



OPREDELITEV VIROV DELCEV PM₁₀ V TRBOVLJAH



Opredelitev virov delcev PM₁₀ v Trbovljah

 **AGENCIJA REPUBLIKE SLOVENIJE ZA OKOLJE**
Ljubljana, 2012

**Izdajatelj:**

Ministrstvo za kmetijstvo in okolje
Agencija RS za okolje
Vojkova 1b, Ljubljana
Spletni naslov: www.arso.gov.si
e-naslov: gp.arso@gov.si

Urednica

mag. Tanja Bolte

Avtorji poročila

Tanja Koleča
mag. Andrej Šegula
Zorana Komar

Vodja sektorja za kakovost zraka

mag. Tanja Bolte

Vodja urada za hidrologijo in stanje okolja

Jože Knez

Generalni direktor Agencije RS za okolje

dr. Silvo Žlebir

KAZALO

1. UVOD	5
2. ZAKONSKE OSNOVE	7
3. MERILNO MESTO	8
4. EMISIJE.....	10
5. EKSPERIMENTALNI DEL	12
5.1. Meritve	12
5.2. Tehtanje.....	12
5.3. Kemijska analiza	12
5.3.1. Težke kovine	13
5.3.2. PAH.....	13
5.3.3. Ioni	14
5.3.4. Organski in elementarni ogljik.....	14
5.3.5. Levoglukozan	14
5.4. Statistični model PMF za določitev virov emisij	15
5.5. Indikatorji virov emisij delcev PM ₁₀	15
5.6. Meteorološke razmere v času vzorčenja	17
6. REZULTATI	20
6.1. Rezultati meritev	20
6.2. Viri emisij.....	21
7. ZAKLJUČEK	32
8. REFERENCE	33

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. Manjši ko so delci, globlje prodrejo v dihalne poti. Delci večji od 10 μm se ustavijo v zgornjih dihalnih poteh (nos, obnosne votline), manjši od 10 μm pa potujejo v spodnje dihalne poti. Delci manjši od 2.5 μm prodrejo globoko v dihalne poti. Vnetna reakcija na mestu vstopa (pljuča), lahko dodatno poslabša obstoječo bolezen dihal. Iz študij je razvidno, da je učinek PM_{10} na zdravje odvisen od koncentracije in časa izpostavljenosti. Dolgotrajna stalna izpostavljenost ima neprimerno večji vpliv na zdravje kot občasna kratkotrajna izpostavljenost večjim koncentracijam PM_{10} .

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. Na Agenciji Republike Slovenije za okolje uporabljamo v ta namen visoko volumski vzorčevalnik Digitel, ki zajame večjo količino zunanjega zraka, s tem se poveča depozit delcev in se tako omogoči nižja detekcija posameznih parametrov. Poleg tega se delci lovijo na filter s premerom 150 mm, kar omogoča večje število različnih kemijskih analiz delcev. S tem vzorčevalnikom vzorčimo delce PM_{10} v zunanjem zraku na enem merilnem mestu vsak dan eno leto. Vzorčenje in analizo smo v letu 2011 izvajali v skladu s Programom monitoringa kakovosti zunanjega zraka za leto 2011. Vzorčenje delcev PM_{10} je izvedel Sektor za kakovost zraka, medtem ko je Kemijsko analitski laboratorij Agencije RS za okolje izvedel analize težkih kovin, policikličnih aromatskih ogljikovodikov (v nadaljevanju PAH), ionov, elementarnega in organskega ogljika ter levoglukozana .

Uredba o kakovosti zunanjega zraka (Ur.l.RS, št. 9/11) predpisuje dovoljene mejne vrednosti koncentracij delcev PM_{10} za zaščito zdravja - mejno dnevno in letno vrednost, dovoljeno število prekoračitev mejne dnevne vrednosti. Letni pregled onesnaženosti zraka z delci na merilnih mestih po Sloveniji v letu 2011 je podan v tabeli 1. Graf 1 prikazuje povprečne letne koncentracije delcev PM_{10} za obdobje 2000-2011 graf 2 pa prikazuje število prekoračitev mejne dnevne koncentracije delcev PM_{10} za obdobje 2002-2011. V letu 2011 so začele veljati drugačnevrednosti za zgornji in spodnji ocenjevalni prag za koncentracijo delcev PM_{10} .

Tabela 1: Koncentracije delcev PM₁₀ v zraku (µg/m³) v letu 2011

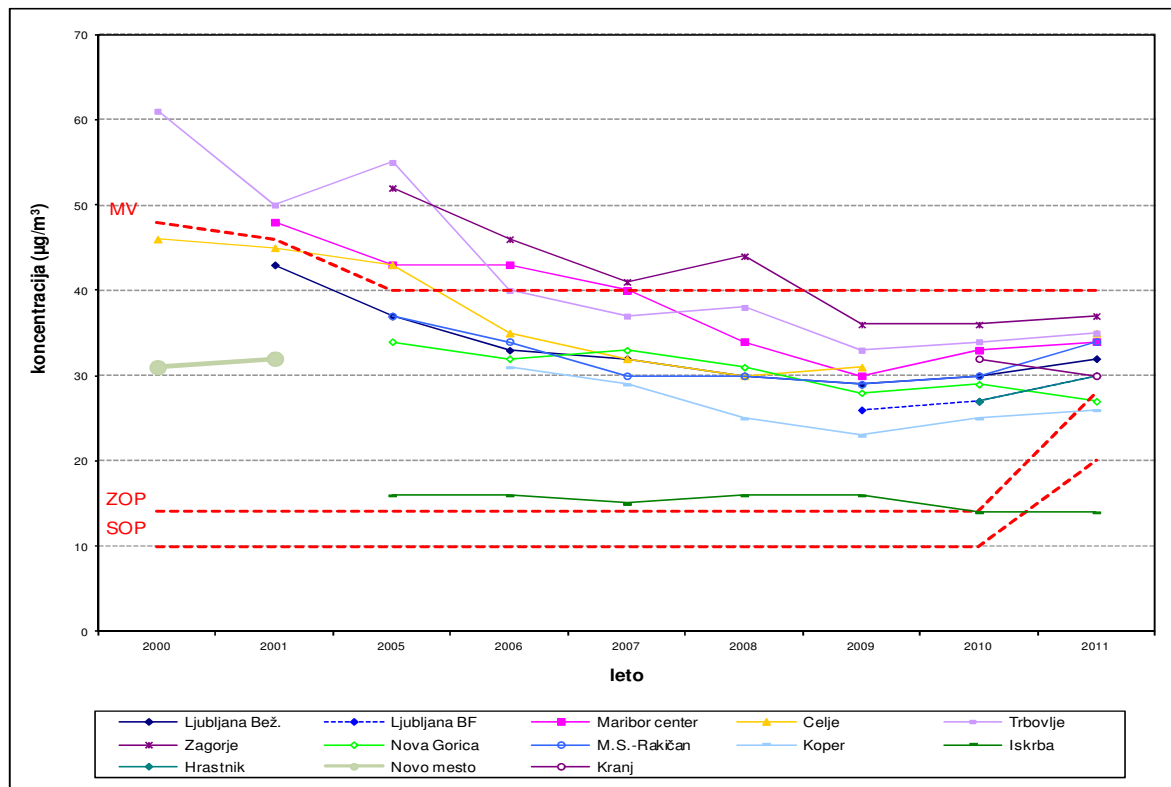
Merilno mesto	Leto**		Dan**		korek. faktor		
	% pod	C _p	max	>MV	pozimi		poleti
					jan-mar	okt-dec	
Ljubljana Bežigrad	97	32	167	63	1,24	1,24	1,03
Ljubljana BF (R)	98	30	166	52			
Maribor center (R)	99	34	115	65			
Kranj (R)	99	30	117	55			
Novo mesto (R)	99	32	136	69			
Celje (R)	97	35	119	74			
Trbovlje (R)	97	35	117	69			
Zagorje (R)	100	37	138	75			
Hrastnik (R)	100	30	123	52			
Murska S. Rakičan (R)	99	34	111	72			
Nova Gorica (R)	96	27	101	28			
Koper ***	95	26	96	21	1,30	1,30	1,03
Žerjav (R)	97	34	114	80			
Iskrba (R)	94	17	73	4			
Ljubljana center	94	44	134	94	1,00 [▲]	1,00 [▲]	1,00 [▲]
Maribor Vrbanski p.	91	25	100	25	1,30	1,30	1,00

Legenda:

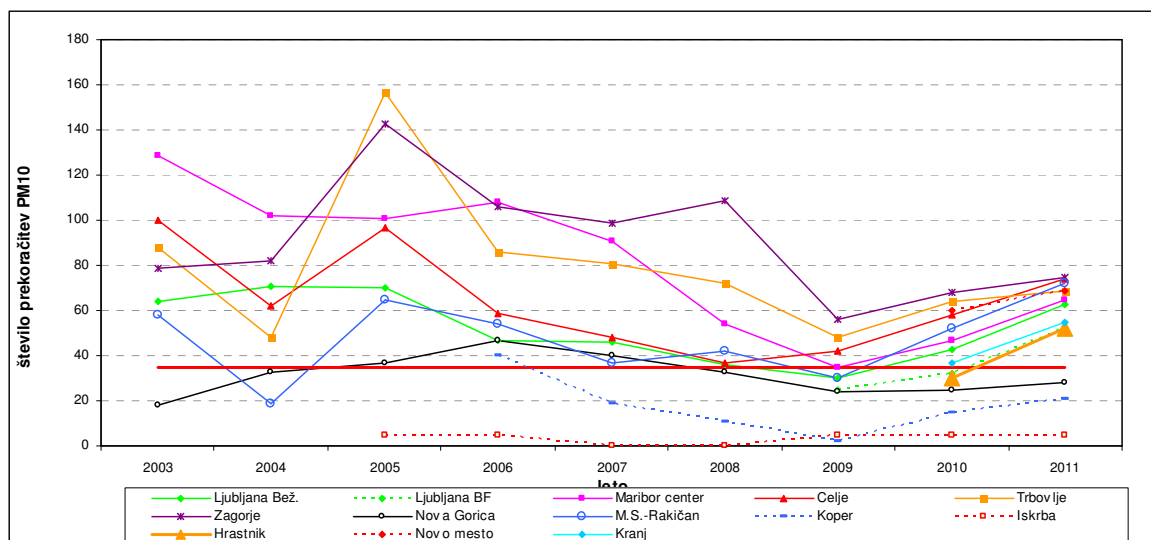
** določena sta zgornji in spodnji ocenjevalni prag
 prekoračena mejna vrednost
 prekoračen zgornji ocenjevalni prag
 prekoračen spodnji ocenjevalni prag
 koncentracija pod spodnjim ocenjevalnim pragom

% pod odstotek veljavnih podatkov
 C_p povprečna koncentracija
 max najvišja koncentracija
 >MV število primerov s spreseženo mejno vrednostjo
 *** od 1. 9. 2011 dalje meritve PM₁₀ izvajamo z referenčnim merilnikom

(R) meritve z referenčnim merilnikom – LVS
 ▲ meritve z merilnikom TEOM FDMS



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



Graf 2: Število prekrščitov mejne dnevne koncentracije delcev PM₁₀ za obdobje 2002-2011

Na podlagi povprečnih koncentracij in števila preseganj delcev PM₁₀ smo se odločili, da bomo v letu 2011 ocenili vire delcev PM₁₀ na merilnem mestu Trbovlje. Vzorčenje je potekalo od 16.3.2011 do 13.7.2011 in od 27.8.2011 do 11.1.2011 z visokovolumski vzorčevalnikom Digitel.

2. ZAKONSKE OSNOVE

V veljavi je sledeča zakonodaja s področja kakovosti zunanjega zraka:

- Uredba o kakovosti zunanjega zraka (Ur.l.RS, št.9/11),
- Pravilnik o ocenjevanju kakovosti zunanjega zraka (Ur.l.RS, št.55/11),
- Uredba o arzeniu, kadmiju, živem srebru, niklju in policikličnih aromatskih ogljikovodikih v zunanjem zraku (Ur.l.RS, št.56/06),
- Program ocenjevanja kakovosti zunanjega zraka, ARSO Urad za hidrologijo in stanje okolja, Sektor za kakovost zraka,

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.

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 nadaljnjo 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 2 so zbrane mejne vrednosti za posamezna onesnaževala iz posameznih uredb.

Tabela 2: Mejne in ciljne vrednosti (MV, CV) ter zgornji in spodnji ocenjevalni pragovi (ZOP, SOP) koncentracij za leto 2011:

	dan	leto
delci PM ₁₀ (μg/m ³)	50 (MV) ¹ 25(SOP) ¹ 35 (ZOP) ¹	40 (MV) 20 (SOP) 28 (ZOP)
svinec [▲] (ng/m ³)*		500 (MV) 250 (SOP) 350 (ZOP)
kadmij [▲] (ng/m ³)		5 (CV) 2 (SOP) 3 (ZOP)
arzen [▲] (ng/m ³)		6 (CV) 2,4 (SOP) 3,6 (ZOP)
nikelj [▲] (ng/m ³)		20 (CV) 10 (SOP) 14 (ZOP)
benzo(a)piren [▲] (ng/m ³)		1(MV) 0,4 (SOP) 0,6 (ZOP)

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

▲ izmerjeno v delcih PM₁₀

* Uredba o kakovosti zunanjega zraka 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

Slovenija je glede na kakovost zunanjega zraka razdeljena na dve aglomeraciji (Ljubljana in Maribor) in štiri območja (SI1, SI2, SI3 in SI4). Območje SI2 obsega vzhodni del osrednje Slovenije. Teren na območju SI2 je dokaj razgiban. Na zahodu so Savinjske Alpe z najvišjimi vrhovi preko 2000 m, osrednji del sestavlja hribovje in nekatere kotline in doline, vzhodni del pa je bolj gričevnat. Na severozahodnem delu je alpsko podnebje, osrednji del območja ima predalpsko podnebje, na vzhodu pa je celinsko podnebje. Doline in kotline tega območja so v hladnem delu leta slabo prevetrene, pogosto se pojavljajo plitve temperaturne inverzije, ki močno poslabšajo pogoje za širjenje onesnaženosti zraka. Večja naselja in večji viri emisij so v kotlinah in dolinah.

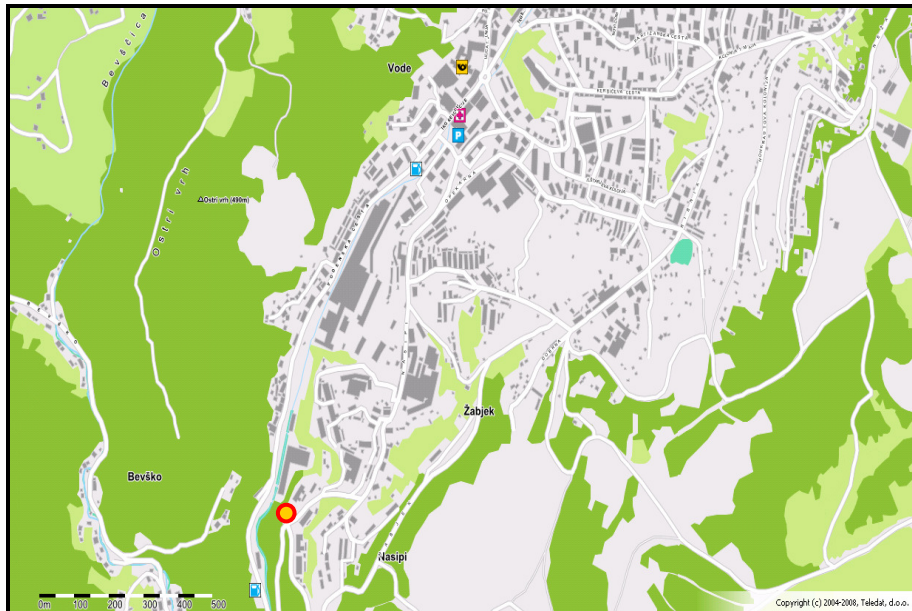
Najslabšo kakovost zraka v območju SI2 imajo tri večja naselja v Zasavju: Trbovlje (15.000 prebivalcev), Zagorje (6.400 prebivalcev) in Hrastnik (5.600 prebivalcev). Vsa tri naselja ležijo v ozkih stranskih dolinah reke Save. Meritve višine temperaturne inverzije v preteklosti so pokazale, da se inverzna plast največkrat nahaja okrog 200 m nad dnem doline. Vetrovi v vseh treh dolinah so zelo šibki. Glavna problematika v teh krajih je onesnaženost z delci.

V Trbovljah ima Agencija za okolje postavljeno merilno mesto za spremljanje kakovosti zraka v industrijski coni Nasipi. Lokacija merilnega mesta v Trbovljah je predmestnega tipa z vplivom industrije, delno prometa in predvsem v zimskem času tudi individualnih kurišč. Predvsem za onesnaženost zraka z delci je merilno mesto reprezentativno za celotno Trbovlje.

V tabeli 3 so predstavljene koordinate in nadmorska višina merilnega mesta Trbovlje. Slike 1 do 3 prikazujejo merilno mesto.

Tabela 3: Nadmorska višina in koordinate merilnega mesta Trbovlje

Gauss-Krugerjeve koordinate		Nadmorska višina
GKY	GKX	
503116	110533	261 m



Slika 1: Merilno mesto Trbovlje: zemljevid



Slika 2: Merilno mesto Trbovlje (foto: Peter Pavli)



Slika 3: Merilno mesto Trbovlje (vir: atlas okolja)

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. Podatki so pridobljeni iz OLESVZ baze, ki se nahaja na ARSO - ocena letnih emisij – poročila ne vsebujejo razpršenih emisij iz posamezne naprave, ampak samo oceno emisije na podlagi izmerjene vrednosti pri meritvah emisije snovi na posameznem izpustu.

Na Agenciji RS za okolje ne razpolagamo s podatki o emisijah iz individualnih kurišč in o emisijah iz prometa in železnice. Za področje občine je dostopen podatek o povprečnem letnem dnevnem prometu (PLDP) na državnih cestah.

Poleg industrijskih obratov v občini Trbovlje smo zbrali še podatke o industrijskih obratih za dve sosednji občini: Zagorje ob Savi in Hrastnik. Podatki so zbrani v tabeli 4.

INDUSTRIJSKI VIRI V OBČINI TRBOVLJE

Tabela 4: Industrijski viri v občinah Trbovlje, Zagorje ob Savi in Hrastnik

TRBOVLJE		
Naziv	Ime onesnaževala	Letno (kg)
KOVIT PROJEKTI, projektiranje, izdelava in montaža kovinskih izdelkov, d.o.o.	celotni prah	10,95
LAFARGE CEMENT D.D.	celotni prah	3.805,47
TERMOELEKTRARNA TRBOVLJE D.O.O	celotni prah	98.000,00
JP KOMUNALA TRBOVLJE d.o.o.	celotni prah	684,88
DOM UPOKOJENCEV FRANC SALAMON Trbovlje	celotni prah	22,30
ZAGORJE OB SAVI		
Naziv	Ime onesnaževala	Letno (kg)
BARTEC VARNOST, D.O.O.	celotni prah	135,61
ETI d.d.	celotni prah	353,94
IGM ZAGORJE, D.O.O.	celotni prah	2.179,01
IPAM d.o.o. proizvodno, trgovsko in storitveno podjetje	celotni prah	0,10
Javno podjetje Komunala Zagorje d.o.o.	celotni prah	328,57
SVEA, D.D., ZAGORJE OB SAVI	celotni prah	89,22
PAK 4 IP d.o.o. KARTONAŽA LOKE PRI ZAGORJU	celotni prah	14,40
SAMO FEŠTAJN S.P., AVTOODPAD FEŠTAJN	celotni prah	5,30
HRASTNIK		
Naziv	Ime onesnaževala	Letno (kg)
FORSTEK orodjarstvo, inženiring, trgovina, zastopstvo d.o.o.	celotni prah	16,20
PETROL ENERGETIKA proizvodnja in distribucija energetskih medijev d.o.o., PE HRASTNIK	celotni prah	129,40
STEKLARNA HRASTNIK d.d. - PE Special	celotni prah	685,00
TKI HRASTNIK, d.d.	celotni prah	73,11
STEKLARNA HRASTNIK d.d. - PE Vitrum	celotni prah	5.790,23
SIJAJ HRASTNIK D.D.	celotni prah	100,82

Nujno bi bilo vzpostaviti emisijski kataster na nivoju občin, v katerem bodo z vnaprej določeno metodologijo popisani vsi emisijski viri in določene emisije na posameznih lokacijah.

S strani inšpekcije smo pridobili podatek, kdaj je v času, ko smo izvajali vzorčenje delcev PM₁₀ in nato njihovo določitev virov na merilnem mestu Trbovlje, delovala tovarna Lafarge cement. Proizvodnja je potekala od 23.02.2011 do 30.03.2011 in od 09.05.2011 do 30.06.2011.

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 Pall Ø 150 mm.

5.2. Tehtanje

Ročno gravimetrično metodo izvajamo v skladu s standardom SIST EN12341:2000 in SIST EN 14907:2005. 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 Radwag tehtnico na 6 decimalk natančno. Pred samim tehtanjem preverimo tehtnico s kalibracijsko utežjo (LVS 0,200000 g in pri HVS 1,000000 g). Nato stehamo kontrolne filtre, ki so ves čas v tem prostoru, izpostavljeni zgoraj omenjenim 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 istih 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). Meritve je opravil Preskuševalni laboratorij za delce, ki je od septembra 2011 akreditiran pri Slovenski akreditaciji, reg. št. LP-030 za metodo določitve koncentracije delcev PM₁₀.

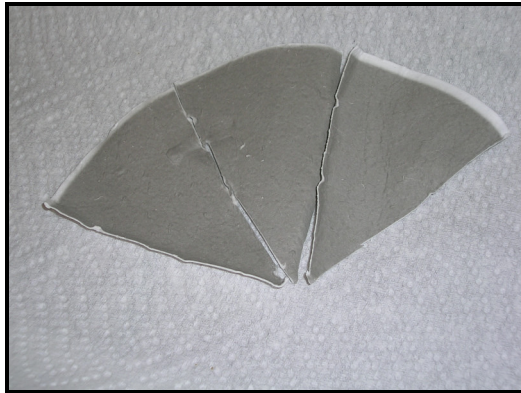
5.3. Kemijska analiza

Delci PM₁₀ so bili analizirani na parametre, ki so napisani v tabeli 5.

Tabela 5: 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⁺)
Elementarni in organski ogljik	
Levoglukoza	

Analizirali smo dnevne vzorce delcev PM_{10} na kvarčnem filtru \varnothing 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 4 je prikazan del razrezanega filtra z depozitom delcev PM_{10} .



Slika 4: Del razrezanega filtra \varnothing 150 mm, pripravljenega za kemijsko analizo.

5.3.1. Težke kovine

Za analizo težkih kovin smo uporabili 1/8 kvarčnega filtra \varnothing 150 mm. Filter se obdela s kislinskim razklopom v mikrovalovni pečici, in sicer z mešanico 8 mL HNO_3 in 2 mL H_2O_2 . Temperaturno kontroliran razklop v mikrovalovni pečici doseže najvišjo temperaturo $220^{\circ}C$, 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 HNO_3 na 100 mL za padavine oziroma 16 mL HNO_3 na 100 mL za filtre. Kvantizacija poteka tudi z internimi standardi, ki kompenzirajo trenutne pogoje na inštrumentu. Pri filtrih 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 \varnothing 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: aceton (1:1). Temperaturno kontroliran razklop v mikrovalovni pečici doseže najvišjo temperaturo $100^{\circ}C$, 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 je skoncentriran na 1 mL, topilo pa v aceton. 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 Shimadzu, na koloni Shodex IC YK - 421, dimenzije 4,6 \times 125 mm, z inštalirano predkolono. Na kolono injiciramo 100 μL vzorca. V obeh inštrumentih za detekcijo ionov uporabljamo detektor za merjenje prevodnosti.

5.3.4. Organski in elementarni ogljik

Organski in elementarni ogljik OC/EC določamo z OC/EC analizatorjem z optično korekcijo, Sunset Laboratory Inc. Vzorec vložimo v žarilno peč. Temperatura v njej se dviguje po korakih, v skladu s protokolom EUSAAR 2. Atmosfera je najprej reduktiva (He). Desorbirani organski ogljik iz vzorca potuje v oksidacijsko peč (MnO_2), kjer se ogljik oksidira v CO_2 . Nastali CO_2 se meša z vodikom, v metanatorju (Ni katalizator) pa se reducira v CH_4 , ki se končno detektira s FID detektorjem. Nato se inštrument preklopi v oksidativno atmosfero (He + 10% O_2), temperatura v žarilni peči pa se ponovno dviguje po korakih. V tej fazi se iz vzorca desorbira tudi pirolizirani organski ogljik in elementni ogljik. Pretvorbe v CO_2 in CH_4 so enake kot v reduktivni atmosferi, ravno tako detekcija. Na koncu skozi inštrument potuje še kalibracijski plin (He + 5% CH_4), s katerim umerimo inštrument pri vsaki analizi. Ločitev med organskim in elementnim ogljikom je določena s točko, kjer je prepustnost laserja enaka začetni prepustnosti, ko smo vzorec vstavili v žarilno peč.

5.3.5. Levoglukoza

Levoglukoza je sladkor, ki ga določamo z ionskim kromatografom Dionex ICS-3000. Tehnika temelji na sklopitvi med separacijo na visoko selektivni anionsko izmenjevalni

koloni in detekciji s pulzno amperometričnim detektorjem. Separacija poteka pri visoki pH vrednosti na koloni Dionex CarboPac MA1 (4 x 250 mm) in predkoloni MA1 (4 x 50mm). Za ločitev je uporabljen sledeči gradient (Y. Iinuma et.al, Atmospheric Environment 43, 2009, 167-1371):

- 0-20 min: 0,48 mol L⁻¹ NaOH
- 20-35 min: linearno naraščanje koncentracije med 0,48 in 0,65 mol L⁻¹ NaOH
- 35-45 min: 0,65 mol L⁻¹ NaOH
- 45-60 min: ekvilibracija kolone na 0,48 L⁻¹ NaOH

Pretok eluenta je 0,4 ml min⁻¹, na kolono se injicira 50 µl vzorca.

Pulzno amperometrična detekcija je osnovana na meritvi toka, ki nastane pri oksidaciji sladkorjev na površini zlate elektrode. Ker se produkti oksidacije vežejo na površino, jo je potrebno med posameznimi meritvami regenerirati. To se naredi s pomočjo uporabe dovolj visoke napetosti, ki oksidira površino zlate elektrode, kar povzroči desorbcijo produktov oksidacije. Napetost se nato zniža in elektrodna površina se ponovno reducira do zlata. Pulzno amperometrična detekcija torej obsega ponavljajoče sekvence treh napetosti, ki si sledijo v kratkih časovnih intervalih. Možne so različne oblike sekvenc napetosti. Uporabljena je bila standardna oblika s štirimi potenciali (standard quadruple waveform).

5.4. Statistični model PMF za določitev virov emisij

Statistični model PMF- Positive Matrix Factorization določi skupno odvisnost od značilnih elementov (tracer, indikator) za posamezen emisijski vir. PMF je receptorski model, ki se lahko uporablja za določitev in kvantifikacijo prispevkov za porazdelitev virov delcev PM v zunanjem zraku. Za zagon modela potrebujemo dve datoteki: koncentracije parametrov in njihove negotovosti. Ti dve datoteki nato model uporabi za izračun števila virov, relativnih prispevkov in tudi njihovo časovno razporeditev.

Pred uporabo statističnega modela PMF smo za določitev virov delcev PM₁₀ uporabljali model PCA principle component analysis, ki prav tako določi skupno odvisnost od značilnih elementov (tracer, indikator) za posamezen emisijski vir. Razlika med tema dvema modeloma je, da je pri PCA za boljšo določitev virov potrebno podatke sezonsko ločiti, kar pomeni, da so ločeni viri emisij delcev PM₁₀ za zimsko in poletno obdobje in da je posledično manjše število podatkov pri določitvi virov emisij. Pri PMF te ločitve ni potrebno narediti, saj model poleg virov emisij določi tudi v katerem obdobju se posamezen vir pojavlja. Več podatkov, kot jih ima model na razpolago, bolj kakovostna je določitev virov. Zaradi tega in tudi zaradi upoštevanja merilne negotovosti podatkov je določitev virov z modelom PMF boljša v primerjavi s PCA. Razlika med tema dvema modeloma je še v tem, da PCA ne razdeli vseh delcev PM₁₀ po njegovih virih, ampak na koncu lahko ostane do 25 % vseh delcev PM₁₀ neopredeljenih.

5.5 Indikatorji virov emisij delcev PM₁₀

Koncentracija in sestava delcev je odvisna predvsem od virov (naravnih in antropogenih) ter od meteoroloških pojavov. Po končanem vzorčenju smo iz razlike v masi filtra določili koncentracijo delcev PM₁₀, nato pa filter poslali v kemijsko analizo in delce PM₁₀ analizirali na parametre, ki so predstavljeni v tabeli 5. Te rezultate nato vnesemo v statistični model, ki določi število virov emisij delcev, v posameznem viru pa izpostavi najbolj zastopane parametre, ki jih imenujemo indikatorji (tracer). Iz različne strokovne literature in člankov

smo povzeli, kateri indikatorji so značilni za posamezen vir onesnaženja. Povzetki so predstavljeni v tabeli 6.

Tabela 6: Značilni elementi (tracer, indikator) za posamezen vir onesnaženja

VIR EMISIJE		KARAKTERISTIČNI ELEMENTI
CESTNI PROMET	Emisija izpusta	Br, Pb, Ba, EC, Mn, Cl, Zn, V, Ni, Se, Sb, As, PAH
	Obraba pnevmatik	Zn
	Obraba zavor	Cu, Zn, Pb
	Prah na cestah zaradi prometa	EC, Al, Si, K, Ca, Ti, Fe, Zn
INDUSTRIJA	Industrija železa in jekla	Pb
	Rafinerija	V
	Cementarna	Mg, Al, K, Ti, Mn, Fe
INDIVIDUALNA KURIŠČA	Les	Levoglukozan, PAH, EC, Ca, Na, K, Fe, Br, Cl, Cu, Zn
	Premog	Se, As, OC, EC, Cr, Co, Cu, Al S, P, Ga
	Kurilno olje	EC, V, Ni
AEROSOLI IZ MORJA		Na, Cl, S, K
RESUSPENZIJA		Si, V, Cr, Ca, Ti, Sr, Al, Mn, Sc
MINERALNI PRAH		Si, Al, Ca, Mg
SEKUNDARNI DELCI	Kmetijstvo	NH ₃
	Premog, livarne	SO ₂
	Izgorevanje	NO _x

Policiklične ogljikovodike (PAH) uvrščamo med onesnaževala zraka zaradi njihove toksične narave. Največja tveganja zdravju, kot posledica izpostavljenosti povečanim koncentracijam PAH, predstavljajo rakava obolenja. Naravne vire PAH predstavljajo vulkani in požari, antropogene vire pa predvsem kurjenje lesa (biomasa, individualna kurišča na drva) in delno promet ter industrija.

Levoglukozan je sladkor, ki nastaja pri gorenju lesa in je zelo značilen indikator za kurjenje lesa (biomasa, individualna kurišča na drva).

Ogljik predstavlja pomembno frakcijo v atmosferskih delcih, posebno tistih iz urbanega okolja. Pojavlja se v zelo različnih spojinah, ki vsebujejo atome ogljika, in jih v grobem lahko razdelimo v tri skupine – organski ogljik, elementarni oz. črni ogljik in karbonate. Ogljik v vseh oblikah ima pomembno vlogo z vidika vpliva na zdravje, kemijskih procesov v atmosferi, zmanjševanja vidnosti in vpliva na klimatske spremembe. Elementarni ogljik je primarno onesnaževalo in nastaja pri nepopolnem izgorevanju fosilnih goriv in biomase. Organski ogljik je kompleksna mešanica različnih ogljikovodikov, ki ima lahko primarni in sekundarni izvor. Primarni viri obsegajo procese izgorevanja, pri čemer nastajajo predvsem delci manjši od 1 µm. Ostali procesi povezani z emisijami spor in cvetnega prahu, ostankov vegetacije, obrabo pnevmatik in resuspenzijo zemlje pa vodijo do nastanka grobih delcev. Sekundarni nastanek organskega ogljika je povezan z reakcijami v atmosferi, kjer prihaja do pretvorbe hlapnih organskih spojin v trdne delce zaradi kondenzacije nizko hlapnih organskih komponent ali zaradi fizikalnih in kemijskih procesov plinastih zvrsti na površini delcev.

Največji antropogeni viri onesnaženja zraka s težkimi kovinami so: energetski objekti v širšem pomenu, industrija, promet, pridobivanje in predelava rud (nap. Pb, Hg) itd. Težke kovine se sproščajo v zrak v obliki delcev in pare. Nekatere težke kovine so v določenih koncentracijah za človeka življenjsko pomembne (npr. Fe), druge pa toksične (npr. Hg, Pb, Cd). Arzen, kadmij, nikelj in svinec so kovine, ki škodljivo učinkujejo na zdravje ljudi in na okolje, zato so za njih predpisane ciljne letne vrednosti.

Amonij, sulfat in nitrat so indikatorji za anorganske sekundarne delce. Ti delci nastanejo s kemijskimi reakcijami iz primarnih onesnaževal (SO_2 , NO_x , NH_3). Večina teh delcev ni posledica lokalnih virov, temveč transporta na daljše razdalje (t.i. long range transport). Ostali ioni so lahko indikatorji za resuspenzijo in mineralni prah (kalcij in magnezij), aerosole iz morja in soljenje cest (natrij in klorid). Kalij je tako kot PAH in levoglukozan indikator za kurjenje lesa.

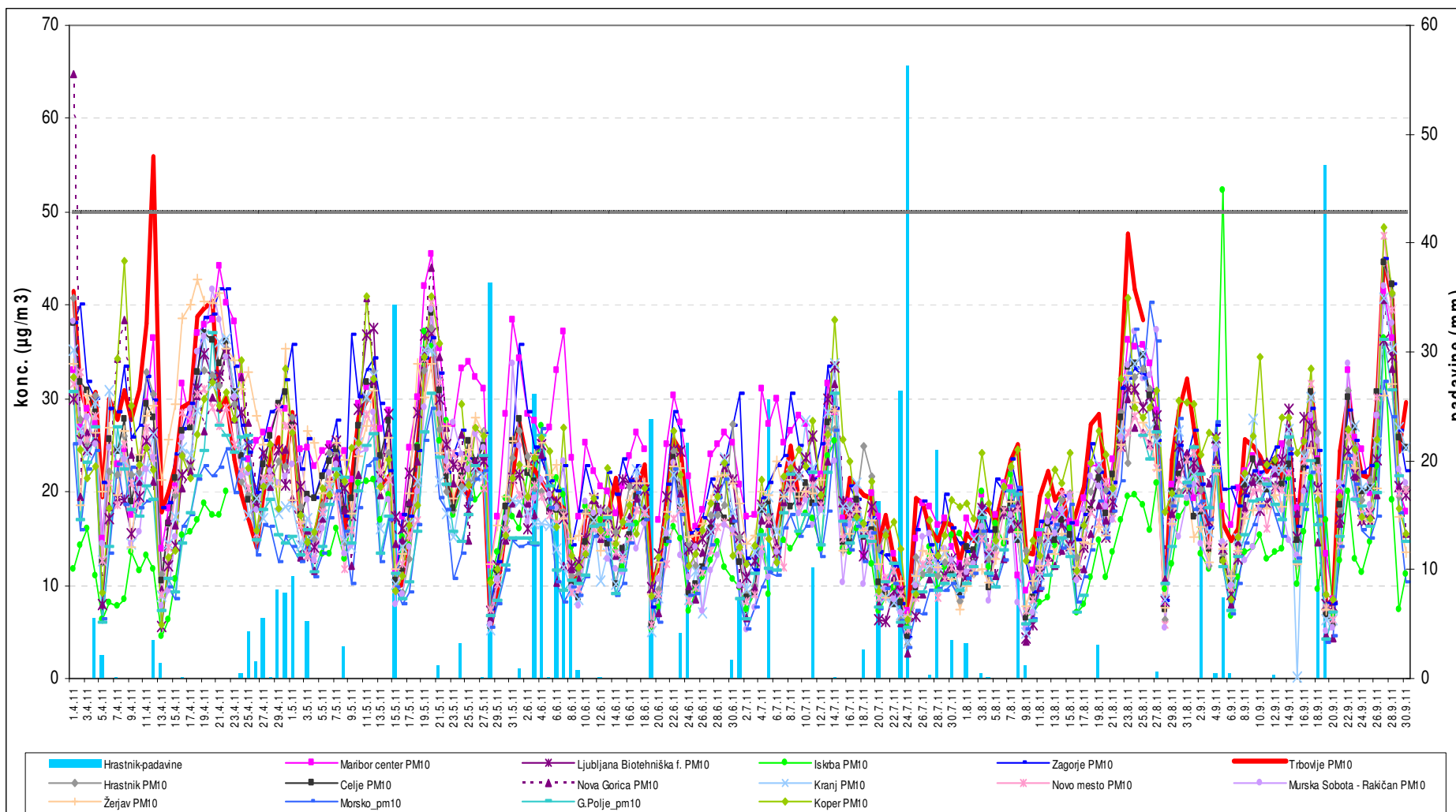
5.6. Meteorološke razmere v času vzorčenja

Koncentracija delcev in drugih onesnaževal je v hladnem delu leta precej višja kot v toplem delu leta. Zato so koncentracije delcev PM_{10} na spodnjih slikah prikazane posebej za hladno obdobje (1.10.2011 do 11.1.2012) in za toplo obdobje (1.4.2011 do 30.9.2011). V hladnem delu leta so razmere slabše, ker se ob stabilnem in mirnem vremenu zaradi šibkega sončnega obsevanja v notranjosti Slovenije pogosto pojavljajo temperaturne inverzije, ki še posebej v kotlinah in dolinah onemogočajo mešanje in transport zraka. Onesnaženost zraka v mestih v Zasavju pozimi še dodatno poslabšujejo emisije iz individualnih kurišč in iz lokalne industrije.

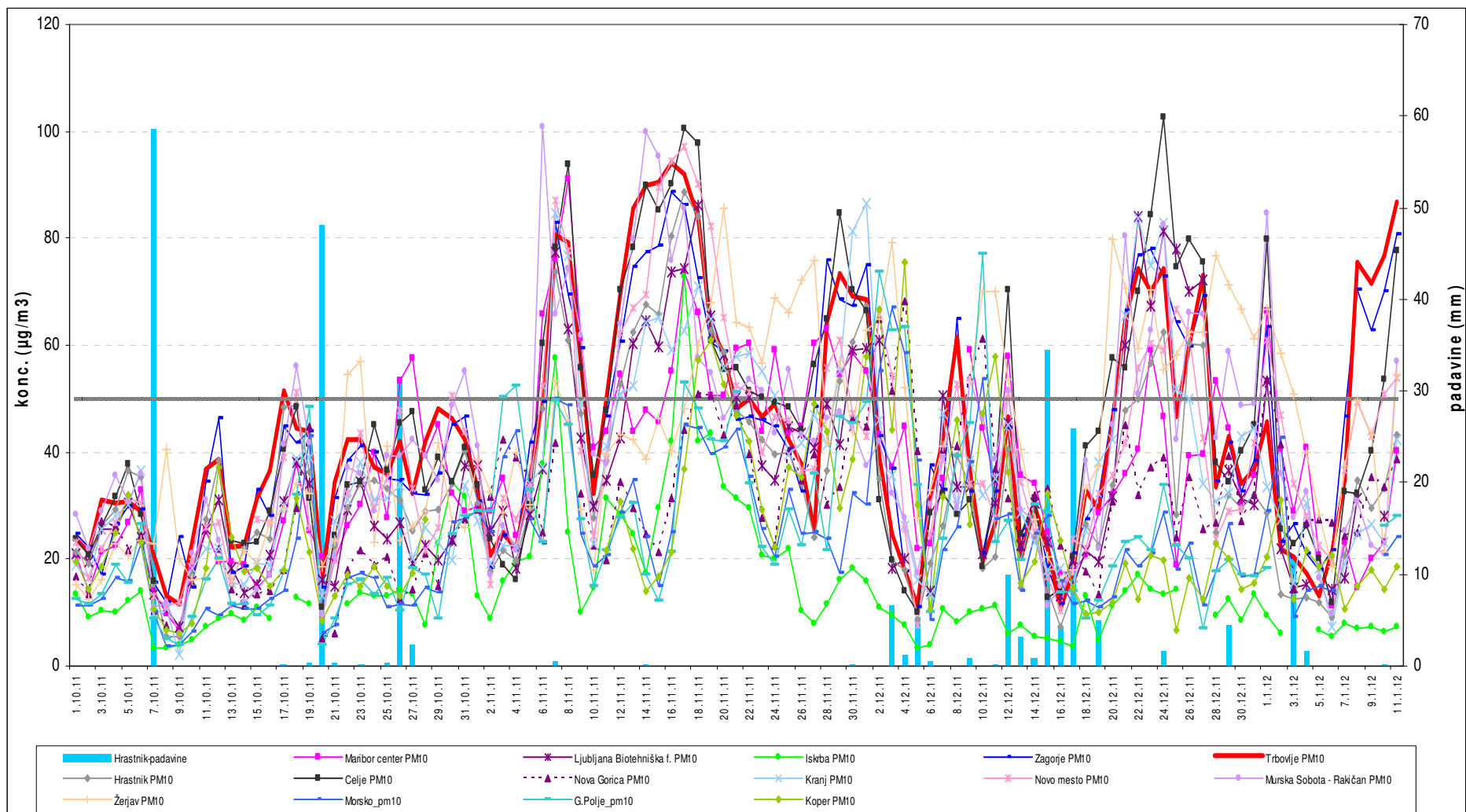
Kratek opis onesnaženosti zraka z delci PM_{10} glede na vremenske razmere

Do 5. novembra 2011 koncentracije delcev PM_{10} skoraj niso prekoračile mejne dnevne vrednosti. Suho in stabilno vreme z izrazito temperaturno inverzijo v notranjosti Slovenije je trajalo od 28. oktobra do 2. decembra. To je bilo obdobje povečane onesnaženosti zraka, ki se je občasno zmanjšala le zaradi severovzhodnega vetra. Ves ta čas je bilo po nižinah hladno vreme.

Višje koncentracije delcev PM_{10} so bile izmerjene med 21. in 27. decembrom 2011, ko je bilo zelo hladno, ter od 7. do 11. januarja 2012 ob sicer nadpovprečno toplem vremenu. Na spodnjih grafih so poleg koncentracij delcev PM_{10} prikazane tudi padavine iz avtomatske meteorološke postaje Hrastnik, ki je najbližje merilnemu mestu Trbovlje, kjer so se izvajale meritve delcev PM_{10} .



Graf 3: Povprečne dnevne koncentracije delcev PM₁₀ (µg/m³) in padavine v Hrastniku od 1.4.2011 do 30.9.2011



Graf 4: Povprečne dnevne koncentracije delcev PM₁₀ (µg/m³) in padavine v Hrastniku od 1.10.2011 do 11.1.2012

6. REZULTATI

6.1. Rezultati meritev

V tabelah 7-12 so zbrane povprečne koncentracije delcev PM₁₀ in povprečne koncentracije PAH, težkih kovin in ionov v delcih PM₁₀. Povprečje je izračunano iz vseh podatkov v obdobju meritev. Za delce in snovi, ki se jih analizira v delcih (npr.: svinec), se obseg vzorčenja nanaša na pogoje v zunanjem zraku, in sicer glede na temperaturo in tlak na dan meritev (Priloga 6 Pravilnika o ocenjevanju kakovosti zunanjega zraka).

Tabela 7: Povprečne koncentracije delcev PM₁₀ in število prekorajitev mejne dnevne vrednosti

	delci PM ₁₀	
	Cp μg/m ³	> MV
Zimsko obdobje (17.3.2011 - 31.3. 2011 in 1.10.2011-11.1.2012; 118 dni)	43	32
Poletno obdobje (1.4.2011 - 13.7. 2011 in 27.8.-30.9.2011; 129 dni)	23	0
Celotno obdobje	32	32
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 μg/m³

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	4,6	9,3	4,5	3,8	0,61
Poletno obdobje	0,24	0,88	0,38	0,42	0,09
Celotno obdobje	2,3	4,9	2,3	2,0	0,34
Letna mejna vrednost	/	/	1	/	/

/ ... 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	1,1	0,55	2,8	11,6	196	1,2	4,4	14,6	466
Poletno obdobje	0,69	0,20	1,8	7,5	203	1,3	3,2	9,6	375
Celotno obdobje	0,88	0,37	2,3	9,5	200	1,2	3,8	12,0	419
Letna mejna vrednost	6	5	20	500	/	/	/	/	/

ng/m ³	Kobalt	Baker	Cink	Selen	Galij	Stroncij	Molibden	Antimon	Talij
Zimsko obdobje	0,12	12,7	42,8	1,3	0,11	2,7	1,2	2,0	0,09
Poletno obdobje	0,10	9,8	24,1	1,2	0,10	2,4	0,80	1,7	0,31
Celotno obdobje	0,11	11,2	33,0	1,2	0,11	2,5	0,98	1,9	0,21
Letna mejna vrednost	/	/	/	/	/	/	/	/	/

/ ... Ciljna letna vrednost zakonsko ni določena

Tabela 10: Povprečne koncentracije ionov v delcih PM₁₀

$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Nitrat	Amonij	Kalij	Sulfat	Kalcij	Klorid	Natrij	Magnezij
Zimsko obdobje	3,7	1,7	0,48	3,7	0,81	0,26	0,14	0,09
Poletno obdobje	0,67	0,82	0,18	3,4	0,82	0,04	0,12	0,09
Celotno obdobje	2,1	1,2	0,32	3,5	0,82	0,14	0,13	0,09
Letna mejna vrednost	/	/	/	/	/	/	/	/

/ ... Letna mejna vrednost zakonsko ni določena

Tabela 11: Povprečne koncentracije elementarnega (EC) in organskega (OC) ogljika v delcih PM₁₀

$\mu\text{g}/\text{m}^3$	EC	OC
Zimsko obdobje	2,8	13,5
Poletno obdobje	1,4	5,5
Celotno obdobje	2,1	9,3
Letna mejna vrednost	/	/

/ ... Letna mejna vrednost zakonsko ni določena

Tabela 12: Povprečne koncentracije levoglukoza v delcih PM₁₀

$\mu\text{g}/\text{m}^3$	levoglukozan
Zimsko obdobje	1,8
Poletno obdobje	0,20
Celotno obdobje	0,94
Letna mejna vrednost	/

/ ... Letna mejna vrednost zakonsko ni določena

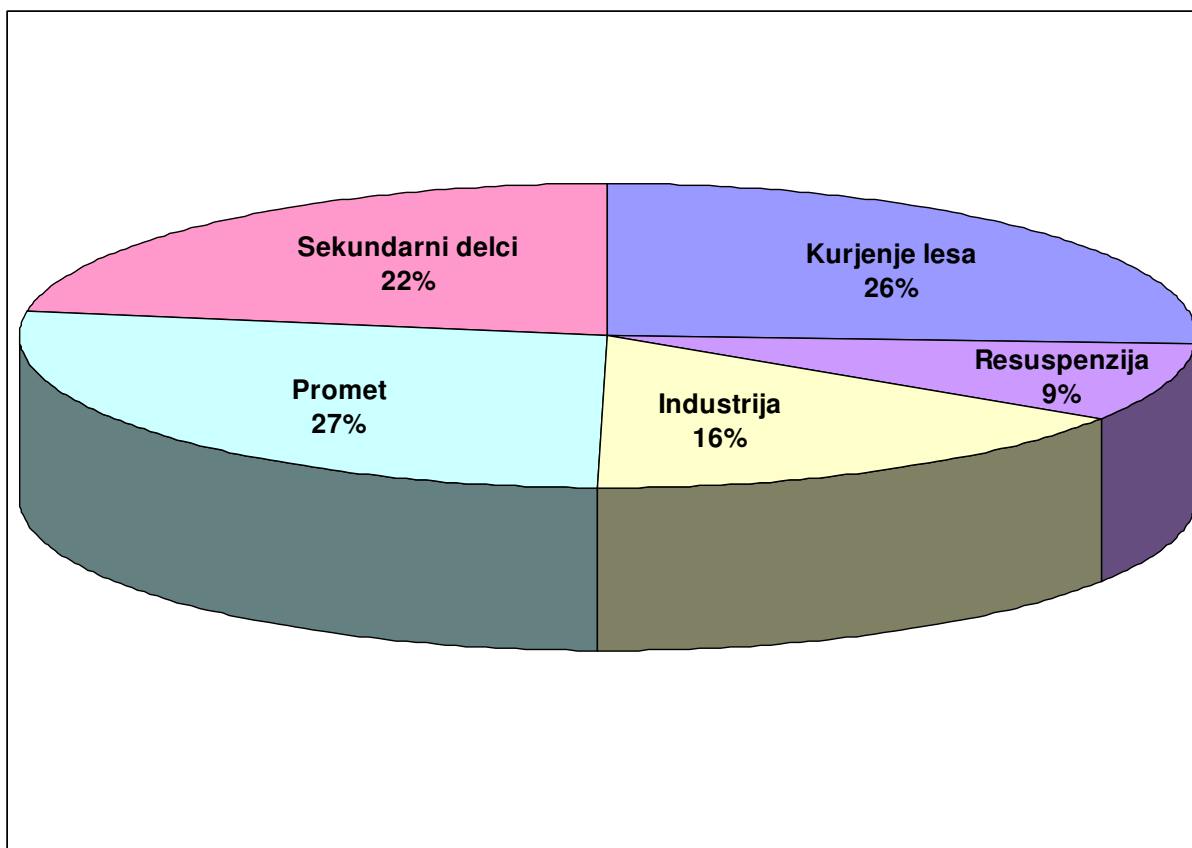
6.2. Viri emisij

S statističnim modelom PMF smo določili vire emisij delcev PM₁₀ za celotno obdobje skupaj. Statističen model je določil 5 virov delcev PM₁₀. V tabeli 13 je prikazana porazdelitev virov emisij delcev PM₁₀ v celotnem obdobju vzorčenja, ki smo jih dobili s pomočjo omenjenega modela.

Tabela 13: Viri emisij s pripadajočimi indikatorji, dobljenimi s statističnim modelom PMF

	Prevladujoči indikatorji	Časovni vzorec	Vir emisij	Delež vira
1	PAH*, levoglukozan	Zima, jesen	Kurjenje lesa	26 %
2	V, Mg, Na	Poletje	Resuspenzija	9 %
3	Ca, Sr, Al, Ti, Se, Mg, Ga	Celo leto, delovnik	Industrija (cementarna, termoelektrarna)	16 %
4	Cu, Mn, Fe, EC, Co, Ga, Mo, Sb, Zn, As, Ni, Cr, Pb	Celo leto, delovnik	Promet	27 %
5	Amonij, sulfat	Pomlad, jesen, vikend	Anorganski sekundarni delci (amonij: kmetijstvo, sulfat: kurjenje s premogom)	22 %

* ...PAH: benzo(a)antracen, benzo(b,j,k)fluoranten, benzo(a)piren, indeno(1,2,3-cd)piren, dibenzo(a,h)antracen
EC-elementarni ogljik

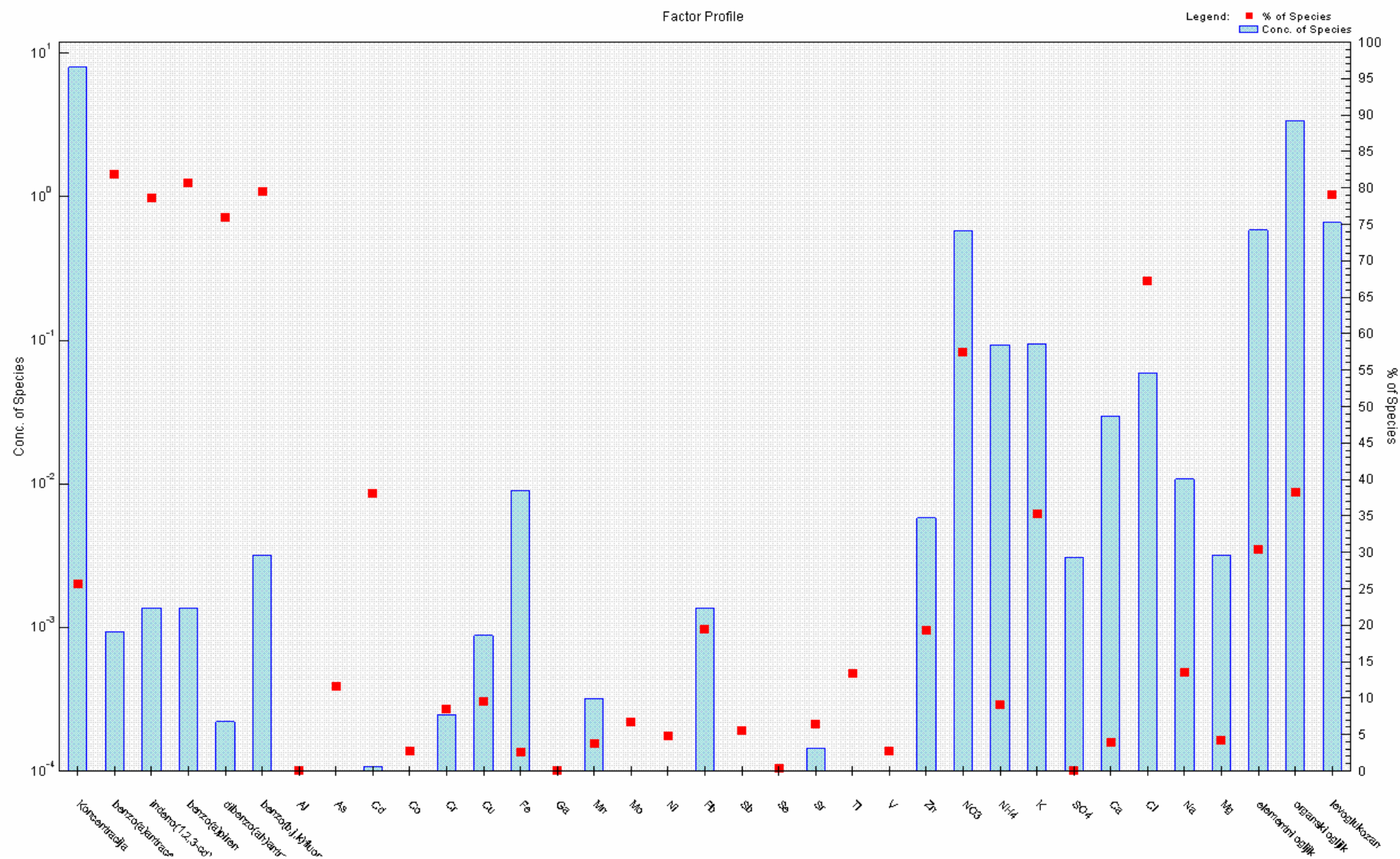


Slika 5: Viri delcev PM₁₀, določeni s statističnim modelom PMF

Emisije iz posameznih virov so odvisne od letnega časa. V zimskem času je več vpliva individualnih kurišč, v poletnem času pa resuspenzije. Predpostavljamo, da sta prispevka iz prometa in industrije skozi vsa obdobja enaka. Pri vsem tem igrajo zelo pomembno vlogo meteorološke značilnosti, ki so v zimskem času neugodne (temperaturne inverzije), in so velik razlog za povišane koncentracije tako delcev kot tudi drugih onesnaževal.

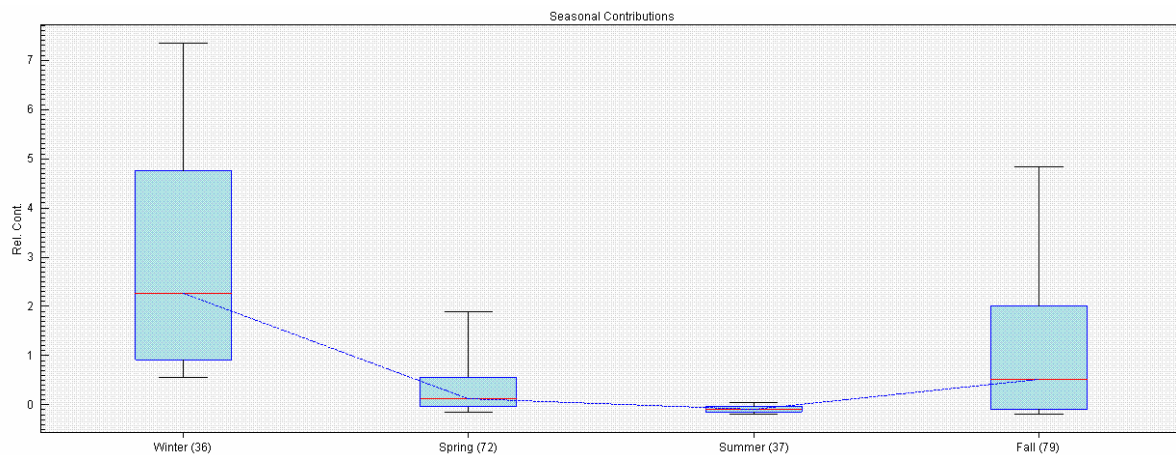
Iz tabele 12 in iz slike 5 je razvidno, da so na merilnem mestu Trbovlje prisotni različni viri emisij delcev PM₁₀. Spodaj je posamezen vir emisij delcev PM₁₀ bolj podrobno razložen in pri posameznih indikatorjih so v oklepaju napisane reference, po katerih smo jih povzeli.

VIR 1- kurjenje lesa

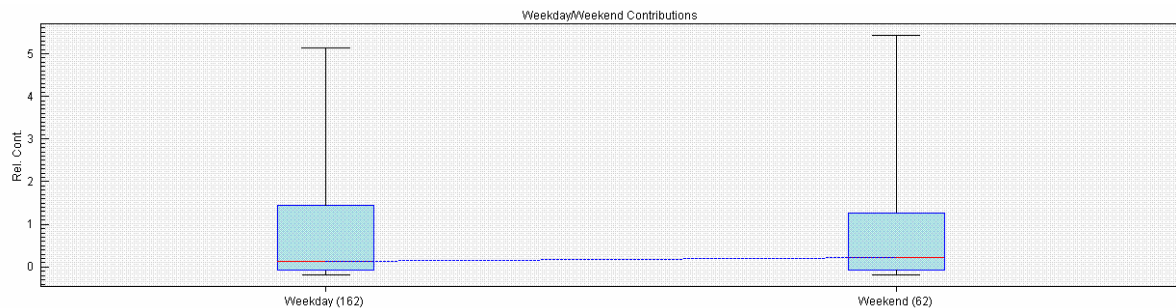


Slika 6: Porazdelitev parametrov v prvem viru emisij delcev PM₁₀ (kurjenje lesa)

Na sliki 6 je prikazana porazdelitev parametrov v prvem viru emisij delcev PM_{10} (kurjenje lesa) X os prikazuje parameter, leva stran Y osi pa odstotek zastopanosti (rdeč kvadratok) tega parametra v tem viru. Iz slike je razvidno, da so v prvem viru emisij delcev PM_{10} prevladujoči parametri PAH - policiklični aromatski ogljikovodiki (benzo(a)antracen, benzo(b,j,k)fluoranten, benzo(a)piren, indeno(1,2,3-cd)piren, dibenzo(a,h)antracen) in levoglukozan. Vsi ti parametri so značilni indikatorji za kurjenje lesa (biomasa, individualna kurišča na drva - Simoneit et al. 1999). Na sliki 7 je prikazana sezonska porazdelitev tega vira, in iz slike je razvidno, da je ta vir v največji meri prisoten v zimskem času, delno pa tudi v jesenskem. Tedenska porazdelitev prvega vira na sliki 9 nakazuje na to, da prisotnost tega vira ni omejena na delovnik ali na konec tedna, ampak je v enaki meri prisoten čez cel teden. K onesnaženosti zunanjega zraka z delci PM_{10} ta vir prispeva 26 % delcev PM_{10} .

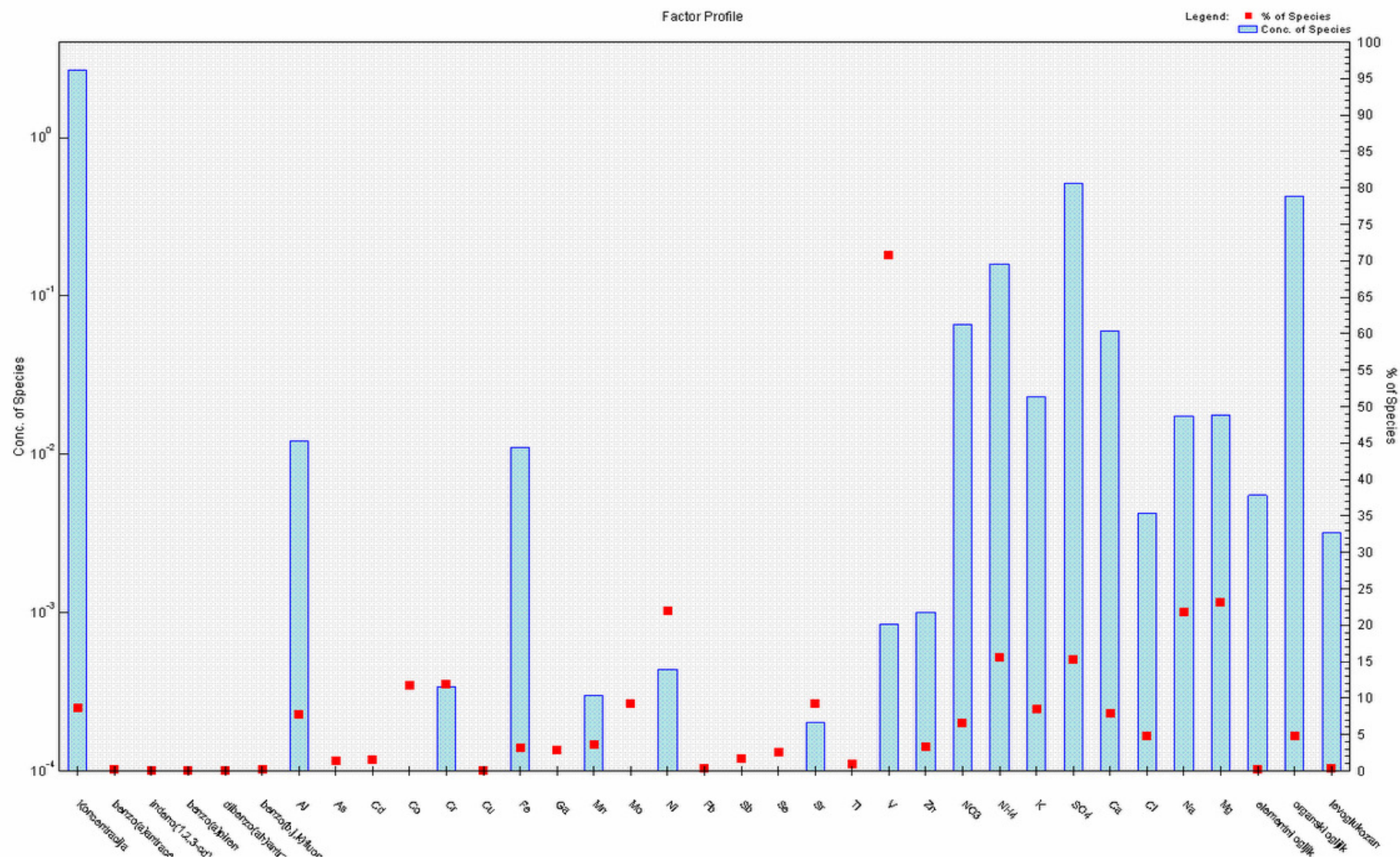


Slika 7: Sezonska porazdelitev prvega vira emisij delcev PM_{10} (kurjenje lesa)



Slika 8: Tedenska porazdelitev prvega vira emisij delcev PM_{10} (kurjenje lesa)

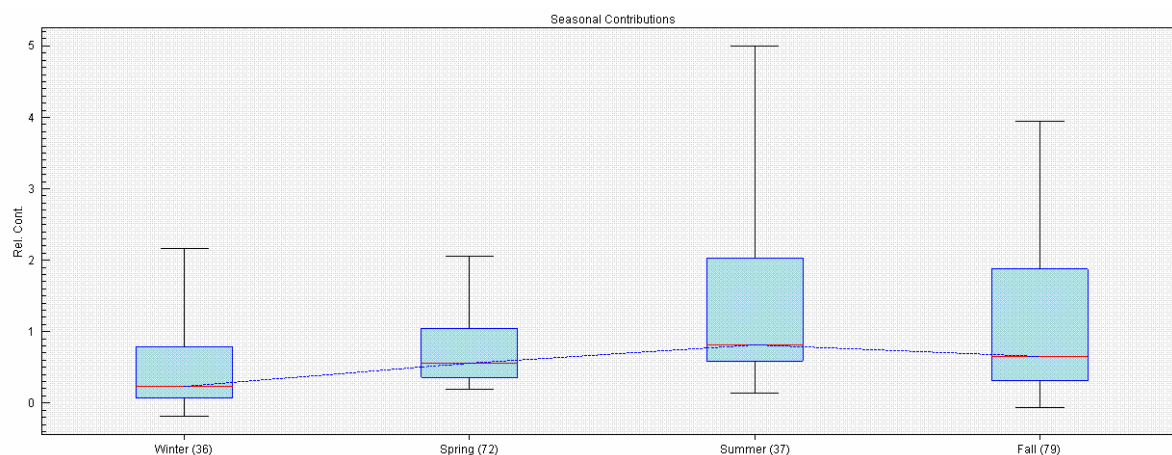
VIR 2 – resuspenzija



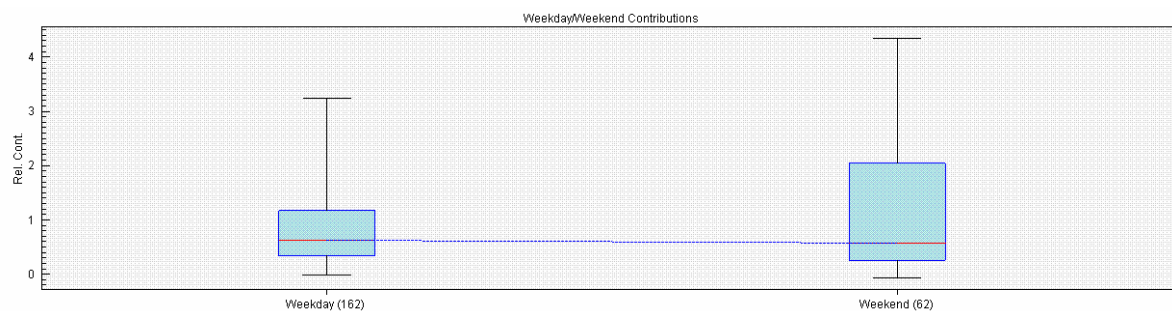
Slika 9: Porazdelitev parametrov v drugem viru emisij delcev PM₁₀ (resuspenzija)

Iz slike 9 je razvidno da so v drugem viru emisij delcev PM_{10} (resuspenzija) prevladujoči parametri vanadij, magnezij in natrij, ki so indikatorji za resuspenzijo (Morawska and Zang 2001). Resuspenzija je prah, ki se v zrak prenaša iz kmetijskih zemljišč (obdelava kmetijskih površin) in iz prometa (kot obraba avtomobilskih gum, zavor in samega cestišča). Ta vir je prisoten predvsem v toplejših in suhih mesecih, kar je razvidno tudi iz sezonske porazdelitve vira (slika 10). Zastopanost tega vira med tednom in koncem tedna je enaka.

K onesnaženosti zunanjega zraka z delci PM_{10} ta vir prispeva 9 % delcev PM_{10}

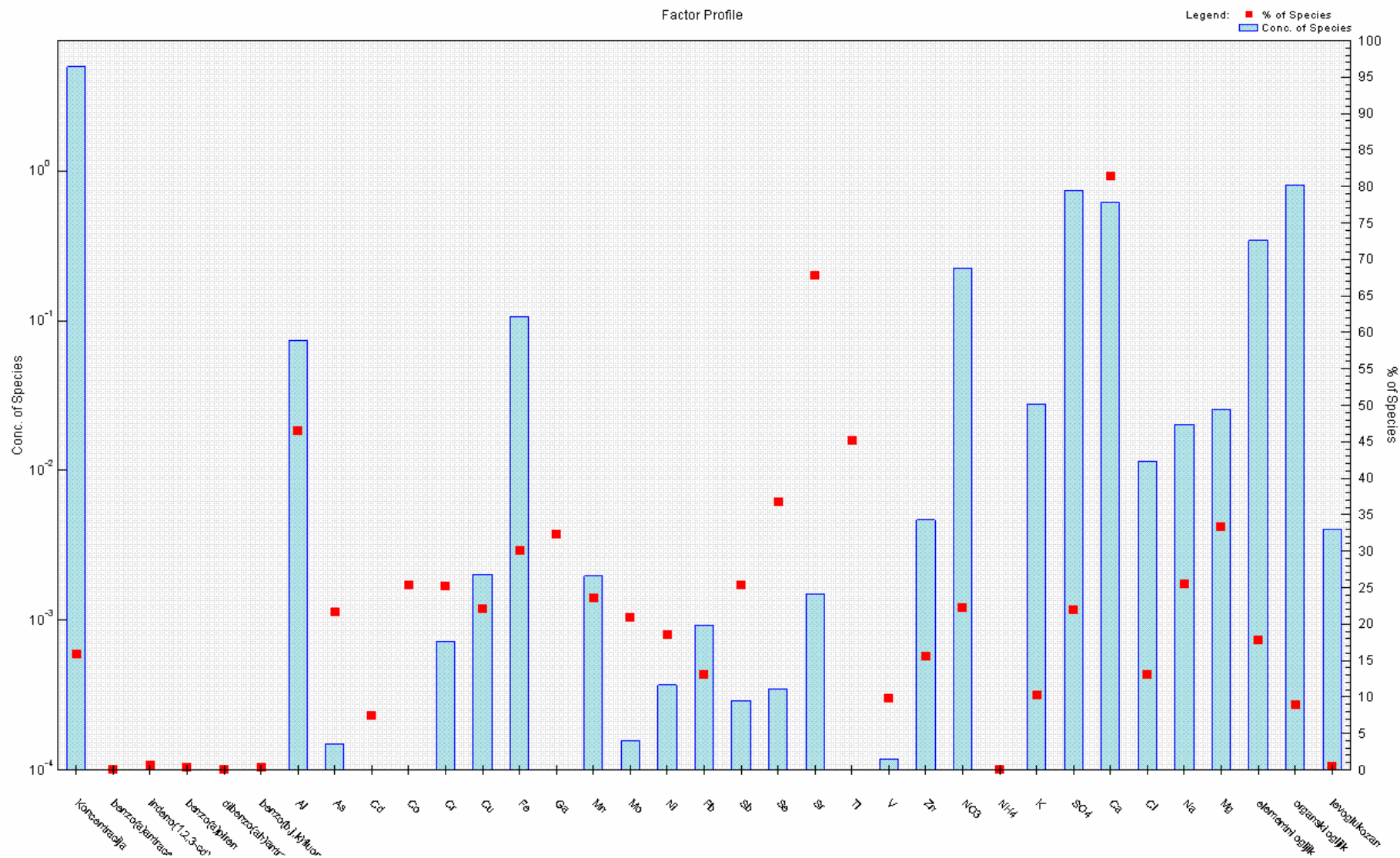


Slika 10: Sezonska porazdelitev drugega vira emisij delcev PM_{10} (resuspenzija)



Slika 11: Tedenska porazdelitev drugega vira emisij delcev PM_{10} (resuspenzija)

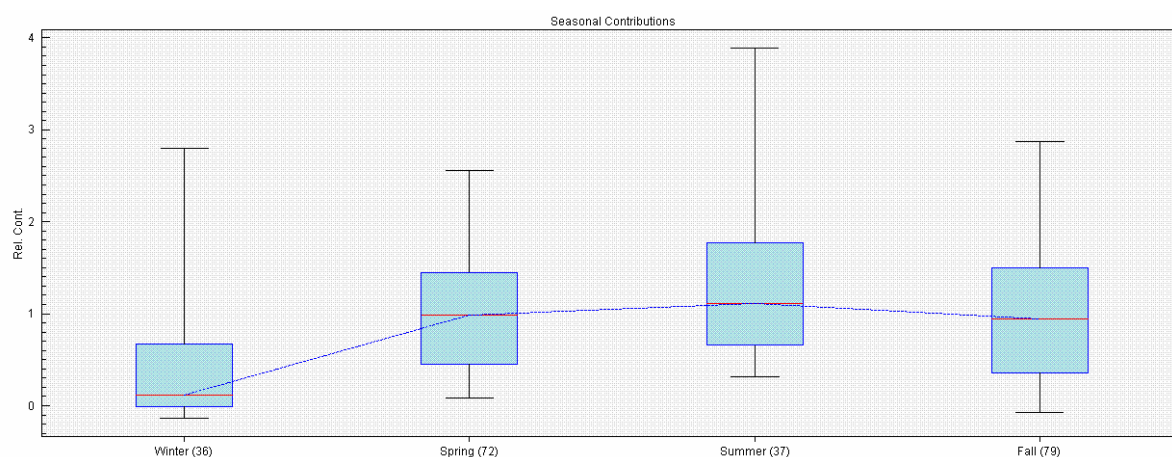
VIR 3 - industrija



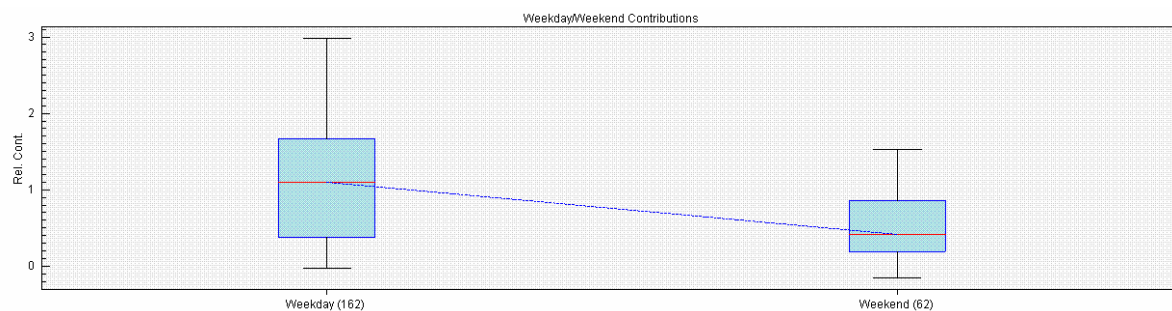
Slika 12: Porazdelitev parametrov v tretjem viru emisij delcev PM₁₀ (industrija)

V tretjem viru emisij delcev PM_{10} (industrija) so prevladujoči parametri kalcij, stroncij, aluminij, talij, selen, magnezij in galij, ki so indikatorji za različno industrijo. Nekateri od teh parametrov (aluminij, magnezij, kalij in talij) so značilni za cementno industrijo (Morawska and Zang 2001), selen in galij pa sta indikatorja za premog. Ti parametri so v zunanjem zraku prisotni predvsem zaradi prahu, ki je na tem območju akumuliran zaradi delovanja različnih industrijskih virov v dolgem časovnem obdobju. Mimo merilnega mesta, kjer so se izvajale omenjene meritve, pelje t.i. »industrijska cesta«, ki je med drugim namenjena tudi transportu materiala na deponije (npr. premog, klinker). Pri transportu prihaja do odnašanja materiala, ki ostaja na cestah in ob določenih pogojih ponovno prehaja nazaj v zrak (resuspenzija v suhem vremenu). Ocenjujemo, da ta vir v večini ne predstavlja emisij iz dimnikov, temveč razpršene emisije zaradi delovanja industrijskih objektov.

Ta vir ni sezonsko omejen in je prisoten v celotnem letu. Slika 14 prikazuje da se ta vir pojavlja v večini ob delovnikih. K onesnaženosti zunanjega zraka z delci PM_{10} ta vir prispeva 16 % delcev PM_{10} .

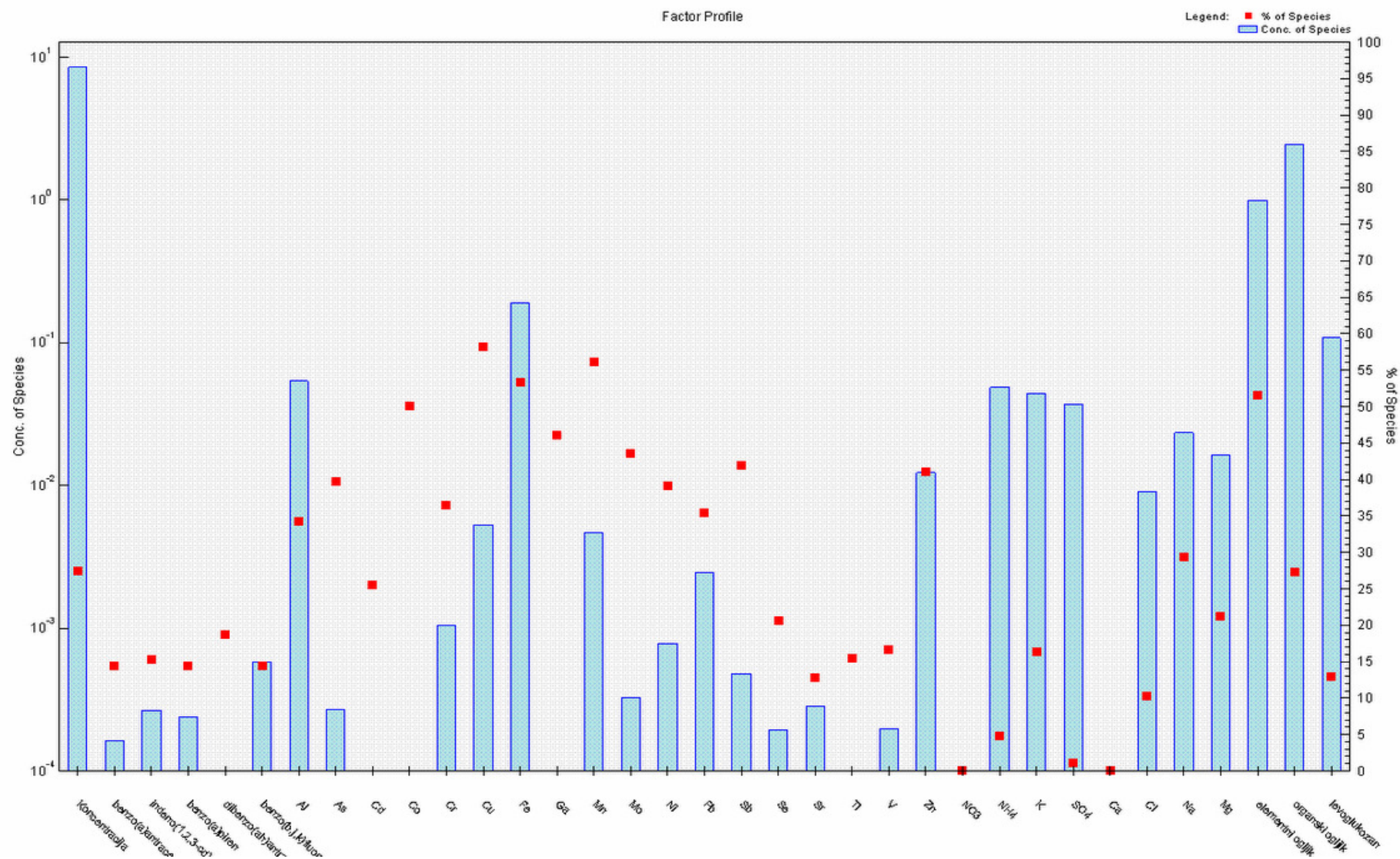


Slika 13: Sezonska porazdelitev tretjega vira emisij delcev PM_{10} (industrija)



Slika 14: Tedenska porazdelitev tretjega vira emisij delcev PM_{10} (industrija)

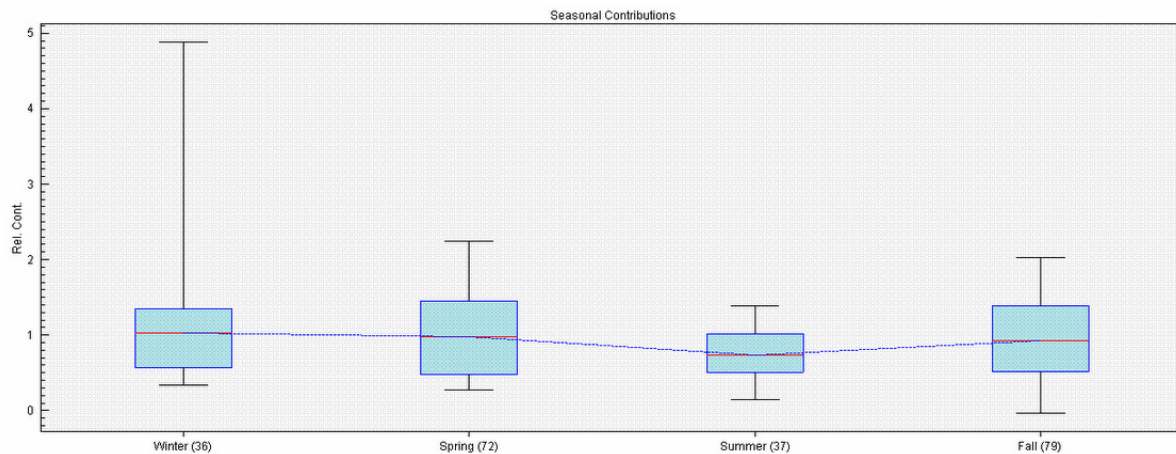
VIR 4 - promet



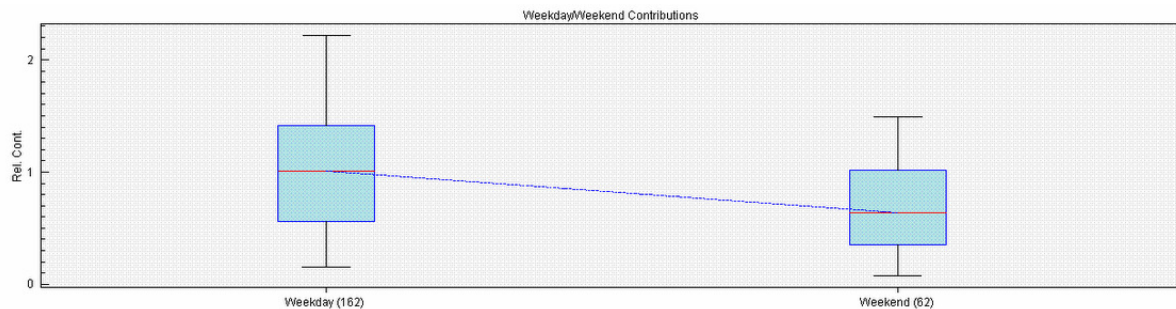
Slika 15: Porazdelitev parametrov v četrtem viru emisij delcev PM₁₀ (promet)

Na sliki 15 je prikazana porazdelitev parametrov v četrtem viru emisij delcev PM_{10} (promet). Iz slike je razvidno da so v tem viru emisij prevladujoči parametri različne težke kovine in elementarni ogljik, ki so značilni indikatorji za promet. Elementarni ogljik se emitira iz dizelskih motorjev (Morawska and Zang 2001). Cink, krom, železo, mangan in antimon so indikatorji za promet (Allen et al., 2001). Baker in cink sta indikatorja za motorno olje (Chellam et al., 2005). Ta vir ni sezonsko omejen in je prisoten v celotnem letu in v večini je prisoten ob delovnikih.

K onesnaženosti zunanjega zraka z delci PM_{10} ta vir prispeva 27 % delcev PM_{10} .

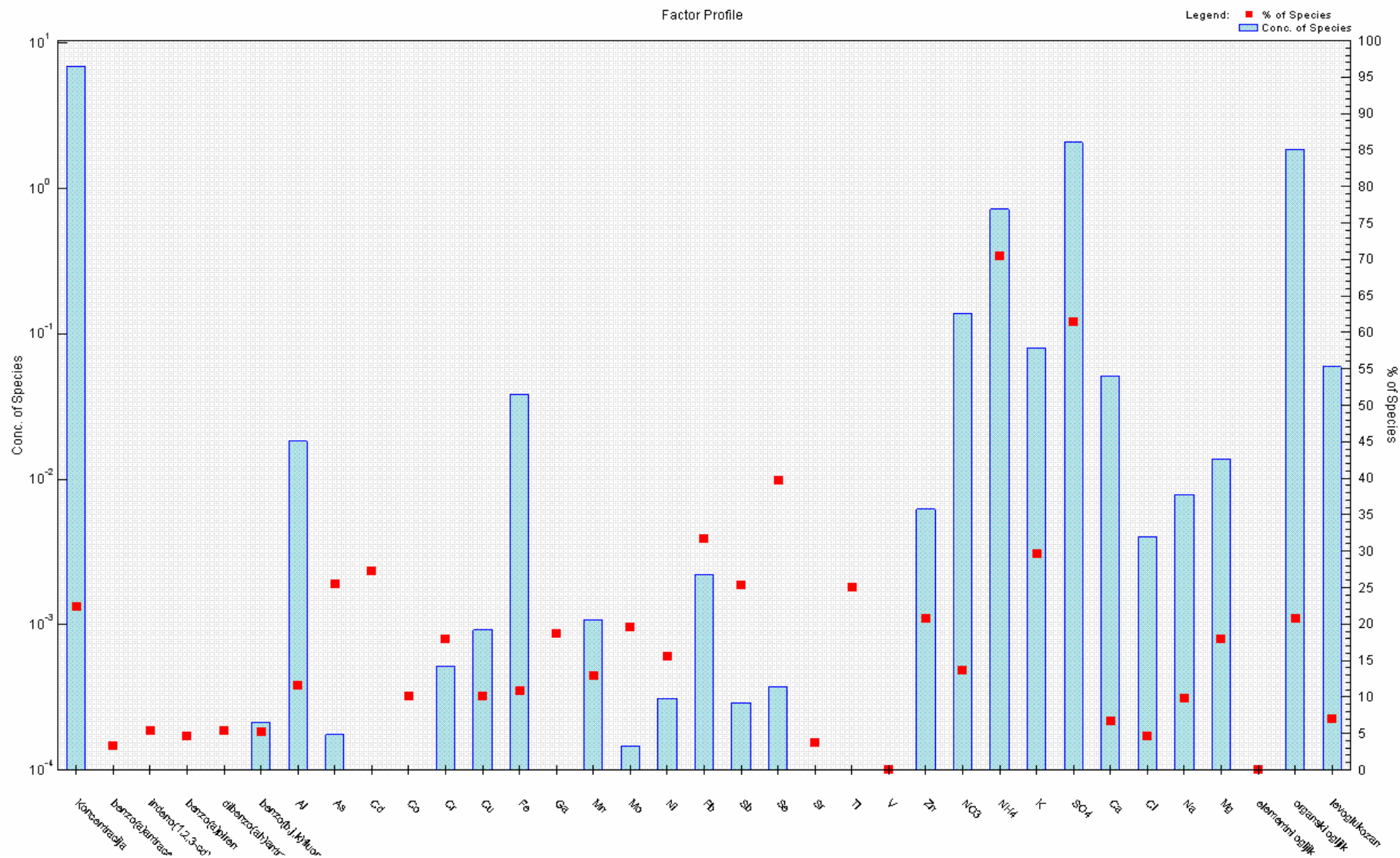


Slika 16: Sezonska porazdelitev četrtega vira emisij delcev PM_{10} (promet)



Slika 17: Tedenska porazdelitev četrtega vira emisij delcev PM_{10} (promet)

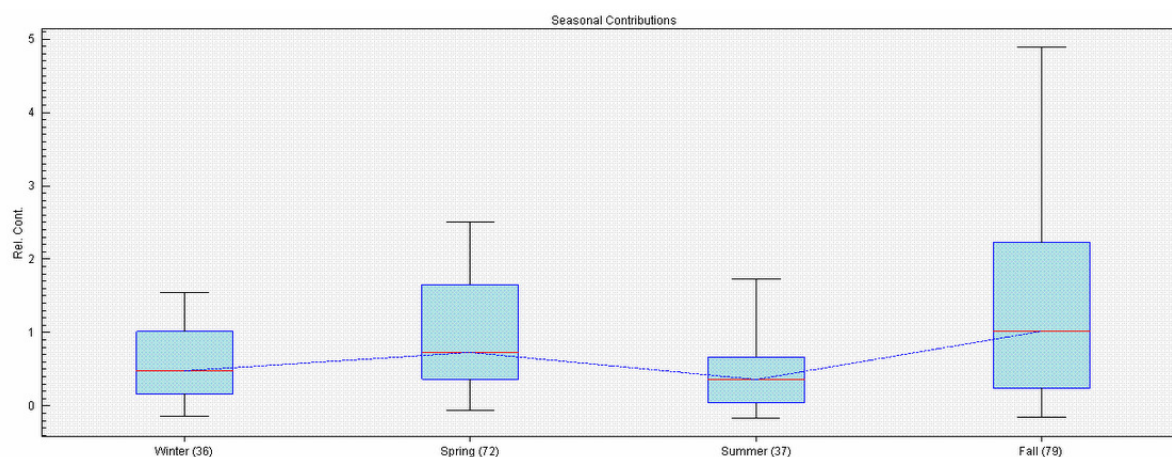
VIR 5 – sekundarni delci



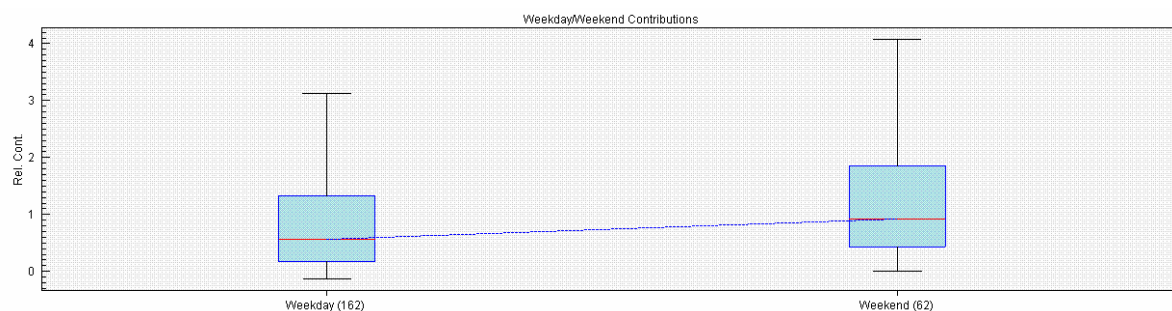
Slika 18: Porazdelitev parametrov v petem viru emisij delcev PM₁₀ (sekundarni delci)

Iz slike 18 je razvidno da sta v drugem viru emisij delcev PM₁₀ (resuspenzija) prevladujoča parametra amonij in sulfat, ki sta indikatorja za anorganske sekundarne delce. Ti delci nastanejo s kemijskimi reakcijami iz primarnih onesnaževal (SO₂, NO_x, NH₃). Večina teh delcev ni posledica lokalnih virov, temveč transporta na daljše razdalje (t.i. long range transport). Poleg sulfata in nitrata se pojavljajo tudi indikatorji (As, Pb, Se, K, Cd), ki so indikatorji za premog in promet. Iz slike 19 in 20 je razvidno, da ni večjih razlik med letnimi časi in med delovniki ter konci tedna.

K onesnaženosti zunanjega zraka z delci PM₁₀ ta vir prispeva 22 % delcev PM₁₀.



Slika 19: Sezonska porazdelitev petega vira emisij delcev PM₁₀ (sekundarni delci)



Slika 20: Tedenska porazdelitev petega vira emisij delcev PM₁₀ (sekundarni delci)

7. ZAKLJUČEK

Cilj meritev delcev PM₁₀ z visoko volumskim vzorčevalnikom Digitel je bil pridobiti informacije o kemijskih in fizikalnih lastnostih delcev na merilnem mestu Trbovlje ter analizirati in določiti prispevke posameznih najpomembnejših virov emisij. Vzorčenje delcev PM₁₀ na merilnem mestu Trbovlje je bilo opravljeno od 17.3.2011 do 11.1.2012.

Povprečna koncentracija delcev PM₁₀ v poletnem obdobju merjenja je znašala 23 µg/m³, dnevna mejna vrednost 50 µg/m³ ni bila v tem obdobju nikoli presežena. V zimskem obdobju je povprečna koncentracija delcev PM₁₀ znašala 43 µg/m³, v 118 dneh je bila 32-krat presežena dnevna mejna vrednost 50 µg/m³. Delci PM₁₀ so bili analizirani na težke kovine, PAH, ione, elementarni in organski ogljik ter levoglukozan. Glede na to, da je do preseganj dnevne mejne vrednosti prišlo le v zimskem času, je smiselno ukrepe usmeriti v zmanjšanje prispevkov virov prav v tem obdobju.

S pomočjo statističnega modela PMF (Positive Matrix Factorization) smo na podlagi pridobljenih rezultatov kemijske analize delcev PM₁₀ določili prispevke posameznih virov emisij delcev PM₁₀ za celotno obdobje na merilnem mestu Trbovlje. V tabeli 14 so zbrani deleži posameznih virov. Poleg modela PMF smo predhodno obdelali podatke iz zimskega obdobja s statističnim modelom PCA (primerjava med modeloma je opisana v toči 5.4. tega poročila). Podatki (38 % kurjenje lesa, 9 % promet, 18 % sekundarni delci, 14 % mineralni prah-verjetno od cementarne, 21 % ostalo) se zaradi določitve virov delcev izključno iz podatkov iz zimskega obdobja nekoliko razlikujejo od tistih pridobljenih z modelom PMF. Zaradi tega in tudi zaradi upoštevanja merilne negotovosti podatkov je določitev virov z modelom PMF boljša v primerjavi s PCA.

Tabela 14: Viri emisij na merilnem mestu Trbovlje

Vir emisij	Časovni vzorec	Delež vira
Kurjenje lesa	Zima, jesen	26 %
Resuspenzija	Poletje	9 %
Industrija (cementarna, termoelektrarna)	Celo leto, delovnik	16 %
Promet, cestni prah	Celo leto, delovnik	27 %
Anorganski sekundarni delci (amonij: kmetijstvo, sulfat: premog)	Pomlad, jesen, vikend	22 %

Iz tabele je razvidno, da na območju Trbovelj največji delež pri nastanku delcev PM₁₀ prispevajo promet, kurjenje lesa, sekundarni delci in industrija. Kurjenje lesa je prisotno v hladnejših mesecih in ima izrazite vrhove pozimi in jeseni, poleti pa ta vir ni prisoten. Promet in industrija sta prisotna skozi celo leto in v večini v času delovnikov, sekundarni delci pa se pojavljajo spomladi in jeseni, tedensko pa so bolj prisotni ob koncu tedna.

Opredelitev virov delcev je lahko dobra osnova za pripravo planov, ki jo mora država pripraviti z namenom doseganja ciljev zakonodaje.

8. 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.
- EPA PMF 3.0 program- United States Environmental Protection Agency <http://www.epa.gov/heads/products/pmf/pmf.html>