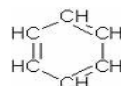
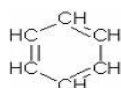
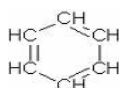
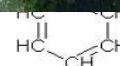
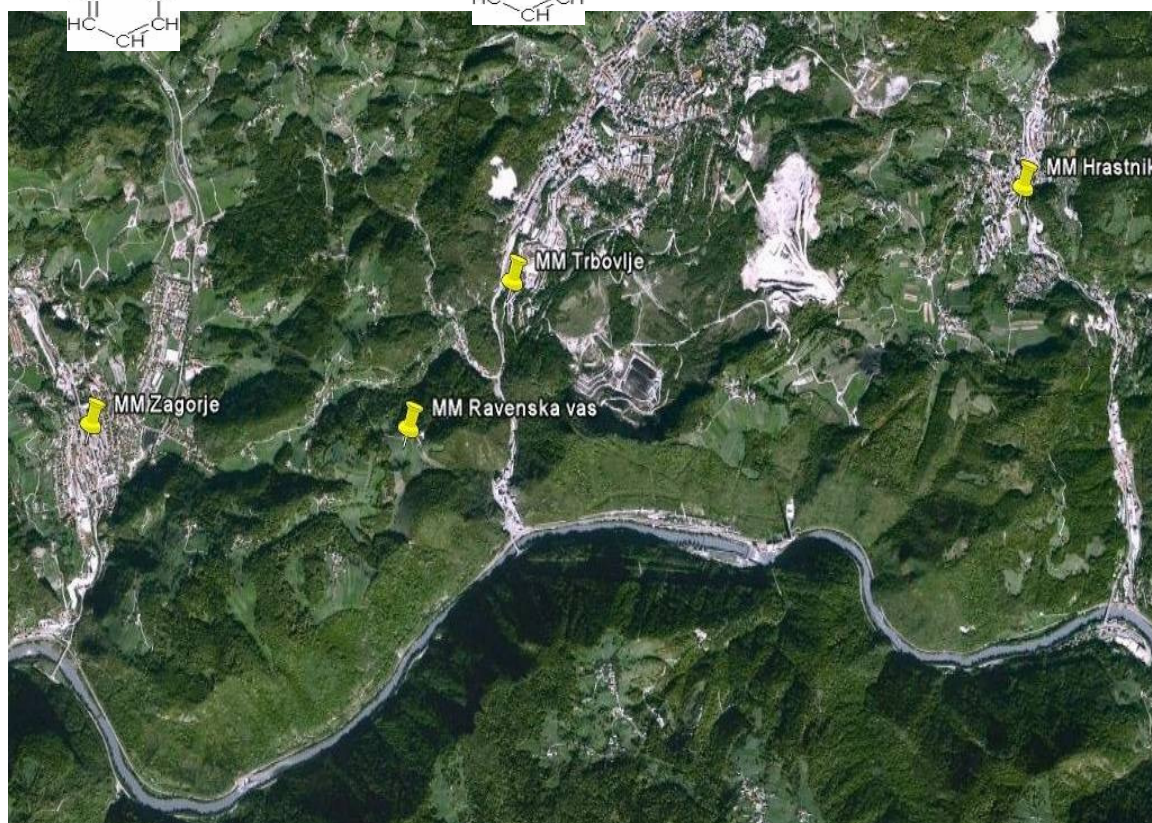
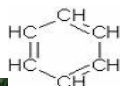
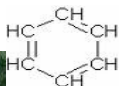
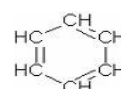


MERITVE BENZENA Z DIFUZIVNIMI VZORČEVALNIKI V ZASAVSKI DOLINI



Marec 2009



REPUBLIKA SLOVENIJA
REPUBLIC OF SLOVENIA

MINISTRSTVO ZA OKOLJE IN PROSTOR
MINISTRY OF THE ENVIRONMENT AND SPATIAL PLANNING
AGENCIJA REPUBLIKE SLOVENIJE ZA OKOLJE /
ENVIRONMENTAL AGENCY OF THE REPUBLIC OF SLOVENIA



MERITVE BENZENA Z DIFUZIVNIMI VZORČEVALNIKI V ZASAVSKI DOLINI

dr. Silvo Žlebir
GENERALNI DIREKTOR

Marec 2009

Odgovorni

Dr.Silvo Žlebir, generalni direktor Agencije RS za okolje

Jože Knez, direktor Urada za hidrologijo in stanje okolja

Priprava programa monitoringa, Sektor za kakovost zraka***Nosilka***

mag.Tanja Bolte, univ.dipl. kem.tehnol.

Priprava poročila

Tanja Koleša, univ.dipl.kem.

Pri meritvah so sodelovali

Peter Pavli, , univ.dipl.kem

Rok Brinc, univ.dipl.kem.

Meritve so omogočile občine:

Mestna občina Zagorje ob Savi

Mestna občina Trbovlje

Mestna občina Hrastnik



KAZALO

1. NAMEN	5
2. EKSPERIMENTALNI DEL	5
2.1. Difuzivni vzorčevalniki	5
2.2. Kemijska analiza	6
2.3. Meritve	7
2.4. Merilna mesta	7
2.5. Meteorološke razmere v času kampanj	9
3. ZAGOTAVLJANJE KAKOVOSTI MERITEV	10
4. REZULTATI	10
5. ZAKLJUČEK	12



1. NAMEN

Onesnaževanje z ogljikovodiki kot je benzen postaja resen problem, zlasti zaradi zelo škodljivih vplivov in dokazane rakotvornosti benzena. Glavni viri emisije ogljikovodikov so promet, industrija, pri katerih se uporablja oziroma se proizvajajo veziva, barve, topila, aerosoli, ter industrija nafte in plina.

Zaradi škodljivosti benzena na zdravje ljudi, smo v letu 2008 v Zasavski dolini želeli ugotoviti stanje onesnaženosti zunanjega zraka z njim. Poleg benzena se na istem vzorčevalniku vzorčuje tudi druge organske spojine. Meritve je Agencija za okolje RS izvedla na pobudo članov delovne skupine za izboljšanje kakovosti zraka v Zasavju. Projekt so financirale tri občine Trbovlje, Hrastnik in Zagorje ob Savi.

V okviru te naloge smo meritve izvajali z difuzivnimi vzorčevalniki s katerimi smo merili hlapne ogljikovodike: benzen, toluen, etilbenzen in m,p,o-ksilen. Meritve smo izvajali na štirih merilnih mestih: Zagorje ob Savi, Trbovlje, Ravenska vas in Hrastnik.

Po Uredbi o benzenu in ogljikovem monoksidu v zunanjem zraku (Ur.l.RS, št.52/02) je za benzen predpisana letna mejna vrednost koncentracije za varovanje zdravja. Mejna vrednost je zapisana v Tabeli 1.

Tabela 1:Mejna vrednost in sprejemljivo preseganje za benzen

	Časovni interval merjenja	Mejna koncentracija
Letna mejna koncentracija za varovanje zdravja ljudi	Koledarsko leto	v letu 2008 $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ v letu 2009 $5,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ *

Legenda: *leta 2010 je potrebno doseči mejno koncentracijo $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$

2. EKSPERIMENTALNI DEL

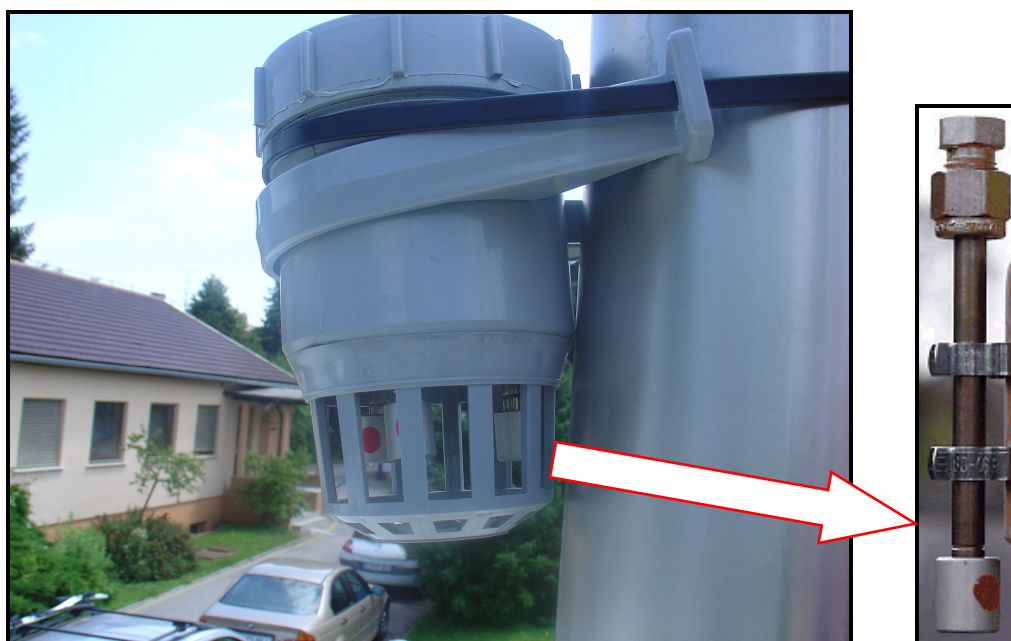
2.1. Difuzivni vzorčevalniki

Difuzivni vzorčevalniki merijo prisotnost določenih snovi v zunanjem zraku z metodo pasivnega vzorčenja, kar pomeni, da vanje zraka ne dovajamo s pomočjo črpalke, pač pa so le izpostavljeni zunanjim razmeram. Stopnja vzorčenja je nadzorovana s stopnjo difuzije onesnažila. Difuzivni vzorčevalniki so tako cevke, v katerih se vzpostavi linearen difuzijski gradient med koncentracijo v zraku na eni strani in ničelno koncentracijo na drugi strani cevke, kjer je nameščen adsorbent. Molekule plina potujejo do adsorbenta po principu difuzije. Prednost merjenja z difuzivnimi vzorčevalniki so, da le-ti ne potrebujejo elektrike, so tihi, ne potrebujejo kalibracije na terenu, imajo širok koncentracijski razpon, so



stroškovno učinkoviti, meritve pa izvajamo in situ. Seveda pa imajo tovrstne meritve tudi slabosti, saj je potrebno veliko ročnega dela v laboratoriju, dobimo pa lahko le povprečne koncentracije v času, ko je bil vzorčevalnik postavljen na merilno mesto. Tako kot ostale meritve so lahko tudi meritve z difuzivnim vzorčevalnikom obremenjene z napakami, ki so lahko nepojasnjene vzroka. Zato smo meritve izvedli s tremi vzorčevalniki. Končno vrednost smo izračunali iz povprečja vseh treh, če pa je katera izmed vrednosti močno odstopala od ostalih dveh smo le to izločili.

Slika 1 prikazuje ohišje difuzivnega vzorčevalnika v katerem je prostor za tri difuzivne vzorčevalnike. Na sliki 2 (desno) je prikazan difuzivni vzorčevalnik. Zrak vstopa v vzorčevalnik na spodnji strani cevke.



Slika 1: Ohišje difuzivnega vzorčevalnika (levo)

Slika 2: Difuzivni vzorčevalnik za organske spojine (desno)

2.2. Kemijska analiza

Po končanem vzorčenju, difuzivne vzorčevalnike hermetično zapremo in jih pošljemo v kemijsko analizo v laboratorij Gradko v Angliji.

Benzen in ostale organske spojine se analizirajo po principu termične desorpcije s plinsko kromatografijo.



2.3. Meritve

Meritve z difuzivnimi vzorčevalniki po zakonodaji uvrščamo med občasne meritve. V skladu s Pravilnikom o monitoringu kakovosti zunanjega zraka (Uradni list RS 36/2007), priloga 4, je potrebno občasno meritve, zaradi zagotavljanja kakovosti podatkov, izvajati vsaj 14 odstotkov časa v letu dni, hkrati pa pravilnik navaja tudi, da mora biti občasno vzorčenje enakomerno razporejeno čez leto. Zato smo v okviru tega projekta izvedli štiri kampanje:

- zima 2008 (od 11.2 do 6.3.2008)
- poletje 2008 (od 19.6. do 10.7.2008)
- jesen 2008 (od 9.10. do 28.10.2008)
- zima 2009 (od 6.1. do 21.1.2009).

2.4. Merilna mesta

Merilna mesta Trbovlje, Zagorje ob Savi in Hrastnik so stalna merilna mesta, ki delujejo v okviru državne merilne mreže Agencije za okolje RS, ampak na njih ne potekajo meritve ogljikovodikov. Meritve z difuzivnimi vzorčevalniki smo istočasno izvajali na oziroma v bližini teh treh postaj in pa v Ravenski vasi. Merilna mesta so prikazana na slikah 3 do 8. Z rdečo puščico je na slikah označen difuzivni vzorčevalnik.

V Zagorju ob Savi so meritve potekale tik ob glavni cesti Cesta zmage, po kateri na dan prevozi 6000 vozil. Po klasifikaciji ga uvrščamo med prometna merilna mesta.



Slika 3: Zagorje ob Savi



Merilno mesto Trbovlje je locirano na lokaciji Nasipi, ob cesti ki vodi v industrijsko cono. Od Cementarne Trbovlje je oddaljeno približno 1,5 km. V bližini je manjše naselje individualnih hiš.



Slika 4, 5: Trbovlje

Ravenska vas leži nad Trbovljami. Merilno mesto je locirano proč od cest, v tipičnem podeželskem okolju.



Slika 6,7: Ravenska vas



V Hrastniku smo meritve izvajali ob osnovni šoli. 50 metrov stran je cesta Cesta 1.maja po kateri dnevno prevozi 10790 vozil.



Slika 8: Hrastnik

2.5. Meteorološke razmere v času kampanj

V obdobju prve kampanje (zima 2008) je prevladovalo pretežno jasno vreme z občasno zmerno oblačnostjo. Padavin je bilo v celotnem obdobju zelo malo, temperature pa so bile za ta letni čas visoke in sicer precej nad povprečjem.

V poletni kampanji je prevladovalo pretežno jasno vreme in visoke temperature. Pojavljale so se krajevne plohe in nevihte.

V obdobju tretje kampanje, oktobra, je bilo večinoma toplo, saj so bile temperature zraka nadpovprečne. Prevladovalo je delno jasno ponekod pretežno oblačno vreme.

V obdobju četrte kampanje je prevladovalo oblačno vreme z občasnimi padavinami. Bilo je zelo hladno.

V Tabeli 2 sva predstavljene povprečne temperature zunanjega zraka iz dveh zimskih kampanj iz različnih let v treh mestih v Zasavski dolini.

Tabela 2: Povprečne temperature v zimskih kampanjah

	Povprečna temperatura v danem obdobju		
	Trbovlje	Zagorje	Hrastnik
od 11.2 do 6.3.2008	4,5 °C	4,4 °C	4,6 °C
od 6.1. do 21.1.2009	-2,6 °C	-2,6 °C	-2,6 °C



3. ZAGOTAVLJANJE KAKOVOSTI MERITEV

Pri meritvah z difuzivnimi vzorčevalniki nas zanima splošno stanje kakovosti zunanega zraka na določenem področju, zato moramo za vzorčevalnik izbrati primerno mesto in paziti, da meritve ustrezajo minimalnim zahtevam za zagotavljanje kakovostnih podatkov (Pravilnik o monitoringu kakovosti zunanega zraka, Ur.l.RS, št.127/2003).

4. REZULTATI

V Tabeli 3 so predstavljeni rezultati ogljikovodikov iz različnih obdobj merjenja in v različnih krajih v Zasavski dolini. Cementarna Lafarge ni obratovala v obdobju od 16.12.2008 do 17.2.2009, kar je v času četrte kampanje.

Tabela 3: Koncentracije ogljikovodikov

Merilno mesto	Obdobje vzorčenja		Letni čas	benzen [µg/m ³]	toluen [µg/m ³]	etilbenzen [µg/m ³]	m&p ksilen [µg/m ³]	o ksilen [µg/m ³]
	Začetek	Konec						
Zagorje ob Savi	11.2.2008	6.3.2008	zima	4,44	9,10	1,94	5,53	2,02
	19.6.2008	10.7.2008	poletje	0,85				
	9.10.2008	28.10.2008	jesen	3,27	7,25	1,91	5,56	1,52
	6.1.2009	21.1.2009	zima	7,90	9,91	2,02	6,54	2,37
Hrastnik	11.2.2008	6.3.2008	zima	2,80	3,77	2,37	9,02	1,37
	19.6.2008	10.7.2008	poletje	0,71				
	9.10.2008	28.10.2008	jesen	2,12	4,25	1,94	5,72	1,20
	6.1.2009	21.1.2009	zima	5,32	4,46	1,36	3,98	1,18
Trbovlje	11.2.2008	6.3.2008	zima	3,24	4,65	1,09	2,95	0,95
	19.6.2008	10.7.2008	poletje	0,55				
	9.10.2008	28.10.2008	jesen	2,52	4,95	1,55	4,01	1,17
	6.1.2009	21.1.2009	zima	6,35	6,14	1,28	4,04	1,36
Ravenska vas	11.2.2008	6.3.2008	zima	1,70	1,89	0,44	0,77	0,25
	19.6.2008	10.7.2008	poletje	0,35				
	9.10.2008	28.10.2008	jesen	1,29	2,47	0,52	0,92	0,43
	6.1.2009	21.1.2009	zima	3,53	2,04	0,60	1,07	0,49

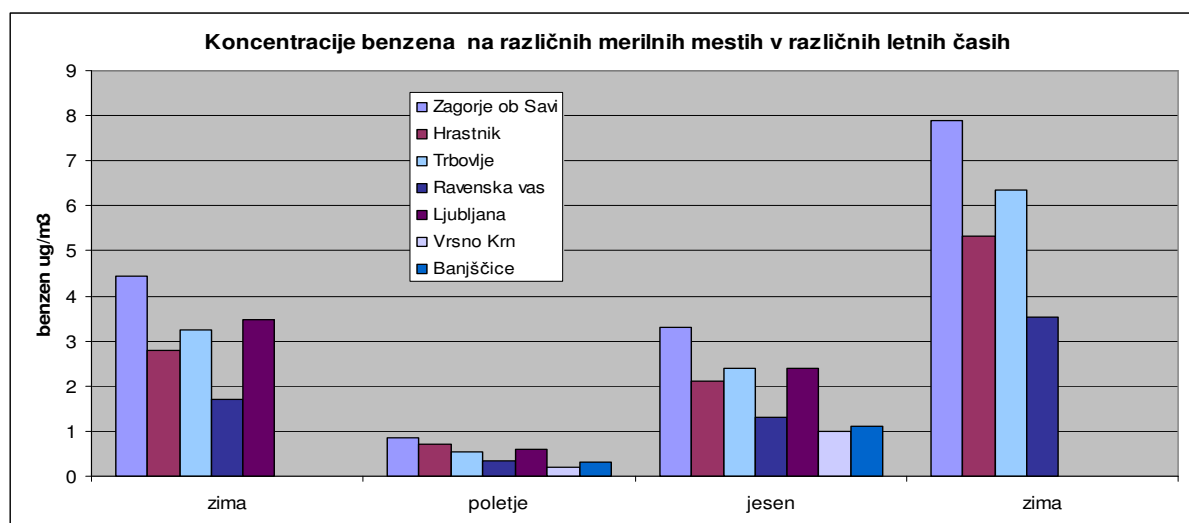
Ker je po Uredbi o benzenu in ogljikovem monoksidu v zunanjem zraku (Ur.l.RS, št.52/02) le za benzen predpisana letna mejna vrednost koncentracije za varovanje zdravja so v Tabeli 4 izračunane povprečne letne koncentracije benzena v Zasavski dolini za posamezno kampanjo. Poleg teh pa so v tabeli predstavljene tudi koncentracije benzena v istem obdobju iz drugih krajev po Sloveniji. Vrsno Krn in Banjščice sta merilni mesti na podeželju v Posočju. V bližini ni nobenega lokalnega vira emisij. Ozračje v Sloveniji vsebuje nizke koncentracije benzena tudi na tistih območjih, kjer ni prisotnega določenega vira onesnaženja (npr.: industrija in promet), kar dokazujejo koncentracije iz teh dveh merilnih mest.



Tabela 4: Primerjava koncentracij benzena v krajih v Zasavski dolini in drugih krajeh po Sloveniji

	BENZEN [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]						
	Zagorje ob Savi	Hrastnik	Trbovlje	Ravenska vas	Ljubljana	Vrsno Krn	Banjščice
zima 2008	4,44	2,80	3,24	1,70	3,47		
poletje 2008	0,85	0,71	0,55	0,35	0,59	0,20	0,30
jesen 2008	3,27	2,12	2,52	1,29	2,40	1,00	1,10
zima 2009	7,90	5,32	6,35	3,53			
LETNO POVPREČJE	4,1	2,7	3,2	1,7			

Graf 1: Koncentracije benzena na različnih merilnih mestih v različnih letnih časih



Agencija za okolje RS izvaja meritve lahkih ogljikovodikov z avtomatskimi merilniki na dveh merilnih mestih v Sloveniji: Ljubljana Bežigrad in Maribor. V Tabeli 5 so prikazane povprečne mesečne koncentracije benzena na teh dveh postajah. Merilno mesto Maribor je tipična prometna lokacija (46.000 vozil/dan) in je zato primerljiva z mestom Zagorje ob Savi. Ljubljana Bežigrad pa je merilno mesto tipa mestno ozadje in je primerljiva s postajama Hrastnik in Trbovlje.

Tabela 5: Povprečne mesečne koncentracije benzena merjenega z avtomatskim merilnikom

	BENZEN [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	
	Ljubljana Bežigrad	Maribor
Februar 2008	3,6	5,3
Junij 2008	0,7	1,6
Oktober 2008	2,1	2,7
Januar 2009	*	*

Legenda: * ni podatka



5. ZAKLJUČEK

V obdobju enega leta smo izvedli štiri kampanje, na osnovi katerih smo določili raven onesnaženja zunanjega traka z benzenom in nekaterimi ostalimi ogljikovodiki v Zasavski dolini. Koncentracije benzena v zunanjem zraku v tej dolini niso povišane oziroma višje kot drugod po Sloveniji. Nekoliko višje koncentracije so v prvi in zadnji kampanji in so značilne za zimski čas, ko je koncentracija benzena povsod povišana zaradi meteoroloških razmer, predvsem inverzij. V drugih dveh obdobjih, tako poletni kot jesenski, pa so koncentracije opazno nižje.

Koncentracije benzena iz dveh zimskih obdobj se razlikujejo in kažejo da so bile koncentracije v zimi 2009 bistveno višje, kot v zimi 2008, na vseh štirih merilnih mestih v Zasavski dolini. Vzrok za višje vrednosti je lahko v zunanji temperaturi, ki jih prikazuje Tabela 2, saj je med drugim vir benzena ogrevanje, ki pa je bilo v letu 2009 zaradi nižjih temperatur bolj intenzivno, kot leto poprej.

Primerjava koncentracij benzena v različnih krajih v Zasavski dolini, kaže da ga je največ v Zagorju ob Savi, kar je posledica prometa, saj je bil vzorčevalnik postavljen tik ob glavni cesti. Koncentracije benzena na tem merilnem mestu so primerljive s tistimi v Mariboru, kjer je postaja prav tako postavljena tik ob prometni cesti. Merilni mesti Trbovlje in Hrastnik imata nekoliko nižje koncentracije benzena kot Zagorje ob Savi v vseh štirih letnih časih in so primerljive s tistimi v Ljubljani Bežigrad (Tabela 5), ki je tipa mestno ozadje. Ravenska vas, katere merilno mesto je tipa ozadje, ima po pričakovanjih med vsemi štirimi merilnimi mesti v Zasavski dolini najnižje koncentracije benzena v zunanjem zraku. Koncentracije so primerljive z drugimi industrijsko in prometno neobremenjenimi kraji po Sloveniji (Vrsno Krn in Banjščice).