



REPUBLIKA SLOVENIJA
MINISTRSTVO ZA KMETIJSTVO IN OKOLJE
AGENCIJA REPUBLIKE SLOVENIJE ZA OKOLJE

OPREDELITEV VIROV DELCEV PM₁₀ V LJUBLJANI



Opre delitev virov delcev PM₁₀ v Ljubljani

AGENCIJA REPUBLIKE SLOVENIJE ZA OKOLJE
Ljubljana, 2013

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

Tanja Koleša

Avtorji poročila

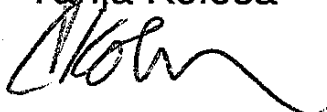
Tanja Koleša
Anton Planinšek

Kartografija

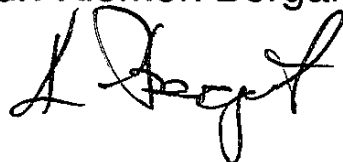
Aleš Veršič

Vodja sektorja za kakovost zraka

Tanja Koleša

**Vodja urada za meteorologijo**

dr. Klemen Bergant



KAZALO

1. UVOD	4
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	12
5.3.1. Težke kovine	13
5.3.2. PAH.....	13
5.3.3. Ioni	13
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	16
6. REZULTATI	20
6.1. Rezultati meritev	20
6.2. Viri emisij.....	21
7. ZAKLJUČEK	28
8. REFERENCE	29

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 pogojev. Različne študije so pokazale na povezavo med povišanimi koncentracijami delcev, manjših od 10 µm, in porastom bolezni respiratornega in kardiovaskularnega sistema. Manjši kot so delci, globlje prodrejo v dihalne organe. 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, še manjši pa v pljučne mešičke (alveole). Vnetna reakcija na mestu vstopa (pljuča), lahko dodatno poslabša obstoječo bolezen dihal. Iz študij je razvidno, da je učinek PM₁₀ na zdravje odvisen od koncentracije in časa izpostavljenosti. Dolgotrajna stalna izpostavljenost ima neprimerno večji vpliv na zdravje kot občasna kratkotrajna izpostavljenost večjim koncentracijam PM₁₀.

Za zmanjšanje koncentracije delcev je najprej potrebno določiti prispevke posameznih najpomembnejših virov delcev PM₁₀ 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 PM₁₀ v zunanjem zraku na enem merilnem mestu vsak dan eno leto. Vzorčenje delcev PM₁₀ izvaja Sektor za kakovost zraka, medtem ko Kemijsko analitski laboratorij Agencije RS za okolje izvaja analize težkih kovin, policikličnih aromatskih ogljikovodikov (v nadaljevanju PAH), ionov, elementarnega in organskega ogljika ter levoglukozana. Viri delcev PM₁₀, ki jih določimo na tak način, ne predstavljajo točkovnega vira ampak tip vira.

Uredba o kakovosti zunanjega zraka (Ur.l.RS, št. 9/11) predpisuje dovoljene mejne vrednosti koncentracij delcev PM₁₀ 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 2012 je podan v tabeli 1. Slika 1 prikazuje povprečne letne koncentracije delcev PM₁₀ za obdobje 2000-2012, slika 2 pa prikazuje število prekoračitev mejne dnevne koncentracije delcev PM₁₀ za obdobje 2002-2012. V letu 2011 so začele veljati drugačne vrednosti za zgornji in spodnji ocenjevalni prag za koncentracijo delcev PM₁₀.

Tabela 1: Koncentracije delcev PM₁₀ v zraku (µg/m³) v letu 2012

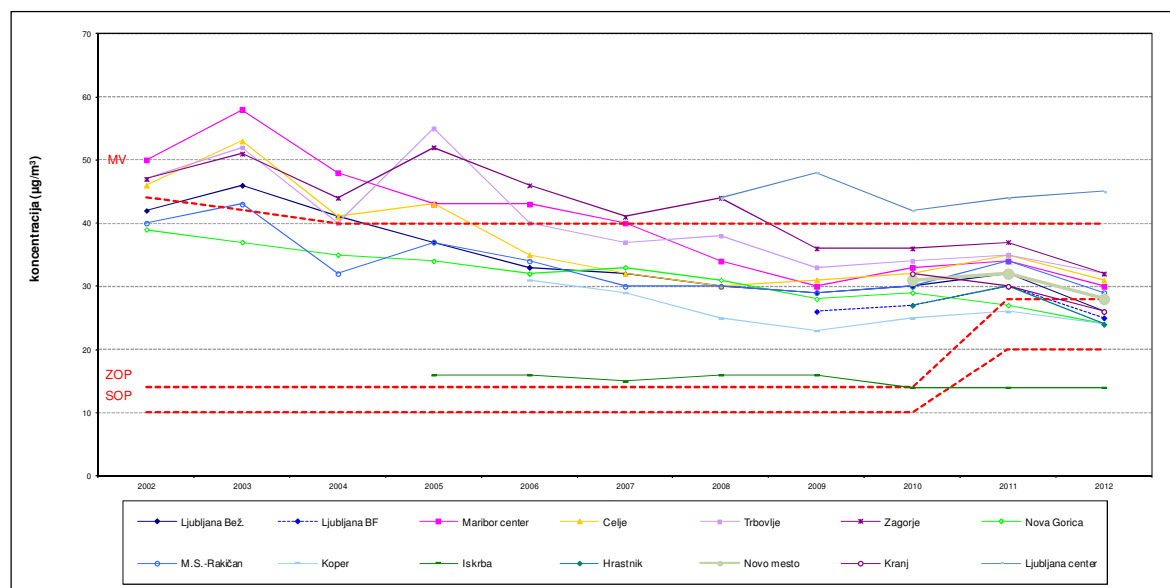
	Leto**	Dan**
--	--------	-------

Merilno mesto	% pod	C _p	max	>MV
Ljubljana Bežigrad (R)	95	26	130	27
Ljubljana BF (R)	89	25	132	21
Maribor center (R)	97	30	108	34
Kranj (R)	99	26	110	27
Novo mesto (R)	99	28	110	45
Celje (R)	97	31	131	55
Trbovlje (R)	97	32	130	65
Zagorje (R)	100	32	123	62
Hrastnik (R)	96	24	84	17
Velenje (R)	99	22	94	11
Murska S. Rakičan (R)	99	29	141	44
Nova Gorica (R)	100	24	87	19
Koper (R)	99	24	99	23
Žerjav (R)	90	29	123	44
Iskrba (R)	91	15	74	1

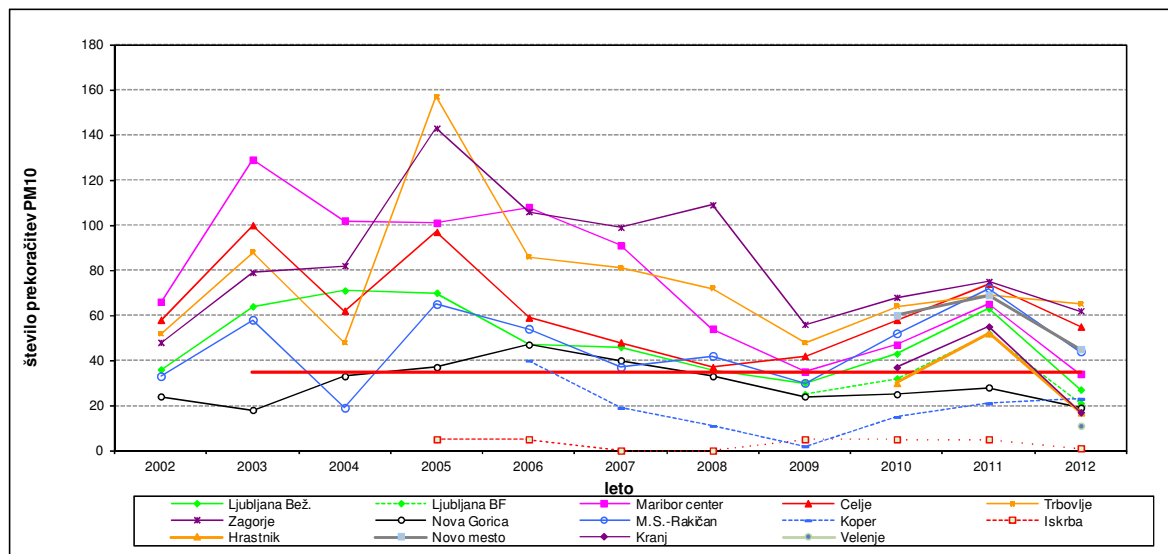
Legenda:

** določena sta zgornji in spodnji ocenjevalni prag
 prekoračena mejna vrednost
 prekoračen zgornji ocenjevalni prag
 prekoračen spodnji ocenjevalni prag
 koncentracija pod spodnjim ocenjevalnim pragom
 (R) meritve z referenčnim merilnikom – LVS
 ▲ meritve z merilnikom TEOM FDMS

% pod odstotek veljavnih podatkov
 C_p povprečna koncentracija
 max najvišja koncentracija
 >MV število primerov s spreseženo mejno vrednostjo
 * informativni podatek – premalo celjavnih podatkov



Slika 1: Povprečne letne koncentracije delcev PM₁₀ (MV-mejna vrednost, SOP-spodnji ocenjevalni prag, ZOP-zgornji ocenjevalni prag)



Slika 2: Število prekoračitev mejne dnevne koncentracije delcev PM₁₀ za obdobje 2002-2012

Na podlagi povprečnih koncentracij in števila preseganj delcev PM₁₀ smo se odločili, da bomo v letu 2012 ocenili vire delcev PM₁₀ na merilnem mestu Ljubljana Biotehniška fakulteta (v nadaljevanju BF). Vzorčenje je potekalo od 13.1.2012 do 6.1.2013 z visokovolumskim 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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	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

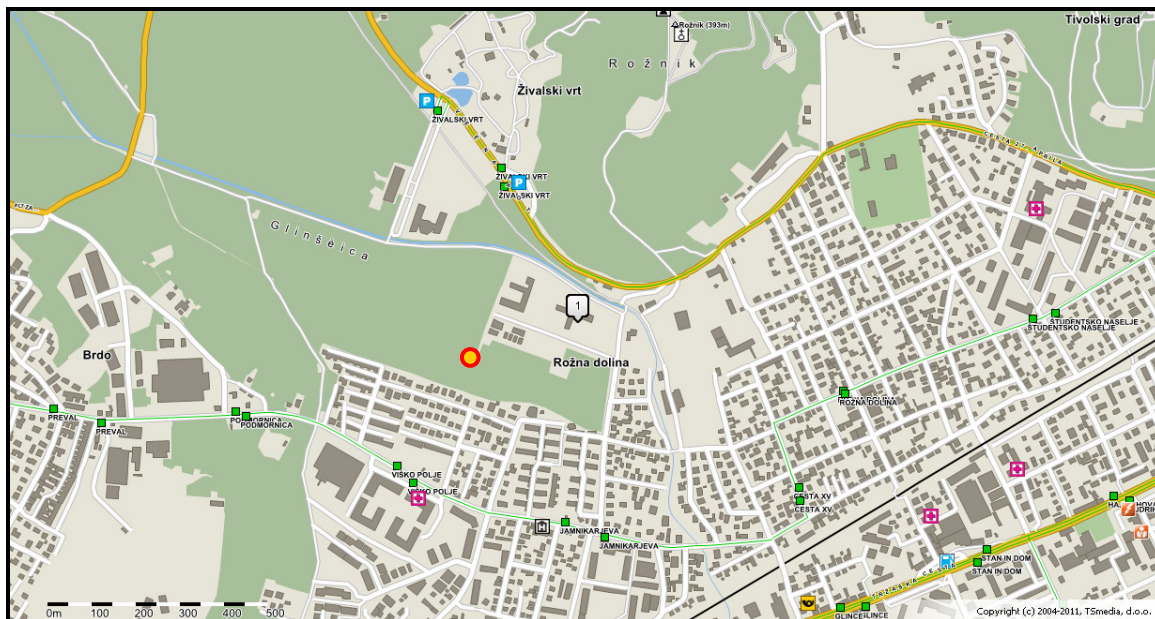
* Uredba o kakovosti zunanjega zraka sicer predpisuje koncentracije v $\mu\text{g}/\text{m}^3$, vendar bomo zaradi nizkih vrednosti in zaradi lažje primerjave z ostalimi kovinami podajali koncentracije v ng/m^3 .

3. MERILNO MESTO

Biotehniška fakulteta stoji v mirnem predelu Ljubljane, nasproti Ljubljanskega živalskega vrta tik pod vznožjem Rožnika. Stanovanjska naselja so oddaljena približno 400 metrov, zahodna ljubljanska obvoznica pa 1,5 kilometra. V bližnji okolici merilnega mesta ni drugih večjih virov. V tabeli 3 so predstavljene koordinate in nadmorska višina merilnega mesta Ljubljana Biotehniška fakulteta. Slike 3 do 4 prikazujejo merilno mesto.

Tabela 3: Nadmorska višina in koordinate merilnega mesta Ljubljana Biotehniška fakulteta

Gauss-Krugerjeve koordinate		Nadmorska višina
GKY	GKX	
459475	110616	296 m



Slika 3: Merilno mesto Ljubljana Biotehniška fakulteta: zemljevid

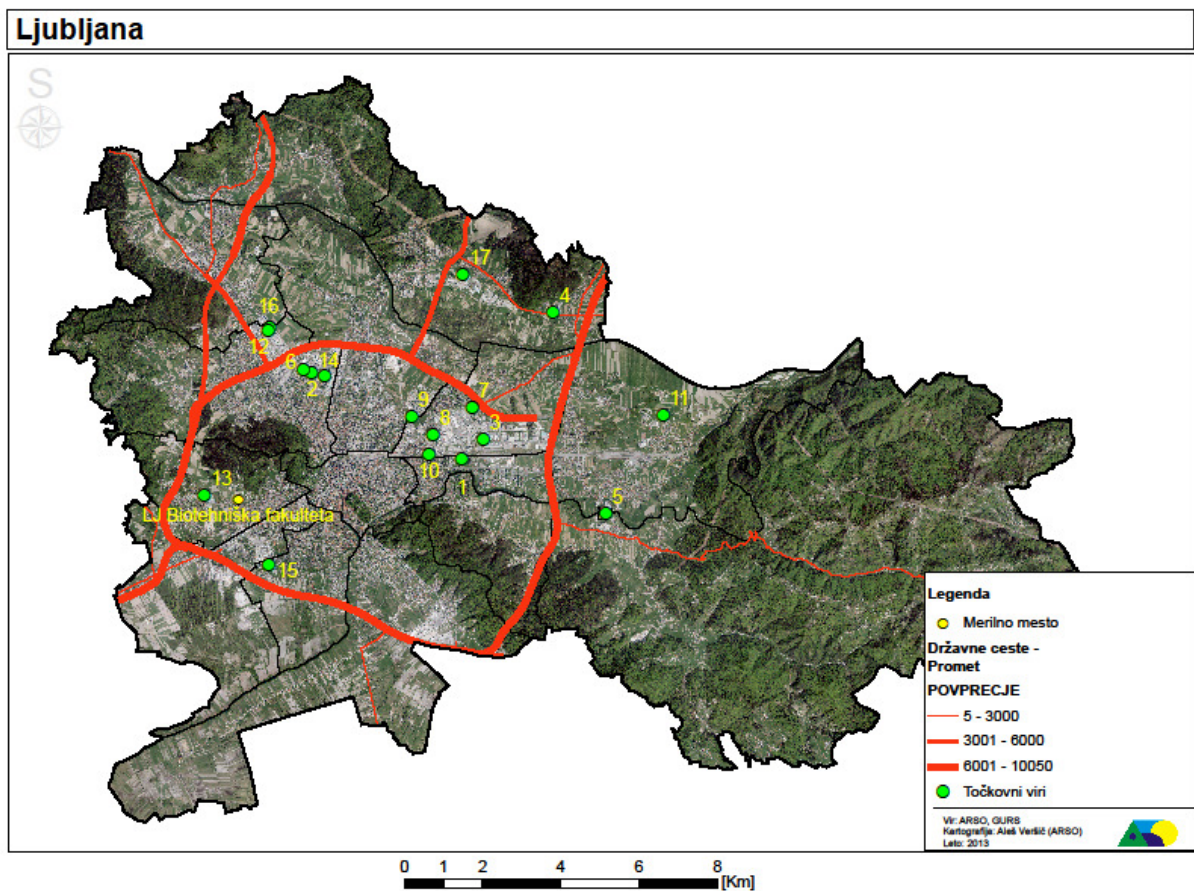


Slika 4: Merilno mesto Ljubljana Biotehniška fakulteta (foto: Dare Turk)

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. V tabeli 4 so zbrani industrijski viri v Mestni občini Ljubljana, ki poročajo, da letno izpustijo v zrak več kot 100 kg skupnega prahu. Slikovni prikaz teh virov na zemljevidu Mestne občine Ljubljana je skupaj z merilnim mestom in državnimi cestami prikazan na sliki 5 (industrijski viri so na zemljevidu označeni z zaporednimi številkami, ki se nahajajo v tabeli 4).

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.



Slika 5: Slikovni prikaz točkovnih virov in državnih cest na zemljevidu občine Ljubljana (vir: atlas okolja)

Tabela 4: Industrijski viri v občini Ljubljana

	Naziv	Ime onesnaževala	Letno (kg)
1	TE-TOL	celotni prah	44023
2	Litostroj Jeklo d.o.o.	celotni prah	4540
3	JULON d.d.	celotni prah	2531
4	BELINKA PERKEMIJA, d.o.o.	celotni prah	2068
5	PAPIRNICA VEVČE, d.o.o.	celotni prah	1753
6	LTH ULITKI d.o.o., Lokacija Ljubljana	celotni prah	1663
7	ŽITO d.d. Ljubljana – Centralno skladišče	celotni prah	1504
8	Jata - Emona, d.o.o. Mešalnica krmil	celotni prah	717
9	ŽALE JAVNO PODJETJE, d.o.o.	celotni prah	702
10	KEMIRA KTM d.o.o.	celotni prah	694
11	KOTO D.O.O. Ljubljana	celotni prah	617
12	KOLEKTOR MAGMA d.o.o.	celotni prah	399
13	PETROL ENERGETIKA d.o.o.	celotni prah	232
14	LEK d.d.	celotni prah	222
15	SINTER d.o.o.	celotni prah	175
16	MAGNETI LJUBLJANA d.d.	celotni prah	154
17	TAČ Tovarna asfalta, d.o.o.	celotni prah	102

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.

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 stehtamo 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.

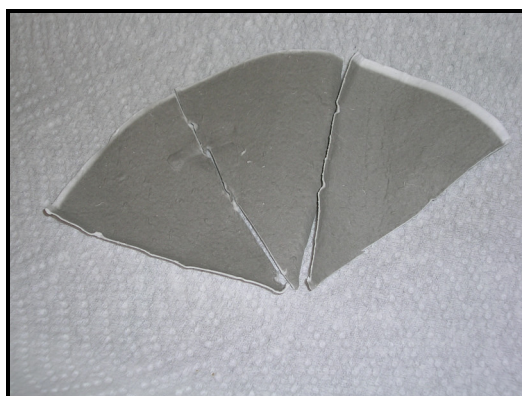
5.3. Kemijska analiza

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 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 6 je prikazan del razrezanega filtra z depozitom delcev PM₁₀.



Slika 6: 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 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 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: aceton (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 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 popravljene za izkoristek posameznega vzorca.

5.3.3. Ioni

Za analizo ionov se uporabi 1/8 kvarčnega filtra Ø 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 × 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 × 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 (MnO₂), kjer se ogljik oksidira v CO₂. Nastali CO₂ se meša z vodikom, v metanatorju (Ni katalizator) pa se reducira v CH₄, ki se končno detektira s FID detektorjem. Nato se inštrument preklopi v oksidativno atmosfero (He + 10% O₂), 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 CO₂ in CH₄ so enake kot v reduktivni atmosferi, ravno tako detekcija. Na koncu skozi inštrument potuje še kalibracijski plin (He + 5% CH₄), 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. Levoglukozan

Levoglukozan 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 posmeznimi 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 merilne 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 pogojev. 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 aromatične 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.

Levoglukoza 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 levoglukoza 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 toplim delu leta. Zato so koncentracije delcev PM_{10} na spodnjih slikah prikazane le za hladno obdobje, slika 7 prikazuje prve tri mesece v letu 2012, slika 8 pa zadnje tri mesece v tem letu. 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 Ljubljani pozimi še dodatno poslabšujejo emisije iz individualnih kurišč in prometa.

Kratek opis onesnaženosti zraka z delci PM₁₀ glede na vremenske razmere

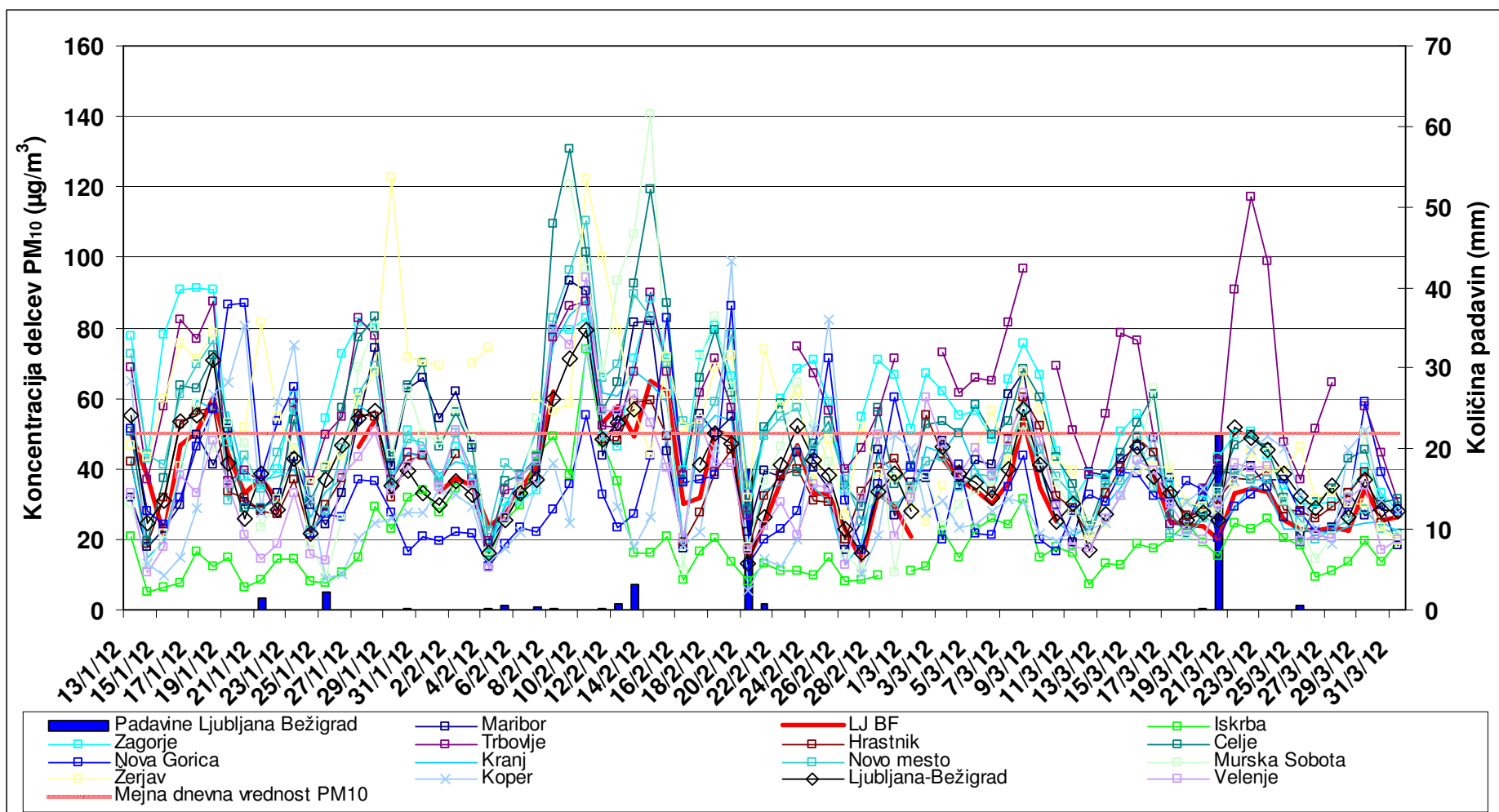
Višje koncentracije delcev PM₁₀ so bile izmerjene med 8. in 15. februarjem 2012 ter od 10. do 15. decembra 2012.

Januar 2012 je bil nekoliko toplejši od primerjalnega obdobja 1960-1990, sončnega obsevanja je bilo občutno več, padavin pa veliko manj od dolgoletnega povprečja. Močno je prevladoval vzhodni veter. Malo je bilo dni s snežno odejo. Prva polovica februarja je bila zelo mrzla, zadnji dnevi pa so bili rekordno topli za ta mesec. Padavin je bilo zelo malo, prav tako število dni s snežno odejo. Veliko več od povprečja pa je bilo sončnega obsevanja. Veliko je bilo močnega vzhodnega vetra. Marec je bil zelo topel in skoraj brez padavin. Tudi sončnega obsevanja je bilo več kot običajno. Prevladovali so severovzhodni vetrovi, ki niso bili tako močni kot februarja.

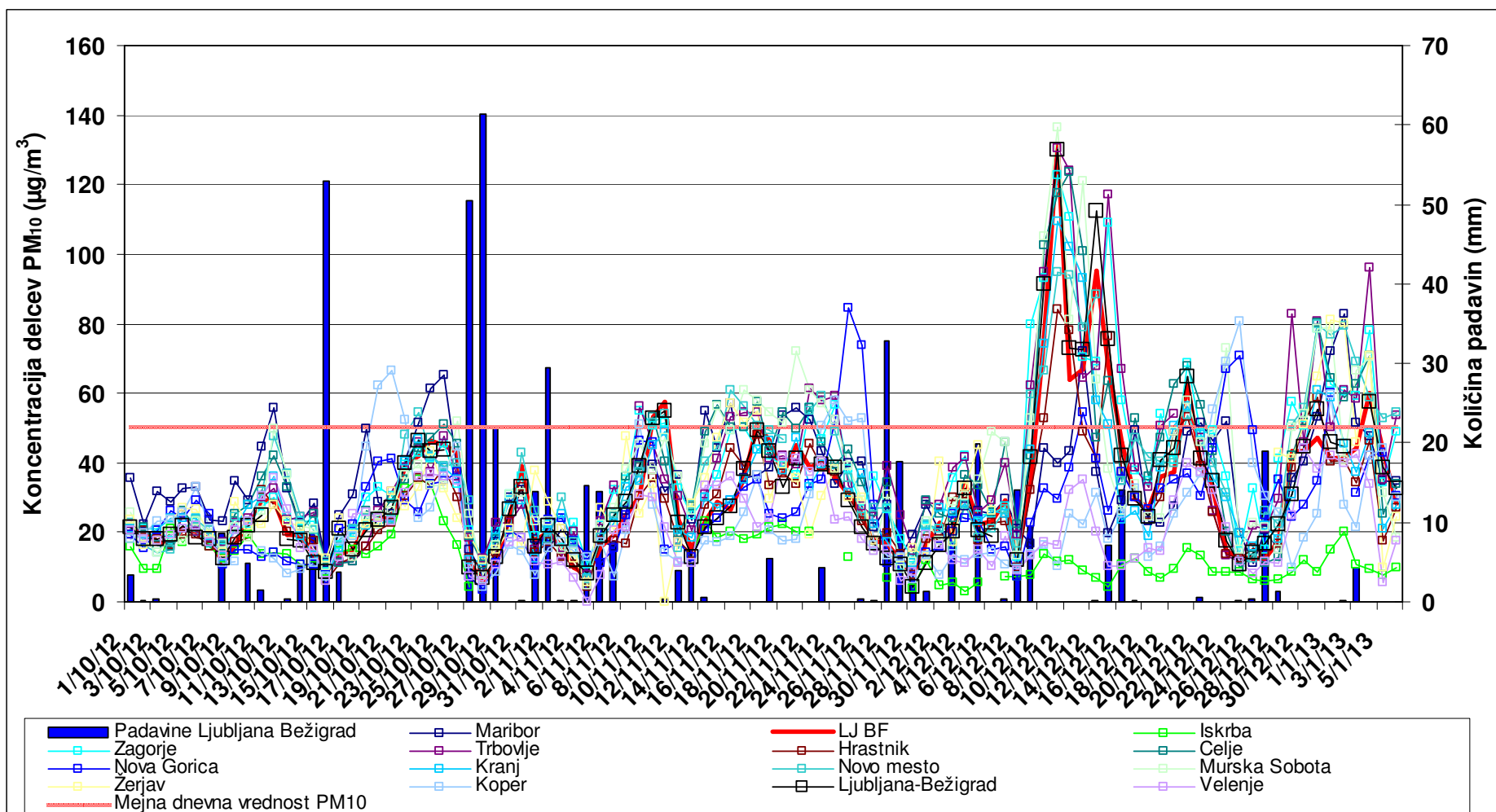
Oktober je bil toplejši od obdobja 1961-1990, le zadnji štiri dnevi so bili mrzli. Padla je dvakrat večja količina padavin kot normalno, trajanje sončnega obsevanja pa je blizu dolgoletnega povprečja. November je bil nadpovprečno topel in z nadpovprečno količino padavin. Sočnega obsevanja je bilo le okoli tri četrtine povprečja. Začetek decembra je bil povprečno topel, nato pa je pritisnil pravi zimski mraz. Ta situacija je trajala do sredine meseca, nato pa se je ogrelo in temperature so bile nad dolgoletnim povprečjem. Padavin je bil za petino več kot normalno, trajanje sončnega obsevanja pa je bilo v okviru normale.

Iz mesečnih opisov vremena lahko povzamemo, da je bilo vreme razen dveh obdobj ugodno za kakovost zraka. Malo je bilo dalj časa trajajočih obdobj stabilnega suhega vremena z nizko temperaturo. Med 8. in 15. februarjem je bilo zelo mrzlo vreme z dolgo časa trajajočo temperaturno inverzijo in vzhodnim vetrom nad inverzno plastjo. Ob takšnih pogojih se močno poveča emisija zaradi ogrevanja, skoraj vsa emisija pa ostane pod temperaturno inverzijo. Podobno mrzlo z meglo v nižinah in temperaturno inverzijo je bilo tudi med 10 in 15. decembrom, vzrok za nastanek visokih koncentracij pa enak kot v februarški epizodi.

Na spodnjih grafih so poleg koncentracij delcev PM₁₀ prikazane tudi padavine iz avtomatske meterološke postaje Ljubljana Bežigrad.



Slika 7: Povprečne dnevne koncentracije delcev PM₁₀ (µg/m³) in padavine v Ljubljani Bežigrad od 13.1.2012 do 31.1.2012



Slika 8: Povprečne dnevne koncentracije delcev PM₁₀ (µg/m³) in padavine v Ljubljani Bežigrad od 1.10.2012 do 6.1.2013

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 (13.1.2012 - 31.3. 2012 in 1.10.2012-6.1.2013; 162 dni)	33	21
Poletno obdobje (1.4.2012 -30.9.2012; 162 dni)	18	0
Celotno obdobje	25	21
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	2,0	5,6	2,4	2,4	0,35
Poletno obdobje	0,09	0,39	0,12	0,17	0,04
Celotno obdobje	1,0	3,0	1,3	1,3	0,19
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	0,69	0,36	6,8	10,3	101	0,94	27,2	17,2	427
Poletno obdobje	0,44	0,13	4,6	4,7	193	1,2	18,9	11,5	352
Celotno obdobje	0,56	0,25	5,7	7,5	147	1,1	23,1	14,3	389
Letna mejna vrednost	6	5	20	500	/	/	/	/	/

ng/m ³	Kobalt	Baker	Cink	Selen	Galij	Stroncij	Molibden	Antimon	Talij
Zimsko obdobje	0,18	15,5	44,6	0,45	0,12	1,2	2,3	1,6	0,02
Poletno obdobje	0,12	9,1	18,9	0,37	0,09	1,1	1,3	1,3	0,01
Celotno obdobje	0,15	12,3	31,7	0,41	0,10	1,2	1,8	1,5	0,03
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	4,4	2,0	0,45	3,0	0,32	0,27	0,19	0,07
Poletno obdobje	0,66	0,77	0,13	2,3	0,40	0,05	0,14	0,09
Celotno obdobje	2,5	1,4	0,29	2,6	0,36	0,16	0,17	0,08
Letna mejna vrednost	/	/	/	/	/	/	/	/

/ ... Letna mejna vrednost zakonsko ni določena

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

µg/m ³	EC	OC
Zimsko obdobje	3,0	9,6
Poletno obdobje	1,2	4,5
Celotno obdobje	2,1	7,0
Letna mejna vrednost	/	/

/ ... Letna mejna vrednost zakonsko ni določena

Tabela 12: Povprečne koncentracije levoglukoza v delcih PM₁₀

µg/m ³	levoglukozan
Zimsko obdobje	0,93
Poletno obdobje	0,07
Celotno obdobje	0,50
Letna mejna vrednost	/

/ ... Letna mejna vrednost zakonsko ni določena

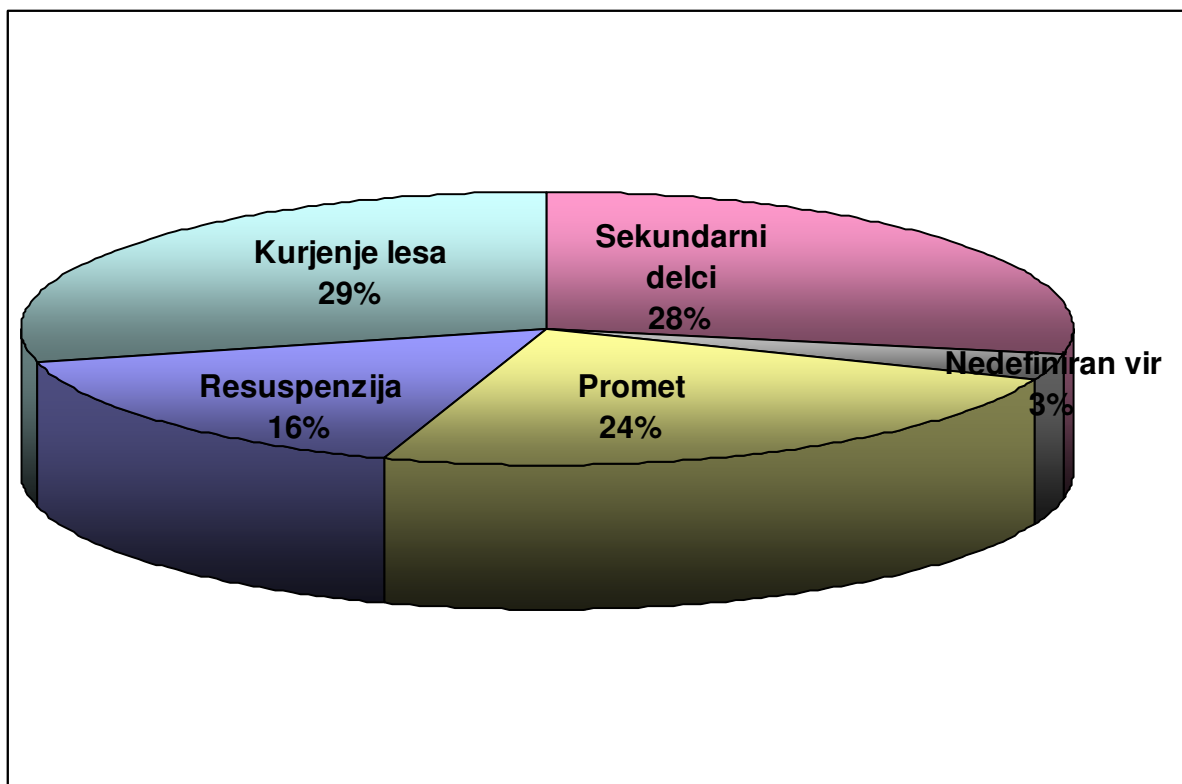
6.2. Viri emisij

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	Amonij, sulfat	Zima, jesen	Anorganski sekundarni delci (amonij: kmetijstvo, sulfat: kurjenje s premogom)	28 %
2	Cr, Ni, Mn, Mo	Celo leto	Nedefiniran vir	3 %
3	Cu, Ca, Sb, Fe, EC, Mg	Celo leto, delovnik	Promet	24 %
4	V, Na, Sr, Al, Mg, Ca	Poletje	Resuspenzija	16 %
5	PAH*, levoglukozan, nitrat, kalij	Zima	Kurjenje lesa	29 %

* ...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

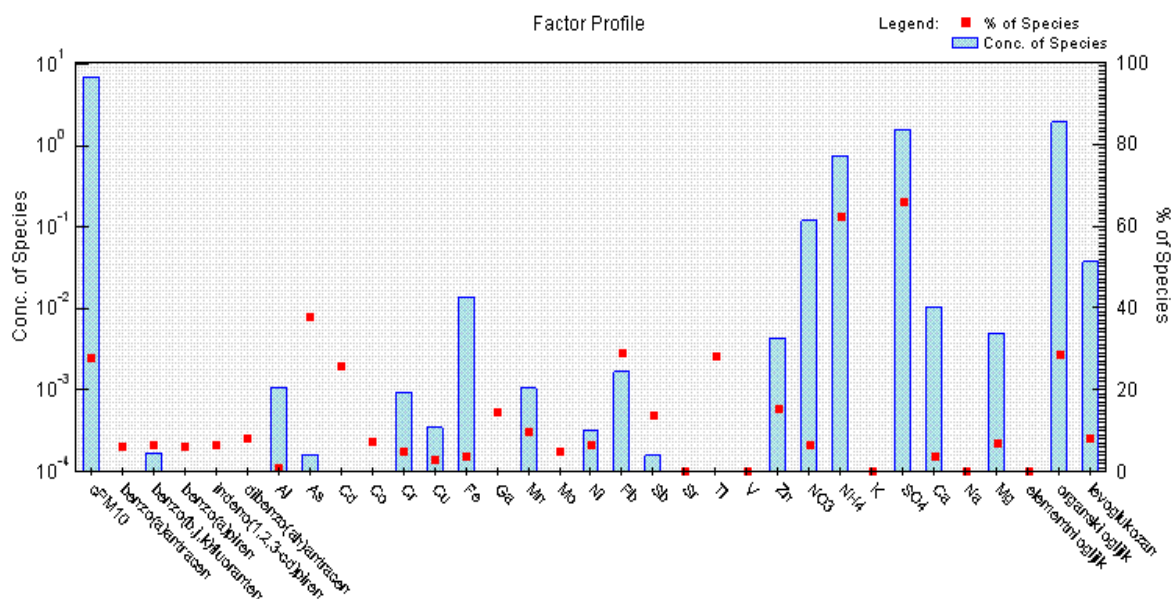


Slika 9: Viri delcev PM_{10} , določeni s statističnim modelom PMF

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

Iz tabele 13 in iz slike 9 je razvidno, da so na merilnem mestu Ljubljana Biotehniška fakulteta prisotni različni viri emisij delcev PM_{10} . Spodaj je posamezen vir emisij delcev PM_{10} bolj podrobno razložen in pri posameznih indikatorjih so v oklepaju napisane reference, po katerih smo jih povzeli.

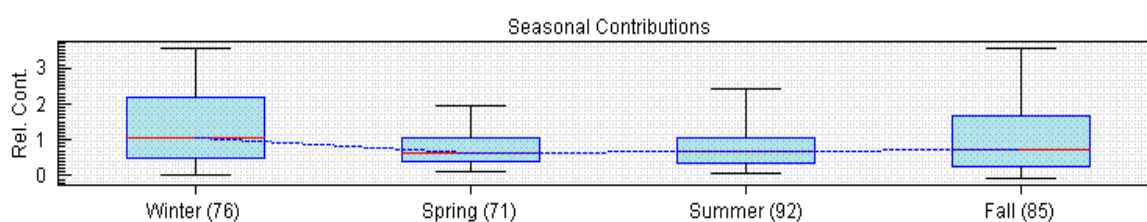
VIR 1 – sekundarni delci



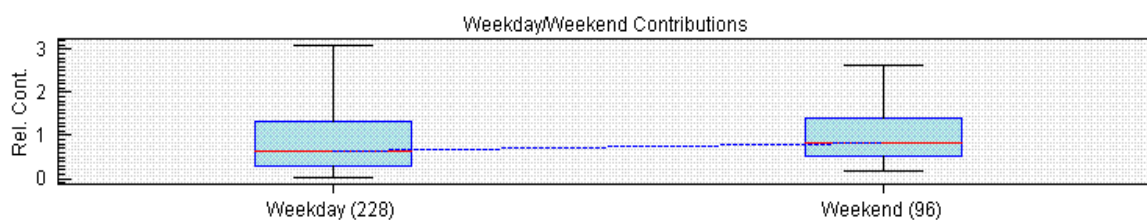
Slika 10: Porazdelitev parametrov v prvem viru emisij delcev PM₁₀ (sekundarni delci)

Iz slike 10 je razvidno da sta v prvem viru emisij delcev PM₁₀ (sekundarni delci) prevladujoča parametra amonij in sulfat, ki sta indikatorja za anorganske sekundarne delce (X os prikazuje parameter, leva stran Y osi pa odstotek zastopanosti (rdeč kvadrata) tega parametra v tem viru). 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, OC, Cd), ki so indikatorji za promet. Iz slike 11 je razvidno, da se v večini pojavlja v zimskem in jesenskem času, tedenska porazdelitev vira kaže da ni večje razlike med delavniki ter konci tedna (slika 12).

K onesnaženosti zunanjega zraka z delci PM₁₀ ta vir prispeva 28 % delcev PM₁₀.

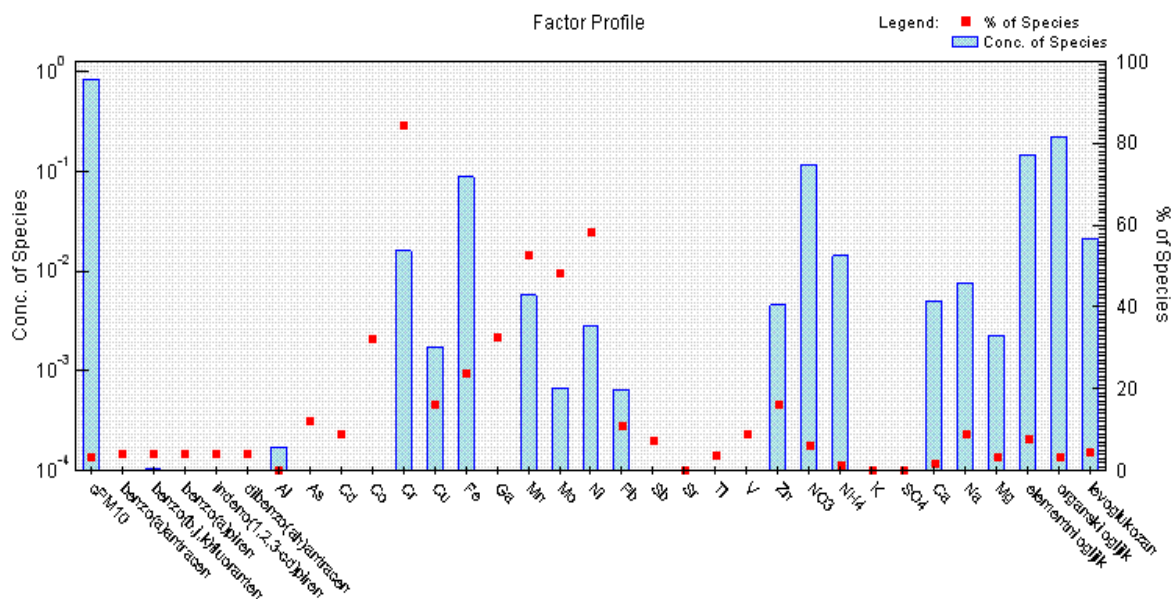


Slika 11: Sezonska porazdelitev prvega vira emisij delcev PM₁₀ (sekundarni delci)



Slika 12: Tedenska porazdelitev prvega vira emisij delcev PM₁₀ (sekundarni delci)

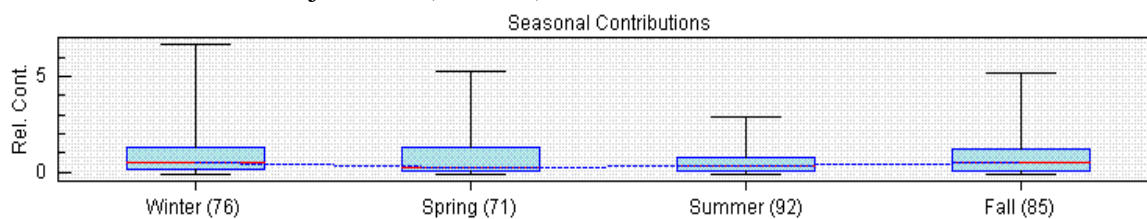
VIR 2 – nedefiniran vir



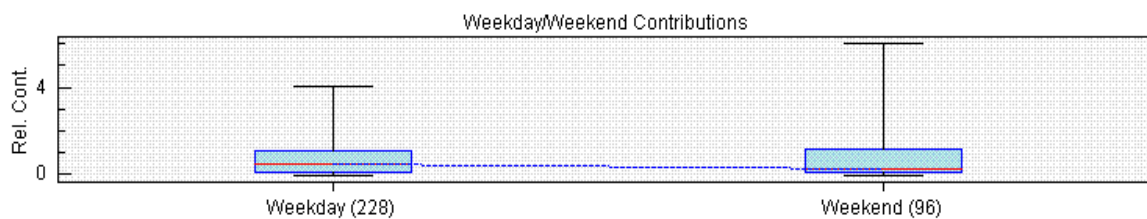
Slika 13: Porazdelitev parametrov v drugem viru emisij delcev PM_{10}

V drugem viru emisij delcev PM_{10} so prevladujoči parametri krom, nikelj, mangan in molibden, ki so lahko indikatorji za kakšno industrijo lahko pa izhajajo tudi iz prometa. Ker ta vir predstavlja le 3 % delcev PM_{10} , je njegova identifikacija dokaj nepomembna.

Vir ni sezonsko omejen in je prisoten v celotnem letu (slika 14). Zastopanost tega vira med tednom in koncem tedna je enaka (slika 15).

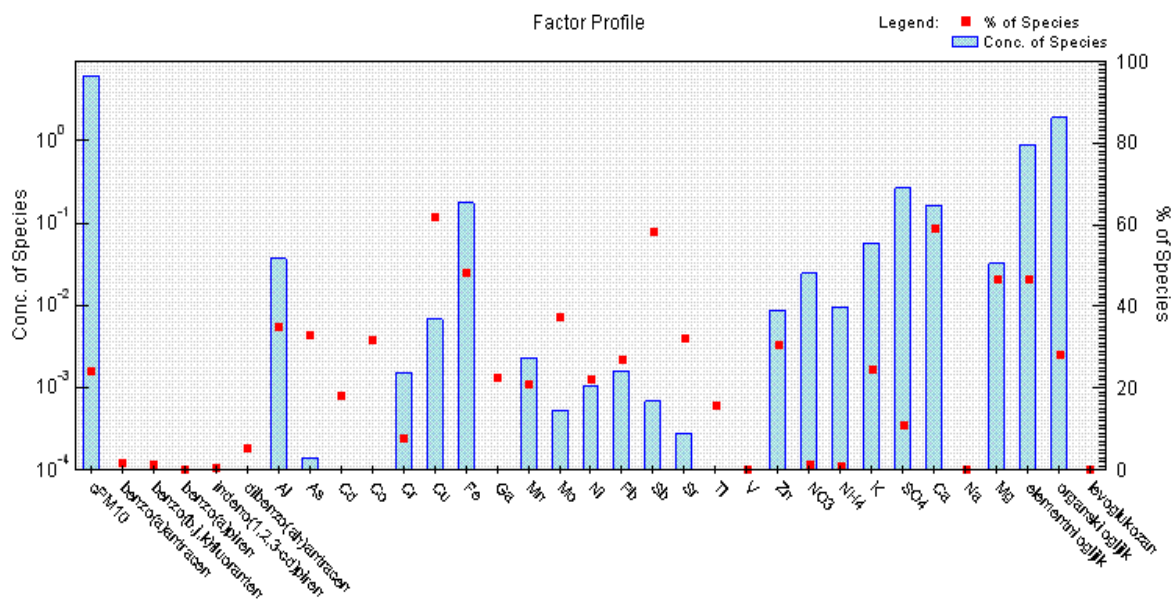


Slika 14: Sezonska porazdelitev drugega vira emisij delcev PM_{10}



Slika 15: Tedenska porazdelitev drugega vira emisij delcev PM_{10}

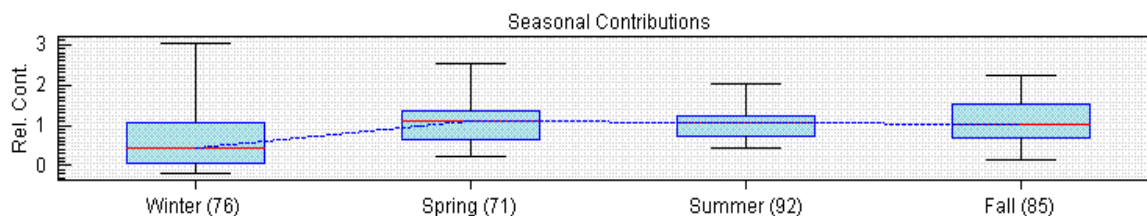
VIR 3 - promet



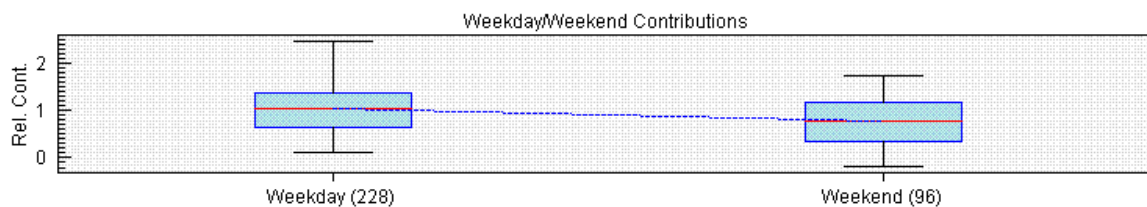
Slika 16: Porazdelitev parametrov v tretjem viru emisij delcev PM_{10} (promet)

Na sliki 16 je prikazana porazdelitev parametrov v tretjem 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), kalcij pa iz bencinskih motorjev (Ojanen et.al., 1998). Baker je indikator za motorno olje in obrabo pnevmatik (Chellam et.al., 2005). Antimon pa je indikator za obrabo zavor (Sternbeck et.al., 2002). Ta vir ni sezonsko omejen in je prisoten v celotnem letu in v večini je prisoten ob delovnikih.

K onesnaženosti zunanega zraka z delci PM_{10} ta vir prispeva 24 % delcev PM_{10} .

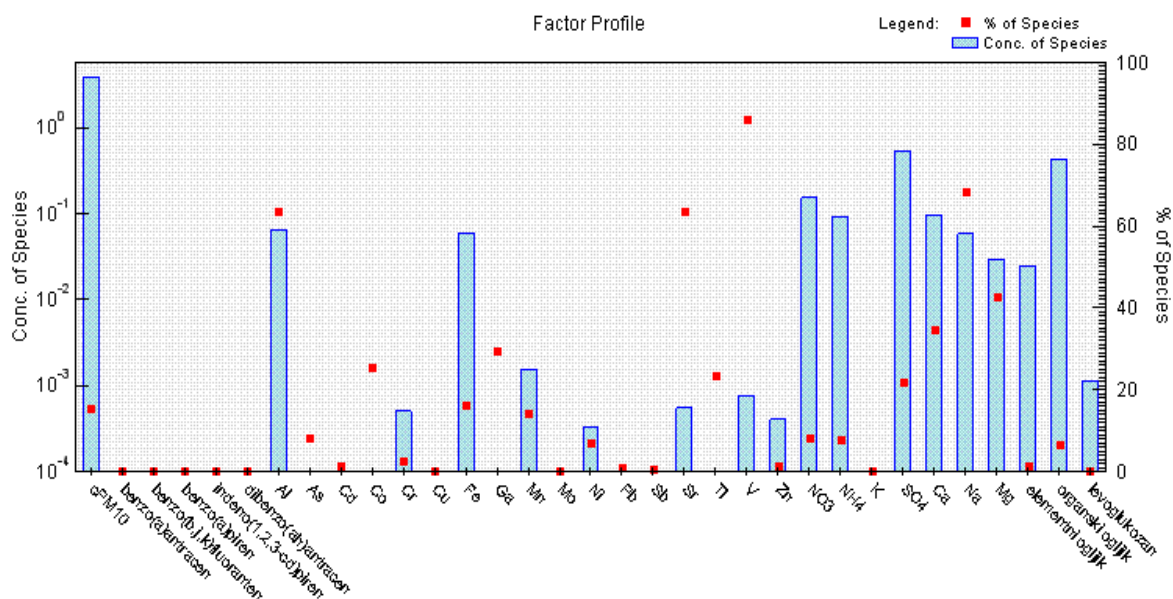


Slika 17: Sezonska porazdelitev tretjega vira emisij delcev PM_{10} (promet)



Slika 18: Tedenska porazdelitev tretjega vira emisij delcev PM_{10} (promet)

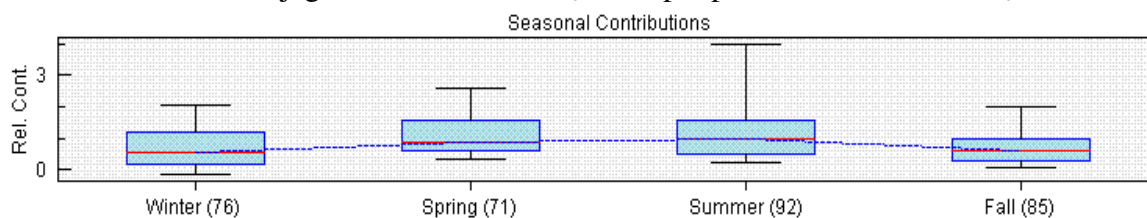
VIR 4 – resuspenzija



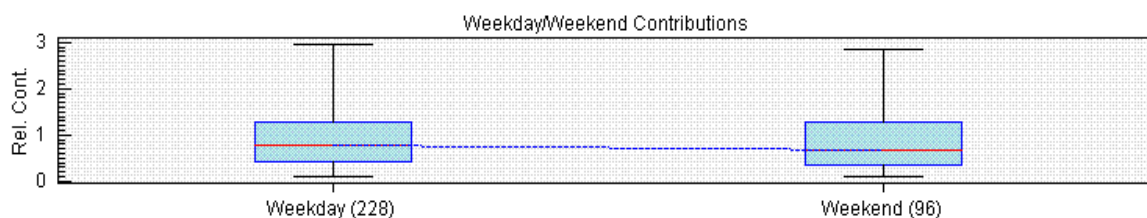
Slika 19: Porazdelitev parametrov v četrtem viru emisij delcev PM₁₀ (resuspenzija)

Iz slike 19 je razvidno da so v četrtem viru emisij delcev PM₁₀ (resuspenzija) prevladujoči parametri vanadij, natrij, stroncij, aluminij, magnezij in kalcij 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 20). Zastopanost tega vira med tednom in koncem tedna je enaka.

K onesnaženosti zunanjega zraka z delci PM₁₀ ta vir prispeva 16 % delcev PM₁₀

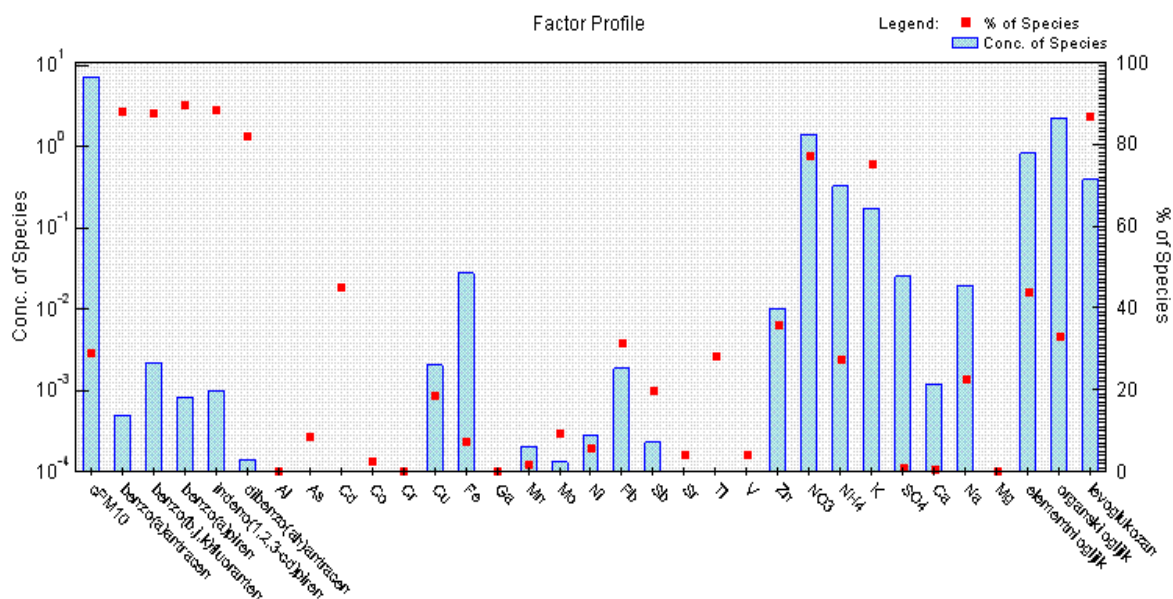


Slika 20: Sezonska porazdelitev četrtega vira emisij delcev PM₁₀ (resuspenzija)



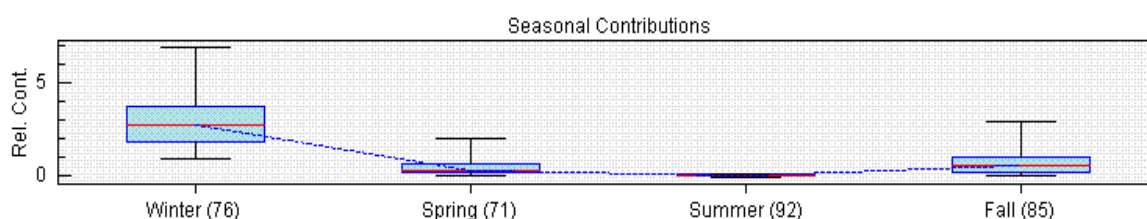
Slika 21: Tedenska porazdelitev četrtega vira emisij delcev PM₁₀ (resuspenzija)

VIR 5- kurjenje lesa

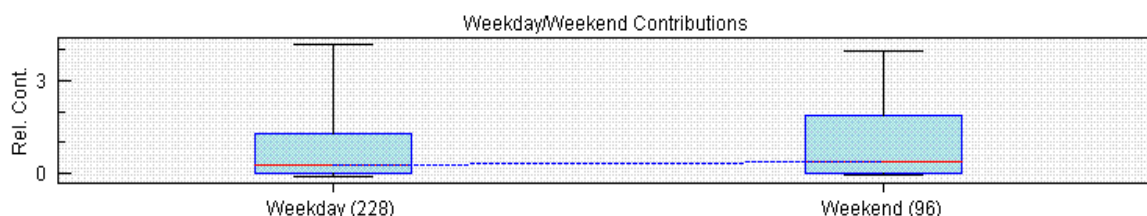


Slika 22: Porazdelitev parametrov v petem viru emisij delcev PM₁₀ (kurjenje lesa)

Na sliki 22 je prikazana porazdelitev parametrov v petem viru emisij delcev PM₁₀ (kurjenje lesa). Iz slike je razvidno, da so v petem viru emisij delcev PM₁₀ 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), levoglukozan, nitrat in kalij. Vsi ti parametri so značilni indikatorji za kurjenje lesa (biomasa, individualna kurišča na drva - Simoneit et al. 1999). Na sliki 23 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 petega vira na sliki 24 nakazuje na to, da prisotnost tega vira ni omejena na delavnik ali na konec tedna, ampak je v enaki meri prisoten čez cel teden. K onesnaženosti zunanjega zraka z delci PM₁₀ ta vir prispeva 29 % delcev PM₁₀.



Slika 23: Sezonska porazdelitev petega vira emisij delcev PM₁₀ (kurjenje lesa)



Slika 24: Tedenska porazdelitev petega vira emisij delcev PM₁₀ (kurjenje lesa)

7. ZAKLJUČEK

Cilj meritev delcev PM₁₀ z vzorčevalnikom z velikim volumskim pretokom Digitel je bil pridobiti informacije o kemijskih in fizikalnih lastnostih delcev na merilnem mestu Ljubljana Biotehniška fakulteta ter analizirati in določiti prispevke posameznih najpomembnejših virov emisij. Vzorčenje delcev PM₁₀ na tem merilnem mestu je bilo opravljeno od 13.1.2012 do 6.1.2013.

Povprečna koncentracija delcev PM₁₀ v poletnem obdobju merjenja je znašala 18 µg/m³, dnevna mejna vrednost 50 µg/m³ ni bila v tem obdobju nikoli presežena. V zimskem obdobju je povprečna koncentracija delcev PM₁₀ znašala 33 µg/m³, v 162 dneh je bila 21-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 Ljubljana Biotehniška fakulteta. V tabeli 14 so zbrani deleži posameznih virov.

Tabela 14: Viri emisij na merilnem mestu Ljubljana Biotehniška fakulteta

	Vir emisij	Časovni vzorec	Delež vira
1	Sekundarni delci	Zima, jesen	28 %
2	Nedefiniran vir	Celo leto	3 %
3	Promet	Celo leto, delovnik	24 %
4	Resuspenzija	Poletje	16 %
5	Kurjenje lesa	Zima	29 %

Iz tabele je razvidno, da so na območju Ljubljane štirje viri, ki dokaj enakomerno prispevajo pri nastanku delcev PM₁₀: kurjenje lesa, sekundarni delci, promet in resuspenzija. Kurjenje lesa je prisotno v hladnejših mesecih in ima izrazite vrhove pozimi in jeseni, poleti pa ta vir ni prisoten. Promet je prisoten skozi celo leto in v večini v času delavnikov. Sekundarni delci pa se pojavljajo pozimi in jeseni, resuspenzija pa skoraj izključno v toplejših mesecih.

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/head/products/pmf/pmf.html>