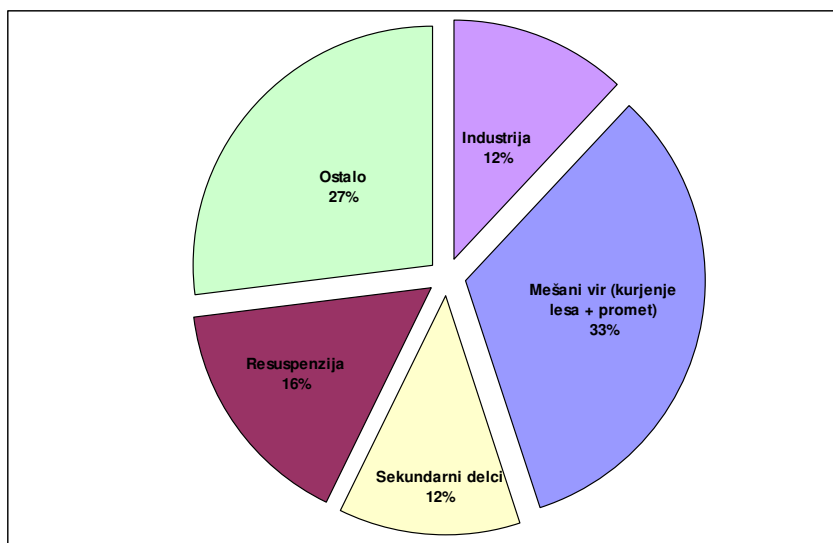


Graf 10: Primerjava izmerjenih koncentracij PM_{10} z izračunanimi s statističnim modelom PCA v poletnem obdobju



Graf 11: Ujemanje izmerjenih koncentracij PM_{10} z izračunanimi s statističnim modelom PCA v poletnem obdobju

Slika 5 grafično prikazuje porazdelitev virov, ki smo jih določili s statističnim modelom PCA v poletnem obdobju.



Slika 5: Viri določeni s statističnim modelom PCA v poletnem obdobju

V poletnem obdobju je zaradi meteoroloških pogojev porazdelitev virov nekoliko drugačna kot v zimskem.

Drugi in četrti vir sta mešanica prometa in kurjenja lesa. Indikatorji so razloženi v razlagi za zimsko obdobje.

Aluminij, mangan in železo (Morawska and Zang 2001) so indikatorji za resuspenzijo 16 %. Resuspenzija je prav tako posledica prometa, predvsem so to delci, ki izvirajo iz obrabe pnevmatik, zavor in samega cestišča.

12 % pripada sekundarnim delcem. 12 % pa predstavljata indikatorja kalcij in talij (Morawska and Zang 2001), ki sta načilna predvsem za industrijo apna ali cementa (IGM v Zagorju ob Savi in Lafarge iz Trbovelj).

8. ZAKLJUČEK

Cilj meritev delcev PM_{10} z visoko volumskim vzorčevalnikom Digitel je bil pridobiti relevantne informacije o kemijskih in fizikalnih lastnostih delcev na merilnem mestu Zagorje ob Savi ter analizirati in določiti prispevke posameznih najpomembnejših virov emisij. Vzorčenje delcev PM_{10} na merilnem mestu Zagorje ob Savi je bilo opravljeno v dveh ločenih obdobjih. V zimskem obdobju so meritve potekale od 3.12.2008 do 27.1.2009 in od 16.10. do 30.11.09, v poletnem obdobju pa od 24.4. do 10.7.2009.

Povprečna letna koncentracija delcev PM_{10} na merilnem mestu Zagorje ob Savi ni preseгла dovoljene letne mejne vrednosti in prav tako ni bilo preseženo število dovoljenih prekoračitev mejne dnevne vrednosti. Pokritost vzorčenja je bila v celem letu 50 %. Presežena je bila letna mejna vrednost za benzo(a)piren. Koncentracije težkih kovin pa so bile pod letno mejno vrednostjo.

S pomočjo statističnega modela PCA (principle component analysis) smo na podlagi teh pridobljenih rezultatov določili prispevke posameznih virov emisij delcev PM_{10} za posamezno obdobje na merilnem mestu Zagorje ob Savi.

Iz vse te analize virov lahko povzamemo, da so v zimskem obdobju na merilnem mestu Zagorje ob Savi prisotni naslednji viri emisij:

- promet,
- kurjenje lesa,
- resuspenzija,
- sekundarni delci,
- industrija,
- soljenje cest in
- TET.

Med njimi lahko izpostavimo promet in kurjenje lesa, ki sta v primerjavi z ostalimi viri največja vira emisij v zimskem obdobju. Z merjenjem črnega ogljika z Aethalometrom smo ugotovili da je njun prispevek v zimskem obdobju približno enak.

Tretji največji delež emisij na tem merilnem mestu pa predstavlja resuspenzija. Delež resuspenzije bi bilo mogoče zmanjšati z mokrim pometanjem cestišča (primer: avstrijski projekt EU LIFE KAPA GS). Resuspenzije je v poletnem času zaradi meteoroloških pogojev več, kajti v poletnem času je navadno cirkulacija zraka močnejša (prevetrenost je boljša) in zrak je bolj suh (manj padavin, ni megle).

V zimskem obdobju je eden izmed pomembnih virov tudi soljenje cest. Že omenjeni avstrijski projekt je dokazal, da je proti poledici namesto soli boljše uporabljati tekočino CMA (kalcijev-magnezijev acetat, efekt do $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$, ni škodljiv za rastline), saj s tem bistveno zmanjšamo prispevek tega vira k delcem PM_{10} .

Ko primerjamo poletno in zimsko obdobje so glavni viri delcev, promet, kurjenje lesa, resuspenzija in sekundarni delci, v večini enaki. Resuspenzije je po pričakovanjih več v poletnem obdobju, ko so tla suha in je dvigovanje prahu lažje.

Sekundarnim delcem, ki pridejo od drugod in nimajo lokalnega vira pripada približno enak delež v obeh obdobjih.

V obeh obdobjih je eden izmed virov emisije tudi industrija, ki proizvaja apno ali cement. V zimskem pa delež Termoelektrarne Trbovlje.

9. REFERENCE

- European Commission, Joint Research Centre: A review of Source apportionment techniques and marker substances, 2006.
- M.Viana, X.Querol, A.Alastuey: Chemical characterisation of PM episodes in NE Spain, *Atmos.Environ.*62 (2006), 947-956.
- M.Viana, X.Querol, A.Alastuey, J.I.Gil, M.Menendez: Identification of PM sources by principal component analysis (PCA) coupled with wind direction data, *Atmos.Environ.*65 (2006), 2411-2418.
- GOMIŠČEK, Boštjan, HAUCK, Helger, STOPPER, Silke, PREINING, Othmar. Spatial and temporal variations of PM₁, PM_{2.5}, PM₁₀ and particle number concentration during the AUPHEP-project, *Atmos. environ.* (1994). [Print ed.], 2004, vol. 38, no. 24, str. 3917-3934.
- GOMIŠČEK, Boštjan, FRANK, Andreas, PUXBAUM, Hans, STOPPER, Silke, PREINING, Othmar, HAUCK, Helger. Case study analysis of PM burden at an urban and a rural site during the AUPHEP project, *Atmos. environ.* (1994). [Print ed.], 2004, vol. 38, no. 24, str. 3935-3948.

10. PRILOGA

Poročilo: Meritve črnega ogljika in karakterizacija aerosolov na podlagi Angstromovega eksponenta, Aerosol d.o.o.



Meritve črnega ogljika in karakterizacija aerosolov na podlagi Angstromovega eksponenta

Zagorje, november 2009

Griša Močnik

28. December 2009

Aerosoliziran črni ogljik je primarni produkt nepopolnega zgorevanje ogljičnih goriv. V Zagorju imajo koncentracije črnega ogljika tipičen dnevni potek z dvema vrhovi: zjutraj in popoldne-zvečer. Med prvim obdobjem je Angstromov eksponent nizek, zato ga lahko pripišemo prometu in zgorevanju goriv pri zelo visokih temperaturah; med drugim pa prispevata h koncentracijam delcev promet in zgorevanje lesa. Ponoči je kurjenje lesa najpomembnejši vir aerosoliziranih ogljičnih aerosolov.



Aerosol d.o.o.
Kamniška 41
SI-1000 Ljubljana

Proročilo:

Meritve črnega ogljika in karakterizacija aerosolov na podlagi Angstromovega eksponenta –
Zagorje, november 2009

Avtor:	dr. Griša Močnik	
Pregledal:	dr. A.D.A. Hansen	
Odobril:	dr. Griša Močnik	

Ljubljana, 28. december 2009

1. Namen projekta

Meritve črnega ogljika in Angstromovega eksponenta v Zagorju z Aethalometrom so namenjene karakterizaciji aerosolov, še posebno ogljičnih aerosolov. Aerosolizirani črni ogljik je primarni produkt nepopolnega izgorevanja. Je dober kazalec primarnih emisij, zato se ga pogosto uporablja za spremljanje učinkovitosti ukrepov za zmanjšanje delcev v zraku (PM10 ali PM2,5). Angstromov koeficient je kazalec, ki nam pove, kateri viri najpomembnejše prispevajo k onesnaženju – uporabimo ga lahko za kvalitativno razlikovanje med dizelskim izpuhom in dimom, ki nastane pri izgorevanju lesa ali biomase.

2. Merilno mesto

Meritve v Zagorju so potekale od 27. oktobra do 4. decembra 2009. To obdobje je vsebovalo šest torkov (en nepopoln), šest sred, šest četrтков, šest petkov (en nepopoln), pet sobot in pet nedelj.

Aethalometer je bil deloval v merilni postaji Zagorje, ki je del avtomatske merilne mreže stalnih ekološko-meteoroloških postaj državne mreže za spremljanje kakovosti zraka, ki jo vodi Agencija RS za okolje. Merilna postaja leži v dolini (zemljepisna dolžina 14°59'46'' V; širina 46°07'52'' S) na nadmorski višini 241 m. Tip merilnega mesta je definiran kot »promet«, območje kot »mestno« in značilnost območja kot »stanovanjsko, poslovno, industrijsko«. Merilniki na postaji merijo še meteorološke parametre, SO₂, ozon, NO_x in PM10. Podrobnosti so opisane v poročilih Agencije RS za okolje.

3. Merilna metoda – Aethalometer

Aethalometer vzorči zrak s pretokom nekaj l/min skozi filterski trak iz kvarčnih vlaken. Nad filtrom je izvor svetlobe, pod njim pa detektorji, ki merijo prepustnost traku za svetlobo. Črni ogljik izračunamo iz atenuacije svetlobe z valovno dolžino 880 nm. Na delu filtra, skozi katerega teče zrak, se nabirajo aerosoli. Absorbcijo (oziroma atenuacijo, glej nižje) merimo relativno glede na vzporedno meritev optične prepustnosti referenčnega dela istega filtra, skozi katerega pa zrak ne teče. To naredimo enkrat na merilno periodo, ki je tipično nekaj minut. Atenuacija je definirana kot logaritem razmerja meritve intenzitete svetlobe pod referenčnim delom filtra in delom, na katerem se nabirajo aerosolizirani delci.

Postopno kopičenje ogljičnih aerosolov, ki absorbirajo svetlobo, povzroči postopno padanje optične prepustnosti filtra oziroma rast atenuacije. Pretok zraka skozi filter merimo s senzorjem masnega pretoka, ki hkrati služi kot meritev, potrebna za stabilizacijo zračne črpalke. Aethalometer meri in shranjuje podatke vsako merilno periodo. Iz meritev prepustnosti svetlobe določi Aethalometer vsakokratno povečanje atenuacije. To potem z znanim presekom optične absorbcije na enoto mase črnega ogljika preračuna v koncentracijo aerosolov izraženo v nanogramih na kubični meter (ng/m³). Ko se na filtru nabere toliko aerosolov, da intenziteta svetlobe pod njim pade pod določeno vrednost, se trak premakne naprej in meritev se začne na svežem delu traku. Ob premiku traku izvede Aethalometer teste, s katerimi zagotovi kvaliteto podatkov.

Črni ogljik in Angstromov koeficient smo merili v Zagorju z inštrumentom Aethalometer AE-31 (Magee Scientific / Aerosol d.o.o., S/N 936). Svetlobni izvor v tem tipu inštrumenta so svetleče diode s spektri, ki imajo maksimume pri valovnih dolžinah 370 nm, 470 nm, 520 nm, 590 nm, 660 nm, 880 nm in 950 nm. Meritve v tako širokem svetlobnem spektru nam omogočajo karakterizacijo absorpcije aerosolov v področju od ultravijolične do infrardeče. Zanima nas, kako aerosoli absorbirajo pri različnih valovnih dolžinah.

Angstromov eksponent opisuje, kako se absorpcijski koeficient aerosolov spreminja z valovno dolžino svetlobe. Za popolnoma črne sferične aerosole Miev izračun kaže, da je absorpcijski koeficient b obratno sorazmeren z valovno dolžino λ : $b = A / \lambda$. Enačbo lahko posplošimo v: $b = A / \lambda^\alpha$, Angstromov eksponent α za popolnoma črne aerosole je tako 1. Za aerosole, ki močneje absorbirajo pri nizkih valovnih dolžinah pričakujemo, da imajo višji Angstromov eksponent.

Dizelski izpuh vsebuje velik delež črnega ogljika in ima, dokler je svež, Angstromov koeficient blizu 1 (Schneider 2003). Dim, ki nastaja pri zgorevanju lesa vsebuje aerosolizirane snovi, ki močno absorbirajo v modrem in UV delu svetlobnega spektra. V IR delu spektra ne absorbirajo. Visoko absorpcijo teh aerosolov pri nizkih valovnih dolžinah opazimo pri preučevanju odvisnosti absorpcijskega koeficienta od valovne dolžine kot zvišan Angstromov eksponent (Sandradewi 2007a). Za lesni dim ali dim, ki nastane pri sežiganju biomase, pričakujemo Angstromov eksponent okoli 2 (Sandradewi 2007a in citati v tem članku, Sandradewi 2007b, Favez 2009b, Gruenig 2009), če je sežiganje zelo neučinkovito, celo več (Favez 2009a).

Angstromov eksponent je tako parameter, na podlagi katerega lahko razlikujemo med lesnim dimom in izpuhi dizelskih motorjev. Izračunali smo ga za interval valovnih dolžin med 370 nm in 520 nm, saj je tam kontrast med aerosoli različnih virov največji. Za izračun smo uporabili metodologijo iz Sandradewi 2008a.

Aethalometer je imel nastavljen pretok 4 l/min, časovno obdobje med posamičnimi meritvami pa je bilo 5 minut.

4. Rezultati

4.1. Črni ogljik

Koncentracije črnega ogljika so bile merjene vsakih 5 minut za vse obdobje (27. oktobra – 4. decembra 2009) in so prikazane na Slika 1. Koncentracije so skoraj v vsem obdobju vsak dan za približno uro presegle 7.000 ng/m^3 (to je $7 \text{ } \mu\text{g/m}^3$), kar je visoka trenutna koncentracija črnega ogljika. Nekateri dogodki so dosegli višje koncentracije, kot posebno onesnažen dan izstopa 30. november.

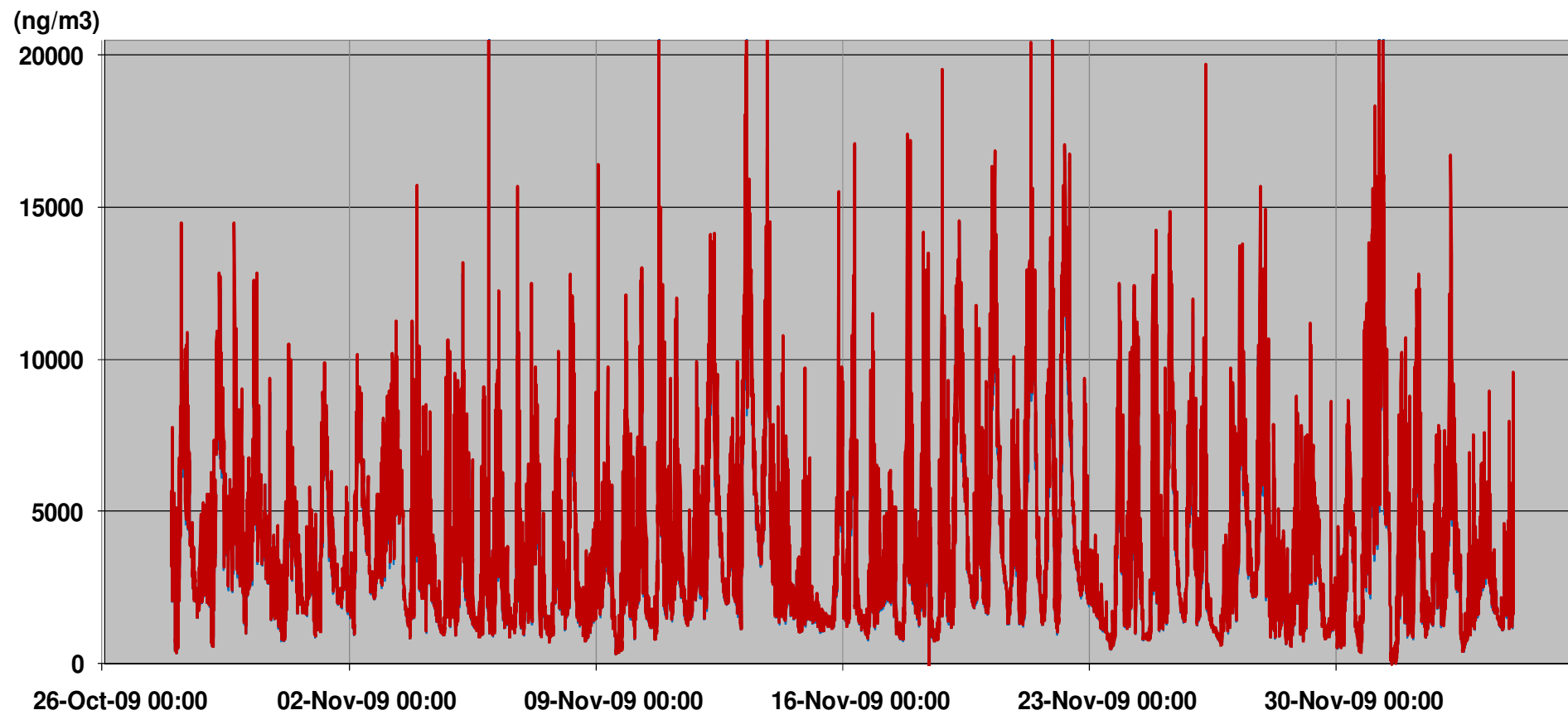
Povprečne dnevne koncentracije po dnevih so prikazane v Razpredelnica 1. Koncentracije čez teden so v bližini 4.000 ng/m^3 ali nad to vrednostjo, v soboto in nedeljo pa nižje. Vpliva merjenih meteroloških parametrov in padavin nismo upoštevali.

dan	ponedeljek	torek	sreda	četrtek	petek	delavnik	sobota	nedelja
koncentracija (ng/m^3)	4363	3947	4200	4320	4164	4203	3690	3097

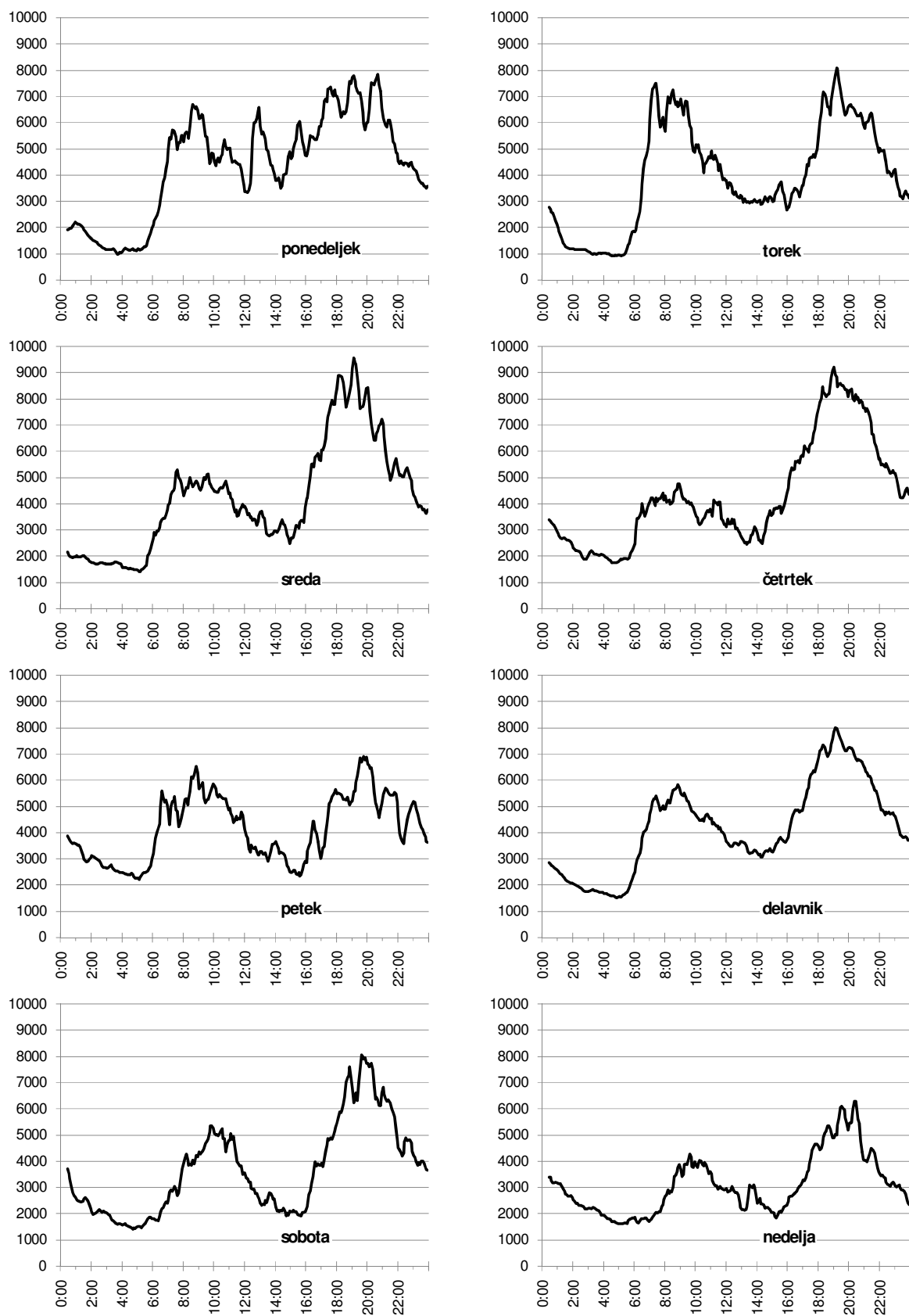
Razpredelnica 1: povprečne koncentracije po dnevih v tednu in za delavnike.

Izračunali smo potek povprečne koncentracije za vsak dan v tednu za celotnega obdobja merjenja in za delavnike (Slika 2). Dnevni potek koncentracij ima dve obdobji povečanih koncentracij – jutranje in popoldansko-večerno. Obe sta povezani z antropogenimi aktivnostmi: prometom, industrijskim prodobivanjem energije in ogrevanjem. Razlika med povprečnim delavnikom in povprečno nedeljo (Slika 3) je indikator, koliko k onesnaženju zraka prispevajo aktivnosti kot so industrija, promet v in iz službe in transport dobrin in materiala. Čas na slikah je CET.

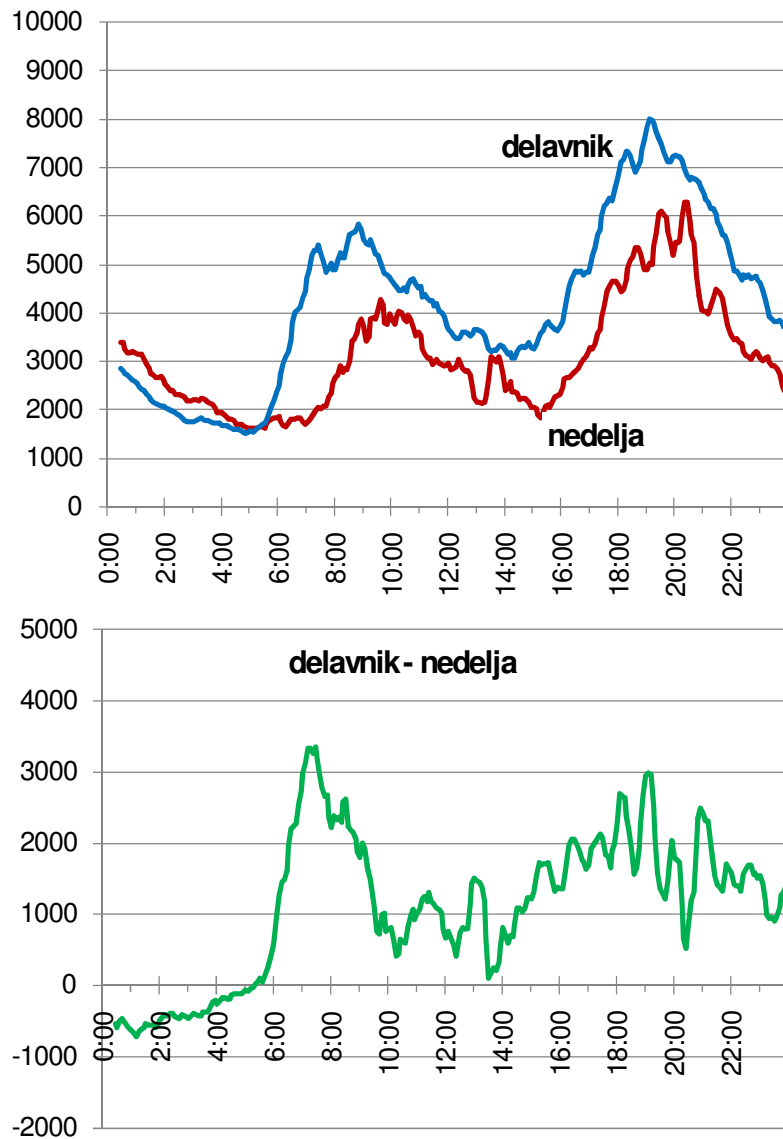
Opomba: vsa povprečja so bila izračunana iz podatkov, izmerjenih vsakih 5 minut. Ker je porazdelitev koncentracij logaritemsko normalna in ne normalna (Gaussova), povprečje ni pravi parameter in računanje povprečja vnese sistematsko napako. Povprečja smo vseeno uporabili kot izračunani parameter, saj so predpisana s standardi za aerosolizirane delce (PM10 in PM2,5). Da bi podatke približali polurnim meritvam delcev in zmanjšali vpliv sistematske napake, smo podatke povprečili z neuteženim tekočim povprečjem šestih meritev – okno povprečenja je torej široko pol ure, podatki pa še vedno na vsakih pet minut.



Slika 1: koncentracija črnega ogljika, merjena vsakih 5 minut, za celotno obdobje merilne kampanje (od 27. oktobra do 4. decembra) na merilnem mestu v Zagorju.



Slika 2: dnevni potek koncentracij črnega ogljika (ng/m³) za vsak dan v tednu in skupno za delavnike.



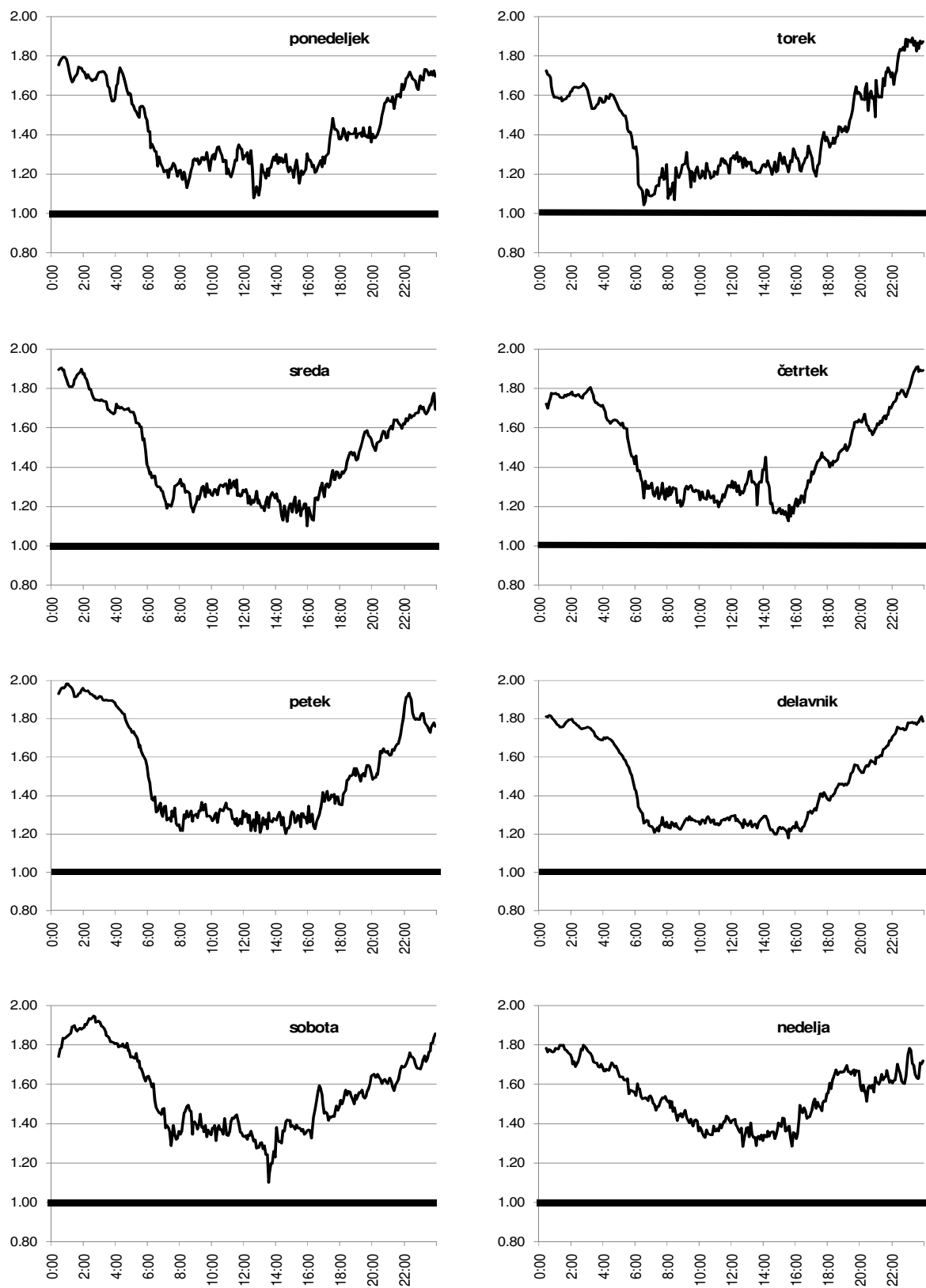
Slika 3: potek dnevnih koncentracij črnega ogljika (ng/m^3) – povprečje za delavnike in nedelje v merilnem obdobju (zgoraj); razlika med povprečjem delavnikov in nedelj (spodaj, skala je različna).

Angstromov eksponent

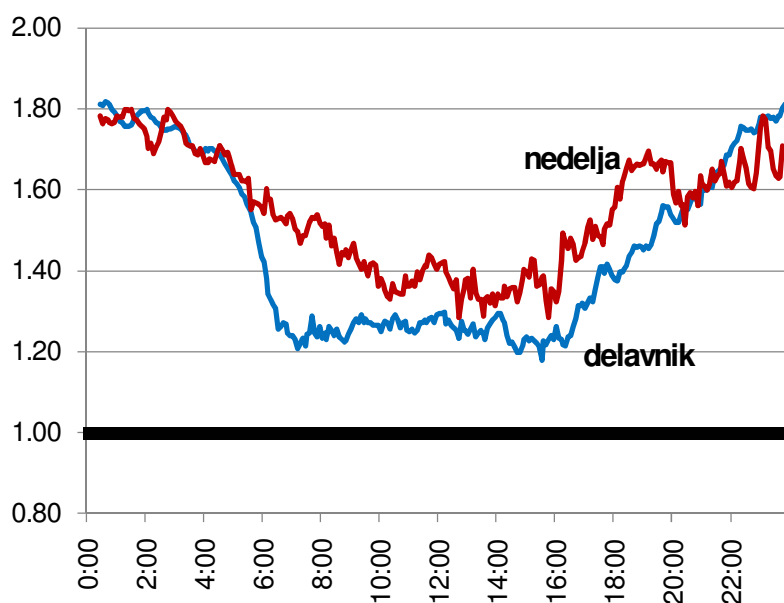
Angstromov koeficient smo izračunali za vsako merilno obdobje, to pomeni na vsakih 5 minut. Angstromov koeficient je znan za izpuh dizelskih motorjev in za lesni dim (Schneiter 2003, Sandradewi 2008a). Če hočemo definitivno pripisati koncentracije aerosolov točno določenim virom, bi bilo potrebno narediti kataster virov v Zagorju in preučiti Angstromov eksponent za vsak tip vira posebej. Vseeno je dovolj zgledov o karakterizaciji virov z Aethalometri – na zelo različnih lokacijah, od Pariza do Kaira in vasic v Švici (glej literaturo), da lahko pripišemo aerosole z visokimi Angstromovimi koeficienti zgorevanju lesa ali biomase.

Na Slika 4 vidimo potek Angstromovega eksponenta za povprečne dneve v tednu in za povprečni delavnik. Nizke vrednosti Angstromovega eksponenta prevladujejo čez dan, visoke vrednosti pa zvečer in ponoči. Nizke vrednosti so značilne za izpuste, ki nastanejo pri zgorevanju dizelskega goriva in kurilnega olja ali drugih goriv pri zelo visokih temperaturah, saj so ti aerosoli črni in imajo Angstromov eksponent blizu 1. Lesni dim ima višji Angstromov koeficient. Na podlagi vrednosti Angstromovega eksponenta lahko prvo obdobje višjih koncentracij (gl. Slika 2) pripišemo prometu oziroma drugim izpustom dizelskega goriva, kurilnega olja ali drugih goriv, ki zgorevajo pri zelo visokih temperaturah. Drugo obdobje višjih koncentracij je posledica hkratnih izpustov dizelskega goriva ali kurilnega olja in kurjenja lesa, saj Angstromov koeficient raste počasi od nizkih vrednosti čez dan do visokih ponoči. Ponoči je kurjenje lesa pomembnejši vir kot promet, saj je vrednost Angstromovega eksponenta med 1,7 in 2,0.

V nedeljah nizke vrednosti Angstromovega eksponenta prav tako prevladujejo čez dan, visoke vrednosti pa zvečer in ponoči (Slika 5). Razlika med povprečnim delavnikom in povprečno nedeljo kaže, da postane promet pomemben v nedeljo kasneje in da prispeva čez dan manj k onesnaženju zraka z delci, saj je Angstromov eksponent čez dan v nedeljo višji kot za povprečni delavnik.



Slika 4: dnevni potek Angstromovega eksponenta za vsak dan v tednu in skupno za delavnike. S črno črto je označena vrednost 1, ki bi jo pričakovali za popolnoma črne aerosole (recimo dizelski izpuh).



Slika 5: dnevni potek Angstromovega eksponenta za povprečni delavnik in za povprečno nedeljo.

5. Sklep

Aerosoliziran črni ogljik je primarni produkt nepopolnega zgorevanja ogljičnih goriv. V Zagorju imajo koncentracije črnega ogljika tipičen dnevni potek z dvema vrhovi: zjutraj in popoldne-zvečer. Med prvim obdobjem je Angstromov eksponent nizek, zato ga lahko pripišemo prometu in zgorevanju goriv pri zelo visokih temperaturah; med drugim pa prispevata h koncentracijam delcev promet in zgorevanje lesa. Ponoči je kurjenje lesa najpomembnejši vir aerosoliziranih ogljičnih aerosolov.

Ločevanje med koncentracijami dizelskega izpuha in lesnega dima je kvalitativno. S hkratnimi meritvami z Aethalometrom, meritvami vsega ogljika v aerosolih in PM10 bi se ločevanje dalo kvantificirati in povedati, koliko črnega ogljika in PM10 prihaja od kurjenja lesa in koliko od prometa.

6. Reference

- Favez et al., 2009a, Ambient measurements of light-absorption by agricultural waste burning organic aerosols. *Aerosol Sci.* 40, 613—620.
- Favez et al., 2009b, Evidence for a significant contribution of wood burning aerosols to PM_{2.5} during the winter season in Paris, France. *Atmos. Environ.* 43, 3640–3644.
- Gruening C. et al., Using a multi-wavelength Aethalometer to determine the contributions of fossil fuel and biomass burning to aerosols in Ispra, Italy. *Predavanje na EAC 2009*, september 2009, Karlsruhe.
- Sandradewi, J. et al., 2008a. A study of wood burning and traffic aerosols in an Alpine valley using a multi-wavelength Aethalometer. *Atmos. Environ.* 42, 101–112.
- Sandradewi J. et al., 2008b. Using aerosol light absorption measurements for the quantitative determination of wood burning and traffic emission contributions to particulate matter. *Environ. Sci. Technol.* 42, 3316–3323.
- Sandradewi J. et al., 2008c. Comparison of several wood smoke markers and source apportionment methods for wood burning particulate mass. *Atmos. Phys. Chem. Discuss.* 8, 8091–8118.
- Schnaiter, M. et al., 2003. UV–VIS–NIR spectral optical properties of soot and soot-containing aerosols. *J. Aerosol Sci.* 34, 1421–1444.