



AGENCIJA REPUBLIKE SLOVENIJE ZA OKOLJE

OPREDELITEV VIROV DELCEV PM₁₀ V MURSKI SOBOTI



Junij 2010



MINISTRSTVO ZA OKOLJE IN PROSTOR

REPUBLIKA SLOVENIJA

AGENCIJA REPUBLIKE SLOVENIJE ZA OKOLJE



OPREDELITEV VIROV DELCEV PM₁₀ V MURSKI SOBOTI

mag. Tanja Bolte
vodja Sektorja za kakovost zraka

dr. Silvo Žlebir
Generalni direktor

Junij 2010



Izdajatelj:

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

Nosilka:

mag.Tanja Bolte

Priprava poročila:

Tanja Koleča

Pri pripravi poročila so sodelovali:

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

Kartografija:

Primož Kogovšek

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

KAZALO

1. UVOD.....	5
2. ZAKONSKE OSNOVE	7
3. MERILNO MESTO	8
4. EMISIJE	12
5. EKSPERIMENTALNI DEL	13
5.1. Meritve	13
5.2. Tehtanje.....	13
5.3. Kemijska analiza.....	13
5.3.1. Težke kovine.....	14
5.3.2. PAH.....	14
5.3.3. Ioni	15
5.4. Statistični model PCA za določitev virov emisij	15
5.5. Meteorološke razmere v času vzorčenja	16
7. REZULTATI.....	19
7.1. Rezultati meritev v Rakičanu.....	19
7.2. Viri emisij v Rakičanu	21
7.2.1. Zimsko obdobje	21
7.2.2. Poletno obdobje	24
8. ZAKLJUČEK	27
9. REFERENCE	28

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 boleznih respiratornega in kardiovaskularnega sistema.

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

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

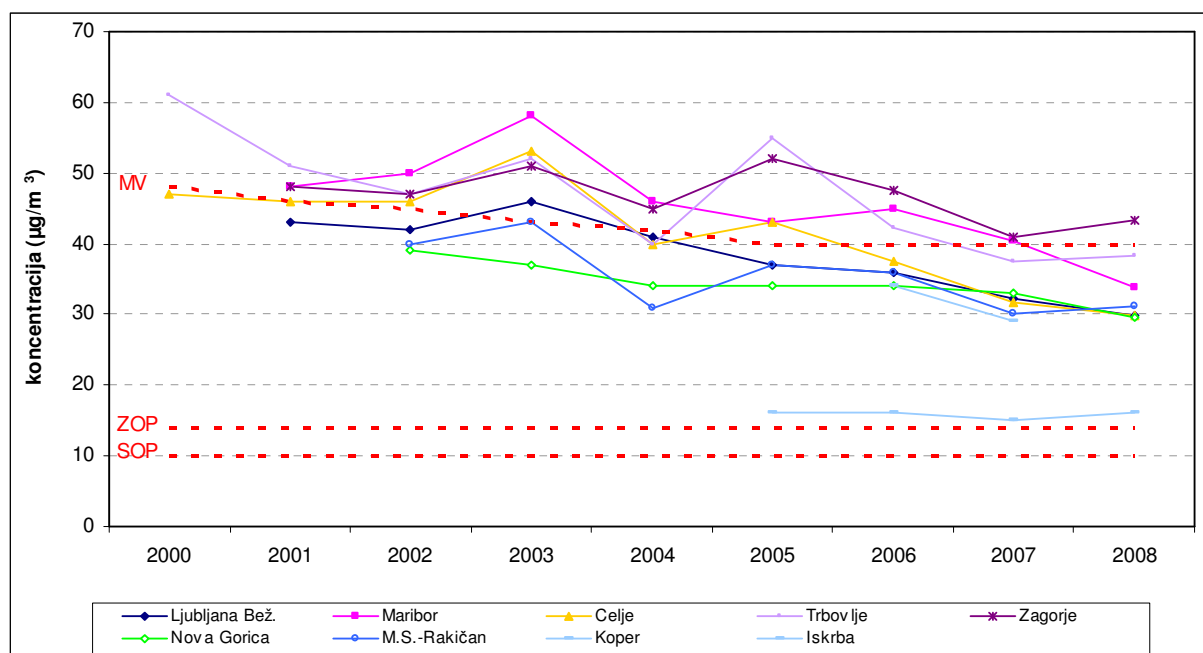
Uredba o žveplovem dioksidu, dušikovih oksidih, delcih in svincu v zunanjem zraku (Ur.l.RS, št.52/02) predpisuje dovoljene mejne vrednosti koncentracij delcev PM_{10} za zaščito zdravja - mejno dnevno vrednost in dovoljeno letno število prekoračitev le-te ter mejno letno vrednost. Letni pregled onesnaženosti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

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

Postaje	Leto**		Dan**	
	% pod	Cp	max	>MV
Ljubljana Bežigrad	98	30	110	37
Ljubljana Figovec	95	44	134	101
Maribor	98	34	125	54
Celje	98	30	125	37
Trbovlje	84	38	143	73
Zagorje	98	43	121	107
Murska S.-Rakičan	99	30	122	42
Nova Gorica	99	31	109	35
Koper	76	25	94	12
Iskrba	95	16	37	0
Mejne vrednosti		40		35

Legenda:

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



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

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

razdelimo glede na meteorološke pogoje na dve obdobji: poletno (1.4.-30.9.) in zimsko (1.10.-31.3.).

Tabela 2: Vzorčenje delcev PM₁₀ z merilnikom Digitel

RAKIČAN
4.2. - 16.4.2009
23.7. - 14.10.09

V Tabeli 2 so zapisana obdobja vzorčenja delcev PM₁₀ na merilnem mestu Rakičan. S pomočjo statističnega modela PCA (principle component analysis) smo na podlagi teh pridobljenih rezultatov okvirno določili prispevke posameznih virov emisij delcev PM₁₀ za posamezno obdobje za omenjeno merilno mesto.

2. ZAKONSKE OSNOVE

Osnova slovenske zakonodaje na področju kakovosti zunanje zraka (v nadaljevanju kakovost zraka) je Zakon o varstvu okolja (ZVO, Ur.l. RS 39/06-ZVO-1-UPB1, 49/06-ZMetD in 66/06-OdlUS, 112/06-OdlUS, 33/07-ZPNačrt, 57/08-ZFO-1A in 70/08).

V veljavi je sledeča zakonodaja s področja kakovosti zunanje zraka, ki je prevedena iz evropskih direktiv:

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

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

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,

* Ta direktiva še ni sprejeta v naš pravni red

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

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

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

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

▲ izmerjeno v delcih PM₁₀

* Uredba o žveplovm dioksidu, dušikovih oksidih, delcih in svincu v zunanem zraku 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 .

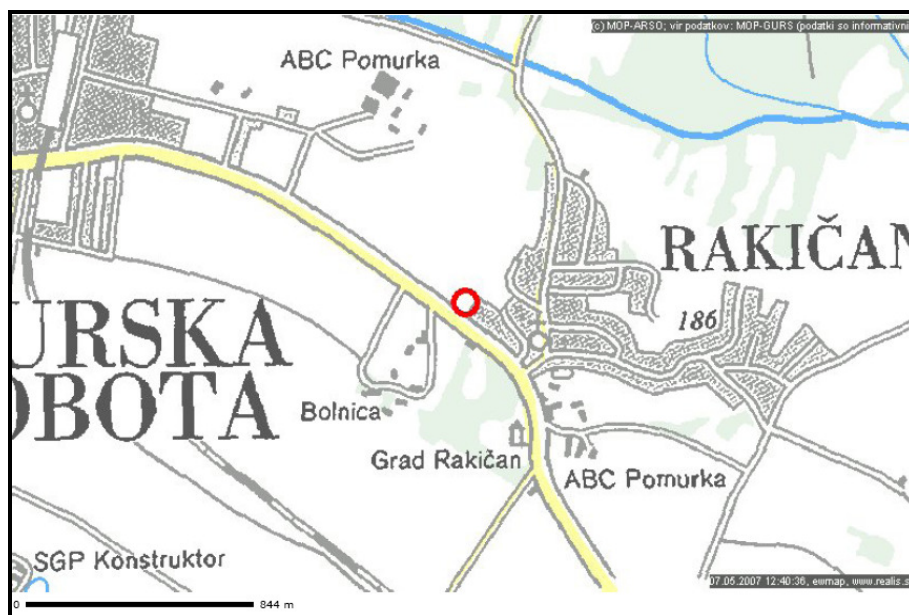
3. MERILNO MESTO

Slovenijo smo razdelili na dve aglomeraciji in štiri cone in merilno mesto Rakičan spada v *Cona SI*. Ta cona zajema severovzhodni del Slovenije, ki je raven ali gričevnat in ima celinsko podnebje. Območje *Cone SII* je pretežno kmetijsko, z naselji do nekaj tisoč prebivalcev, razen mesta Murska Sobota, ki ima okoli 15.000 prebivalcev.

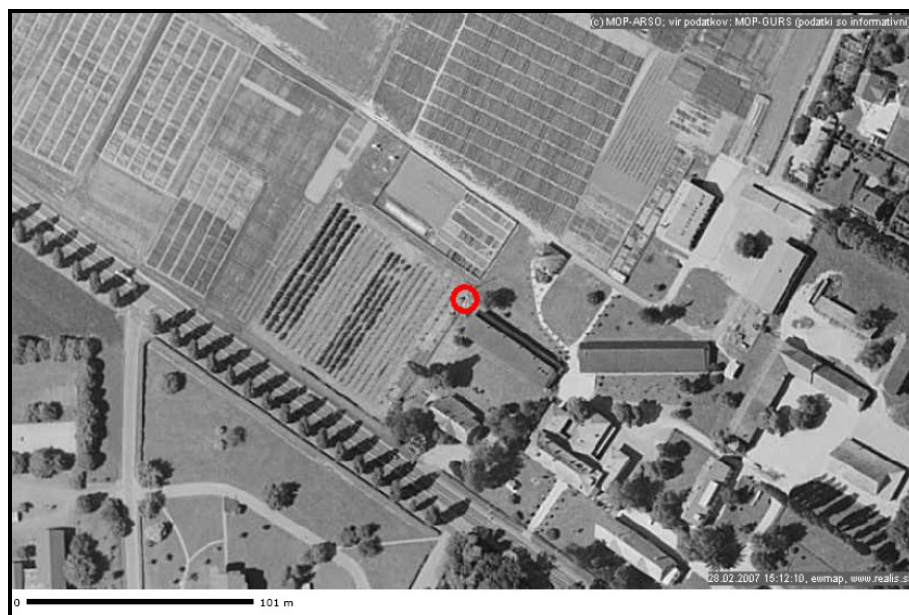
Obstoječe merilno mesto je locirano ob naselju Rakičan (1340 prebivalcev, srednja kmetijska šola, bolnišnica). V razdalji 70 m od merilnega mesta je regionalna cesta, s prometom 12.000 vozil dnevno. Približno 1,5 km južno poteka avtocesta med Mariborom in Lendavo. Družba za avtoceste Republike Slovenije ima na svoji internetni strani objavljeno, da je povprečni dnevni promet na odseku Vučja vas – Beltinci 9.867 vozil na dan (napoved za leto 2010). Merilno mesto uvrščamo v tip podeželskega/obmestnega ozadja. Na merilno mesto vplivajo emisije iz bližnje ceste in naselja, pa tudi obdelave kmetijskih površin in ob močnejšem vetru tudi resuspenzija prahu. To mesto je reprezentativno za del območja SII, ki je blizu ceste. Koncentracije na območjih, ki so bolj oddaljena od večjih krajev, kot so npr. Murska Sobota, Lendava, Gornja Radgona, in dlje od prometnih cest, so nižje.

V Tabeli 4 so predstavljene koordinate in nadmorska višina merilnega mesta Rakičan. Slike 1 do 4 prikazujejo merilno mesto, Slika 5 pa karto Murska Sobota Rakičan na kateri je označeno merilno mesto in okoliški onesnaževalci. Poleg karte so narisane tudi rože vetrov,

ki prikazujejo prevladujočo smer vetra v času meritev, posebej za zimsko in poletno obdobje meritev.



Slika 1: Merilno mesto Murska Sobota-Rakičan: zemljevid



Slika 2: Merilno mesto Murska Sobota-Rakičan: Pogled iz zraka

Tabela 4: Nadmorska višina in koordinate merilnega mesta Murska Sobota

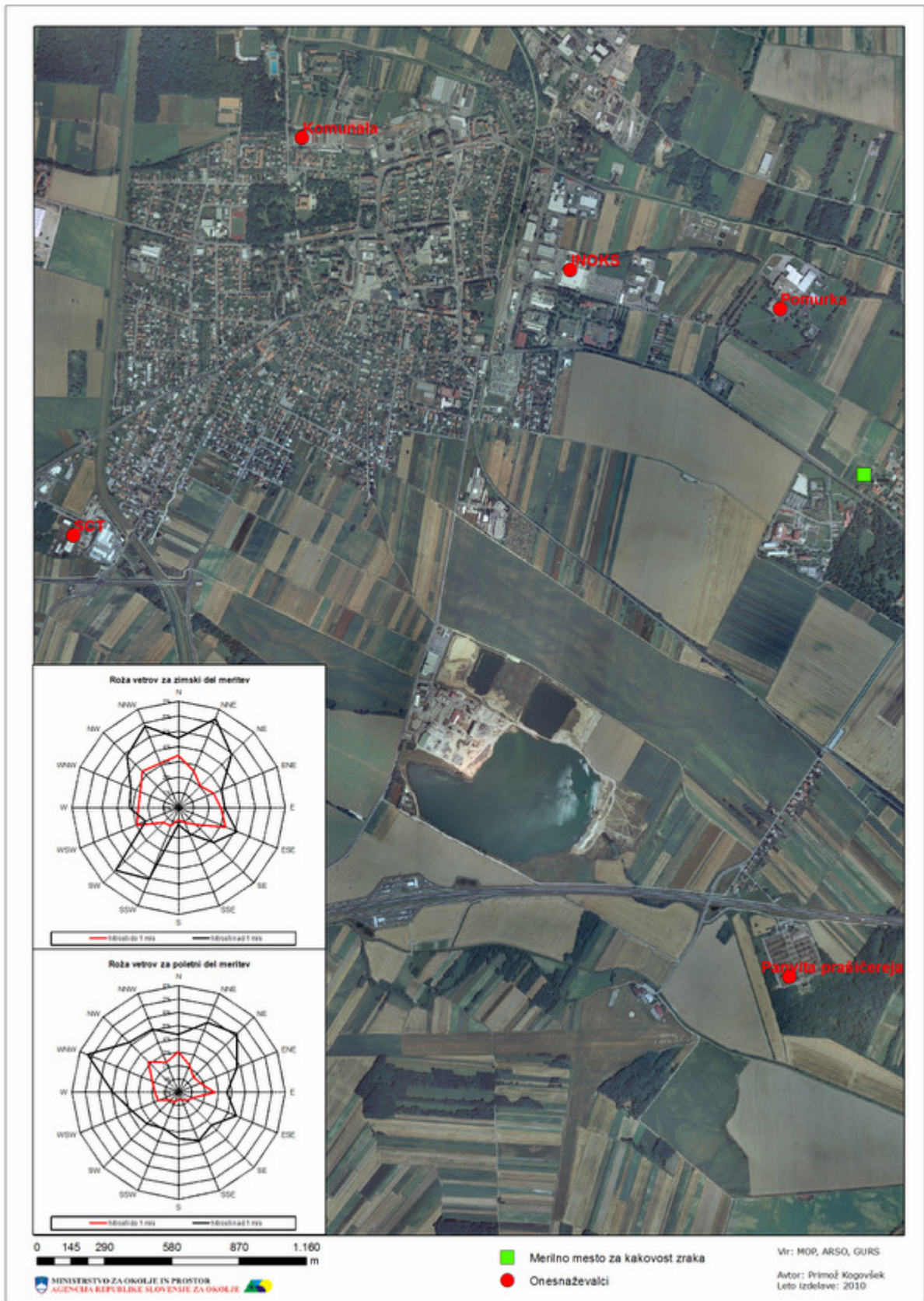
Gauss-Krugerjeve koordinate		Nadmorska višina
GKY	GKX	
591591	168196	186 m



Slika 3: Merilno mesto Murska Sobota-Rakičan: Pogled proti jugozahodu



Slika 4: Merilno mesto Murska Sobota-Rakičan: Pogled proti severu



Slika 5: Karta Murske Sobote -Rakičan in rože vetrov

4. EMISIJE

Na osnovi oddanih letnih poroči na Agenciji RS za okolje smo zbrali podatke o letnih količinah izpuščenih snovi v zrak iz industrijskih obratov. V občini Murska Sobota je pet podjetij, ki so oddala letna poročila o emisijah snovi v zrak za leto 2008. Ta podjetja so zavezana za izvedbo obratovalnega monitoringa emisij snovi v zrak iz nepremičnih virov onesnaževanja in za poročanje o emisiji snovi v zrak iz nepremičnih virov onesnaževanja v skladu z Uredbo o emisiji snovi v zrak iz nepremičnih virov onesnaževanja (Ur.l.RS, št. 31/07, 70/08 in 61/09) in Pravilnikom o prvih meritvah in obratovalnem monitoringu emisije snovi v zrak iz nepremičnih virov onesnaževanja ter o pogojih za njegovo izvajanje (Ur.l.RS, št. 105/08):

1. PANVITA, PRAŠIČEREJA D.O.O. Farma Jezera
2. INOKS D.O.O.
3. SAUBERMACHER & KOMUNALA D.O.O.
4. POMURKA MI, D.D.
5. SCT TKO D.O.O.

V Tabeli 5 so za posamezen industrijski obrat napisana onesnaževala in njihova letna količina izpuščena v zrak, ki je pridobljena preko letnih poročil za leto 2008.

Tabela 5: Emisije snovi v zrak iz industrijskih obratov za leto 2008

Naziv zavezanca	celotni prah (kg)	amonijak (kg)	metan (kg)	ogljikov dioksid (kg)
PANVITA, PRAŠIČEREJA D.O.O. Farma Jezera	-	25.294,70	19.969,50	-
INOKS D.O.O.	774,00	-	-	-
SAUBERMACHER & KOMUNALA D.O.O.	-	-	644.863,00	2.378.224,00
POMURKA MI, D.D.	-	-	-	1.996,00
SCT TKO D.O.O.	635,90	-	-	-

Podatki zajemajo samo zajete emisije, ki se odvajajo v okolje skozi definirane izpuste in se nanaša na izmerjene emisije.

Iz poročil o meritvah emisije snovi v zrak za leto 2008 je razvidno, da v občini Murska Sobota ni registriranih večjih industrijskih virov onesnaževanj z emisijo celotnega prahu.

5. EKSPERIMENTALNI DEL

5.1. Meritve

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

5.2. Tehtanje

Ročno gravimetrično metodo izvajamo v skladu s standardom SIST EN12341:2000 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 Sartorius tehtnico na 5 decimalk natančno. Pred samim tehtanjem preverimo tehtnico s kalibracijsko utežjo (0,2000 g). Nato stehamo kontrolne filtre, ki so ves čas v tem prostoru, izpostavljeni tem pogojem. S tem preverimo kontaminacijo v samem prostoru. Stehtane filtre spravimo v označene petrijevke in v posebne hladilne torbe, da je vpliv temperature in ostalih dejavnikov čim manjši. Po končanem vzorčenju filtre zopet kondicioniramo 48 ur pri teh pogojih. Iz razlike v masi pred in po vzorčenju ter iz pretoka zraka skozi filtre izračunamo koncentracijo PM₁₀ delcev.

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

5.3. Kemijska analiza

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

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

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

Analizirali smo dnevne vzorce delcev PM₁₀ na kvarčnem filtru Ø 150 mm. Za kontrolo čistosti samih filtrov smo redno analizirali laboratorijske slepe filtre, medtem ko se je čistost vzorčevalnika kontrolirala z redno analizo terenskih slepih filtrov. Na Sliki 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:acetone (1:1). Temperaturno kontroliran razklop v mikrovalovni pečici doseže najvišjo temperaturo 100°C, traja pa 30 minut. Ekstrakt je nato potrebno skoncentrirati v toku dušika na nekaj mL ter ga očistiti na SPE koloni, ki je polnjena s siliko (Si) kot trdno fazo. SPE kolono je potrebno pred uporabo kondicionirati, kar pomeni, da se spere z diklorometanom in heksanom. PAH se nato eluirajo iz SPE kolone z mešanico topil heksan:diklorometan (2:3), ostale snovi pa ostanejo na SPE koloni. Dobljen eluat skoncentriran na 1 mL, topilo pa v acetone. PAH se določajo v skladu s standardoma SIST EN 15549 in SIST ISO 12884. Analizna metoda še ni v obsegu akreditacije.

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

5.3.3. Ioni

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

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

5.4. Statistični model PCA za določitev virov emisij

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

Metoda glavnih osi je (PCA) transformacija koordinatnega sistema na osnovi statističnih količin. Transformacijo naredimo z namenom zavrteti stari koordinatni sistem tako, da je pri novo dobljenem sistemu večina relevantnih informacij zbrana le okrog manjšega števila novih koordinatnih osi. Osnovno izhodišče PCA je predpostavka, da so koordinate starega merskega prostora med seboj odvisne, to se pravi, da so med njimi določene korelacije. V našem primeru so koordinate kemijska sestava delcev, njihova odvisnost pa je povezana z viri delcev. Cilj metode PCA je poiskati tiste koordinate, ki nosijo največ informacij. Pri tem gre za izbor manjšega števila kombinacij starih koordinat. Celoten postopek je razdeljen na dva dela: najprej naredimo zasuk , nato pa izbor manjšega števila novih koordinat oz. faktorjev.

Pri obdelavi naših podatkov smo koncentracije vseh parametrov iz določenega obdobja vnesli v model PCA, ki nato po različnih virih emisij razvrsti elemente s številkami od nič do ena. Bolj kot se številka približuje enici, večja je zastopanost tega elementa v posameznem viru emisij. Model v vsakem viru izbere tiste elemente, ki imajo največje vrednosti in to so indikatorji za ta določen vir emisije. Vsak vir emisije ima specifične indikatorje oziroma tako

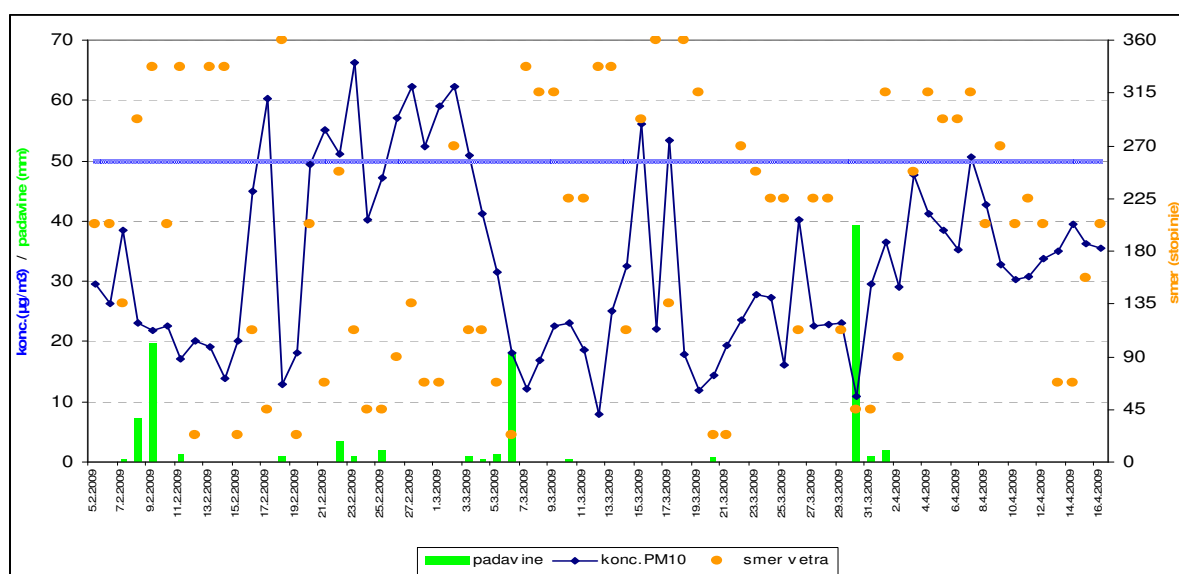
imenovane »tracerje«. Na koncu je potrebna še validacija modela - model izračuna dnevne koncentracije delcev, ki se jih nato primerja z izmerjenimi koncentracijami.

5.5. Meteorološke razmere v času vzorčenja

Povprečne mesečne temperature so bile v celotnem obdobju vzorčenja nad dolgoletnim povprečjem.

Vremenske razmere in koncentracije delcev PM₁₀ v Rakičanu v času od 5.2. do 16.4.2009

Tla so bila s snežno idejo prikrita štiri dni v celotnem zimskem obdobju meritev. Močnejše padavine, ki so bistveno znižale koncentracije delcev PM₁₀, so bile 8. in 9. februarja ter 6. in 30. marca (Graf 2).

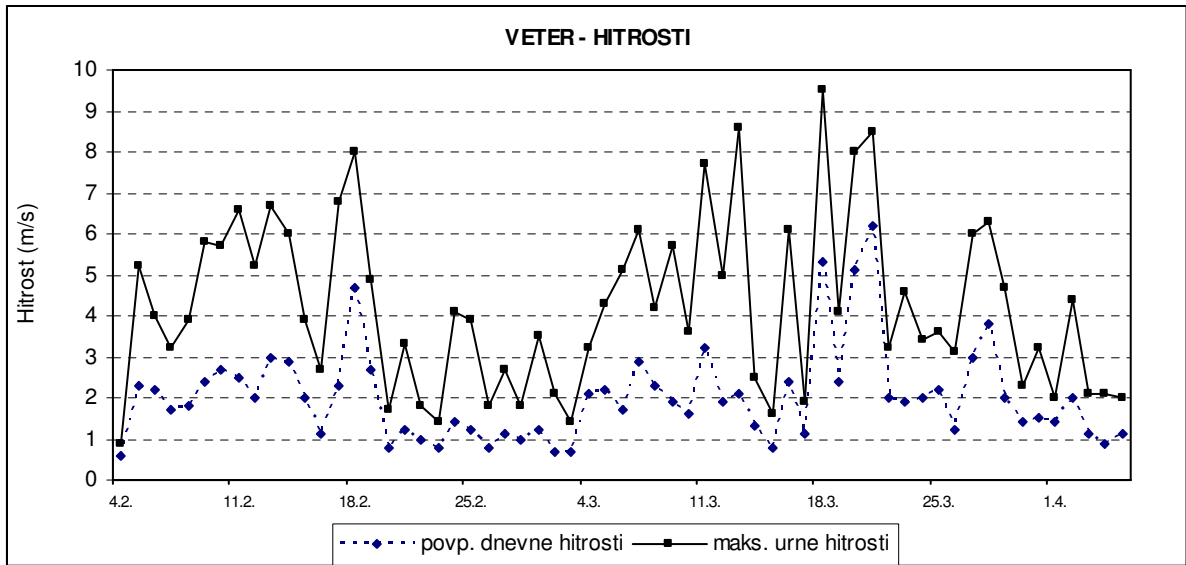


Graf 2: Primerjava koncentracij delcev PM₁₀ in količine padavin v zimskem obdobju

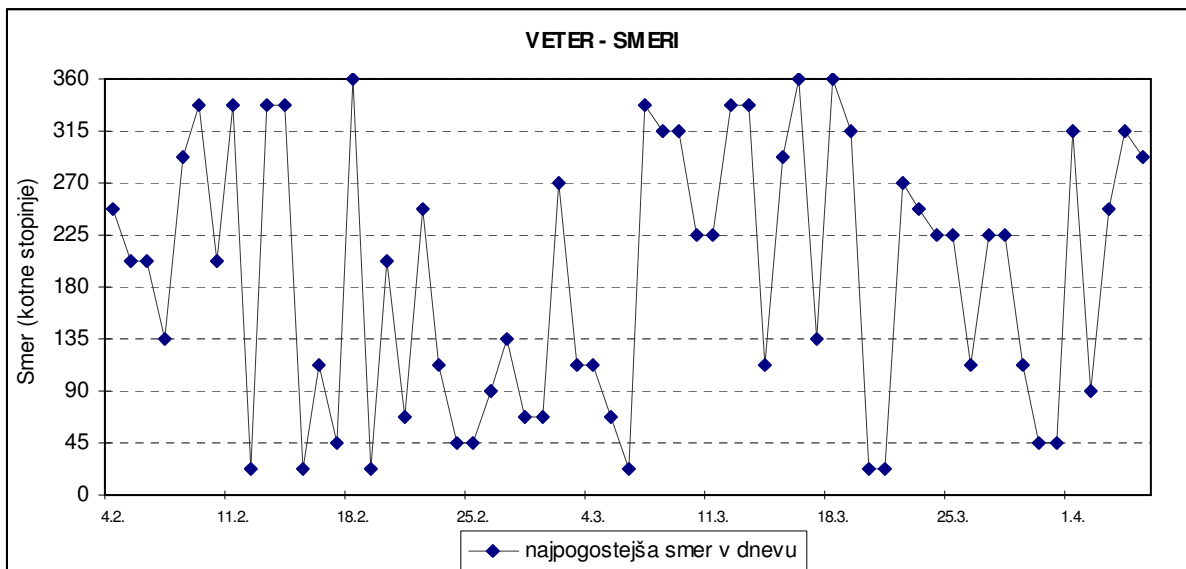
Najvišje koncentracije so se pojavljale v zimskem času med 16. februarjem in 4. marcem. V tem času so bili vetrovi šibki, prevladovala pa je vzhodna komponenta smeri (naselje Rakičan). Prehodni padec koncentracij 18. in 19. februarja je bil posledica močnejšega severnega vetra.

Povišane koncentracije so bile tudi 15. in 17. marca (16. marca je pihal močnejši severni veter) ter 3. in 7. aprila. V teh primerih je bil veter prav tako šibek, prevladujoče smeri pa so bile tako vzhodne (smer Rakičana) kot tudi zahodne (smer Murske Sobote).

Najnižje koncentracije so bile izmerjene pri jugozahodni in severo-severovzhodni smeri vetra. V teh smereh ni naselij, so pa polja. Graf 3 prikazuje hitrosti vetra, Graf 4 pa smeri vetra v zimskem obdobju.



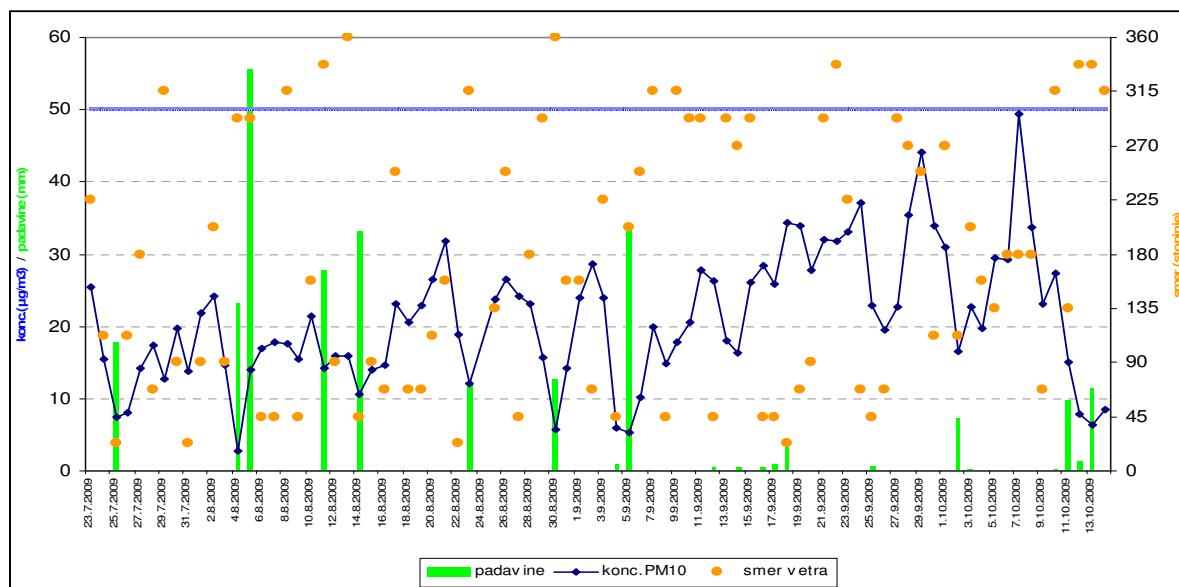
Graf 3: Hitrost vetra v Murski Soboti Rakičan v zimskem obdobju



Graf 4: Smer vetra v Murski Soboti Rakičan v zimskem obdobju

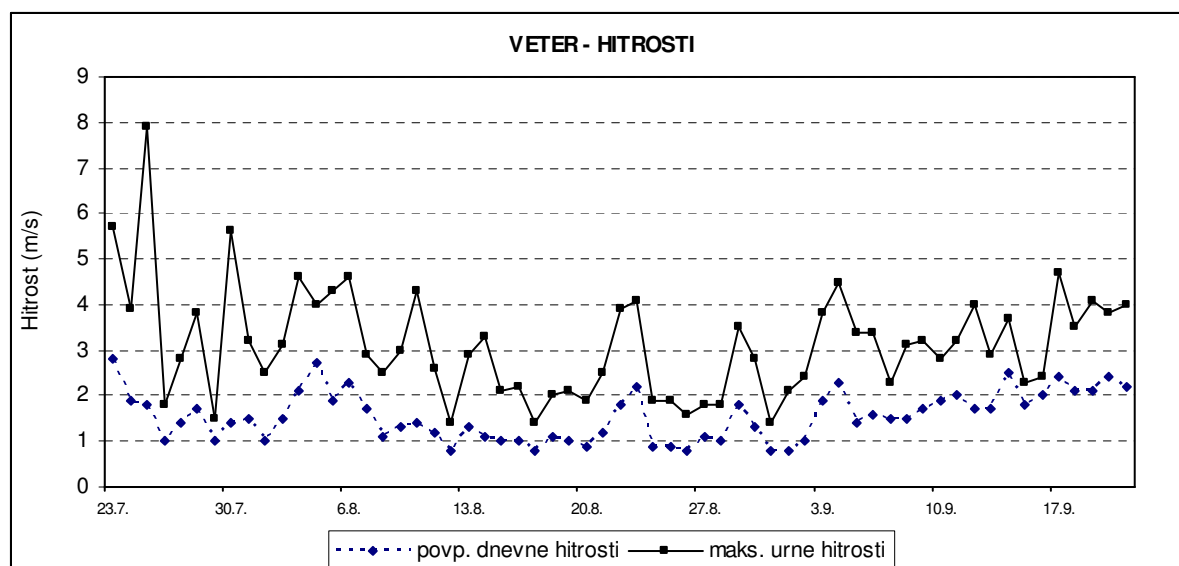
Vremenske razmere in koncentracije delcev PM₁₀ v Rakičanu v času od 23.7 do 14.10.2009

Močnejše padavine so zniževale koncentracije (Graf 5). Najdaljše obdobje skoraj brez padavin je trajalo od 6. septembra do 1. oktobra. Koncentracije so v tem času sicer naraščale, vendar so zaradi sorazmerno velikih hitrosti vetra ostale pod mejno vrednostjo.

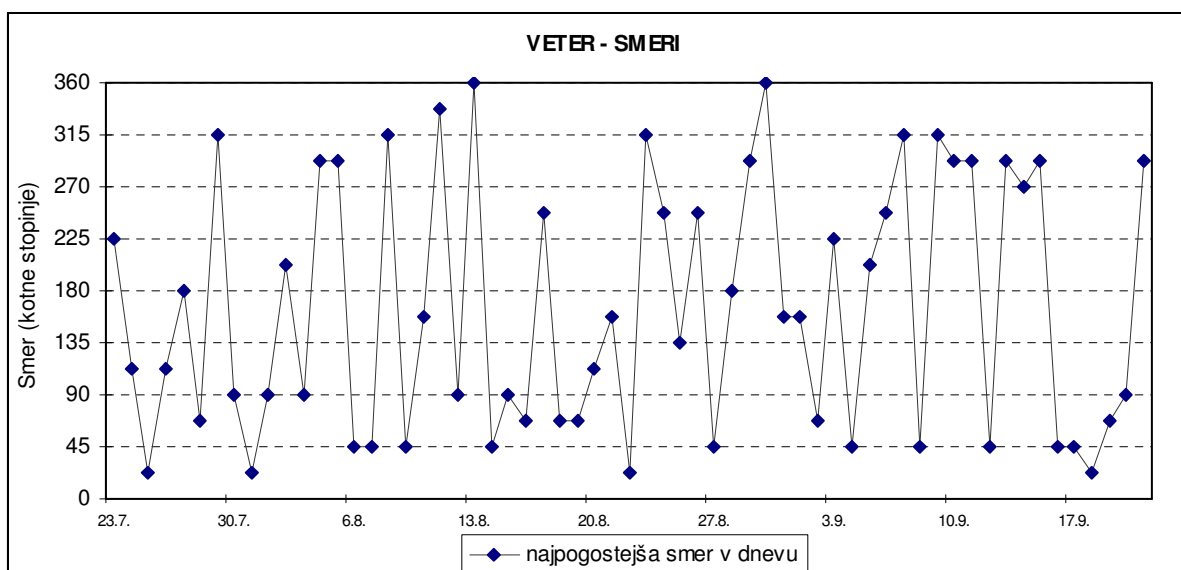


Graf 5: Primerjava koncentracij delcev PM₁₀ in količine padavin v poletnem obdobju

Višje koncentracije so se spet pojavljale pri prevladujoči vzhodni in zahodni smeri vetra, včasih pa tudi pri bolj južni smeri, kar lahko pomeni vpliv del na poljih. Graf 6 prikazuje hitrosti vetra, Graf 7 pa smeri vetra v poletnem obdobju.



Graf 6: Hitrost vetra v Murski Soboti Rakičan v poletnem obdobju



Graf 7: Smer vetra v Murski Soboti Rakičan v poletnem obdobju

7. REZULTATI

7.1. Rezultati meritev v Rakičanu

V Tabelah 7-10 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 (Direktiva 2008/50/ES Evropskega parlamenta in sveta z dne 21. maja 2008 o kakovosti zunanjega zraka in čistejšem zraku za Evropo (Ur.l.EU, L1/52/11, 2008)).

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

	delci PM ₁₀	
	Cp µg/m ³	> MV
Zimsko obdobje (5.2. - 31.3. 2009 in 1.10.-14.10.2009; 69 dni)	30	12
Poletno obdobje (1.4.-16.4.2009 in 23.7.-30.9.2009 ; 85 dni)	24	1
Skupaj (Zimsko + poletno obdobje)	27	13
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

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

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	1,3	3,8	1,7	2,3	0,27
Poletno obdobje	0,13	0,67	0,27	0,47	0,07
Skupaj	0,71	2,1	0,94	1,3	0,16
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	0,42	0,22	1,2	7,7	96	1,1	2,5	6,8	180
Poletno obdobje	0,50	0,23	< 1,1	6,5	165	0,93	2,3	7,2	257
Skupaj	0,47	0,23	< 1,1	7,1	134	1,0	2,4	6,3	222
Letna mejna vrednost	6	5	20	500	/	/	/	/	/

ng/m ³	Kobalt	Baker	Cink	Selen	Galij	Stroncij	Molibden	Antimon	Talij
Zimsko obdobje	0,06	4,0	23	0,49	0,04	0,70	0,44	0,57	0,02
Poletno obdobje	0,09	5,0	22	0,67	0,07	0,95	0,45	0,56	0,02
Skupaj	0,08	4,5	23	0,59	0,06	0,83	0,44	0,57	0,02
Letna mejna vrednost	/	/	/	/	/	/	/	/	/

/ Ciljna letna vrednost zakonsko ni določena

Tabela 10: Povprečne koncentracije ionov v delcih PM₁₀

µg/m ³	Nitrat	Amonij	Kalij	Sulfat	Kalcij	Klorid	Natrij	Magnezij
Zimsko obdobje	3,5	1,7	0,28	3,8	0,19	0,22	0,16	0,05
Poletno obdobje	0,90	1,5	0,23	2,4	0,24	0,04	0,09	0,05
Skupaj	2,1	1,6	0,26	3,2	0,22	0,12	0,12	0,05
Letna mejna vrednost	/	/	/	/	/	/	/	/

/ Letna mejna vrednost zakonsko ni določena

Kot je bilo pričakovati so koncentracije večine parametrov bistveno nižje v poletnem obdobju.

7.2. Viri emisij v Rakičanu

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

7.2.1. Zimsko obdobje

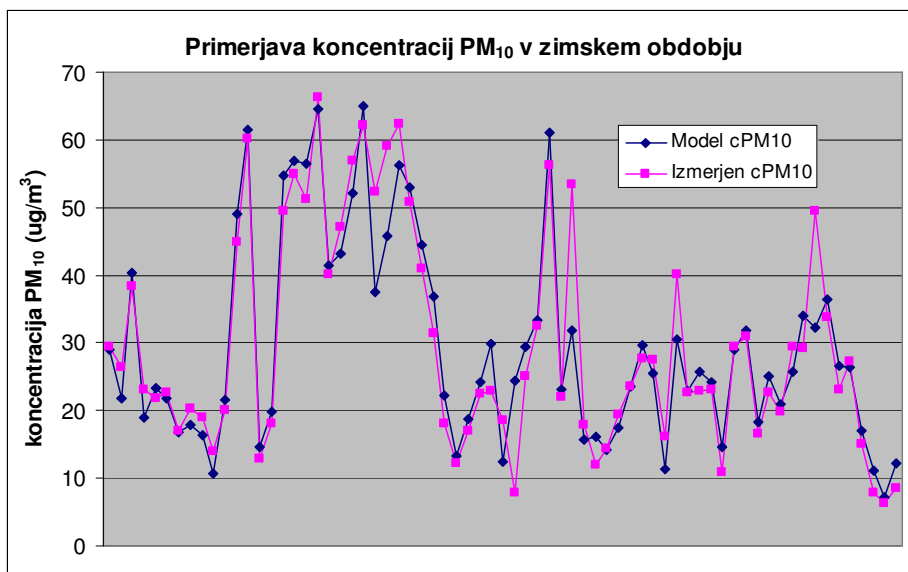
V Tabeli 11 je prikazana porazdelitev virov emisij delcev PM₁₀ v zimskem obdobju, ki smo jih dobili s pomočjo statističnega modela.

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

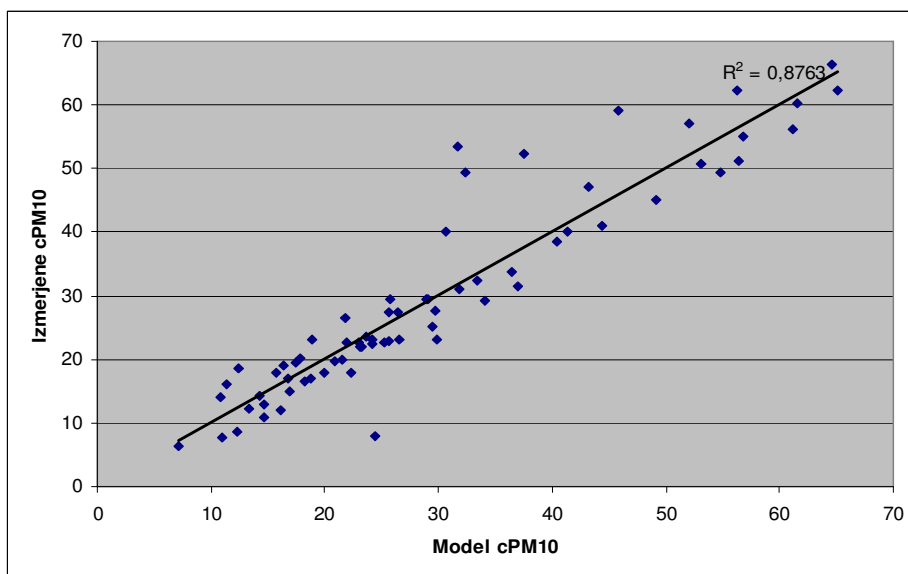
ZIMSKO OBDOBJE	Vir 1		Vir 2		Vir 3		Vir 4		Vir 5	
VIR EMISIJ	Mešani vir (promet + kurjenje lesa)		Resuspenzija		Mešani vir (sekundarni delci + premog)		Promet		Soljenje cest	
	PAH 2*	0,98	Aluminij	0,92	Galij	0,86	Mangan	0,71	Natrij	0,87
	PAH 3*	0,98	Železo	0,90	Sulfat	0,84	Antimon	0,68	Vanadij	0,62
	PAH 4*	0,97	Kalcij	0,90	Svinec	0,84	Molibden	0,65	Klorid	0,54
	PAH 5*	0,97	Kobalt	0,83	Arzen	0,83	Baker	0,61		
	PAH 1*	0,97	Stroncij	0,75	Selen	0,64	Nitrat	0,58		
	Klorid	0,73	Baker	0,71	Amonij	0,64	Krom	0,55		
	Kalij	0,69	Magnezij	0,68	Cink	0,62	Amonij	0,54		
	Kadmij	0,59	Molibden	0,57			Selen	0,53		
DELEŽ VIRA	24%		20%		18%		15%		7%	

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

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

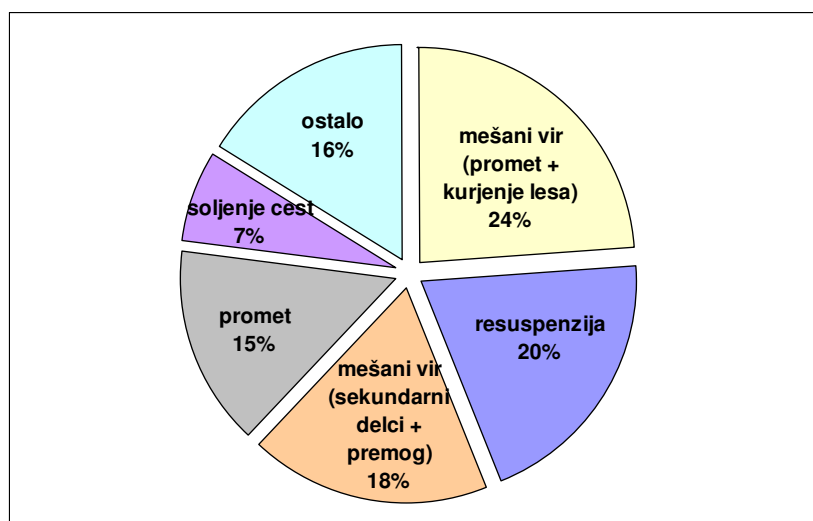


Graf 8: Primerjava izmerjenih koncentracij PM₁₀ z izračunanimi s statističnim modelom PCA v zimskem obdobju



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

Slika 7 prikazuje porazdelitev virov, ki smo jih določili s statističnim modelom PCA v zimskem obdobju.



Slika 7: Viri določeni s statističnim modelom PCA v zimskem obdobju

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

Največji delež z 24 % ($\sim 7,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) emisij delcev PM_{10} v zimskem obdobju pripada prometu in kurjenju lesa. Policiklični aromatski ogljikovodiki PAH so indikator za promet in kurjenje lesa (biomasa, individualna kurišča na drva). V Avstriji so s študijo dokazali, da naj bilo razmerje za emisije PAH: 20 % prometa in 80 % kurjenje lesa. Poleg PAH je statističen model pri tem viru izpostavil še kadmij, ki je tipičen indikator za promet (Sternbeck et al., 2002), kalij je indikator za kurjenje lesa (Morawska and Zang 2001).

Naslednji vir z 20 % ($\sim 6,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$) predstavlja resuspenzija. Resuspenzija je prah na cestah, ki se ponovno dviguje in je v večji meri posledica prometa, na tej lokaciji pa je prisotna tudi resuspenzija delcev s kmetijskih zemljišč, ki jih je v okolici merilnega mesta zelo veliko. Značilni indikatorji so aluminij, kalcij, železo in stroncij (Morawska and Zang 2001). Tako velik delež resuspenzije je bolj značilen za poletno obdobje saj resuspenzija delcev narašča glede na število zaporednih dni brez padavin, v dnevih s padavinami pa je praktično zanemarljiva. Prav tako jo je manj v zimskih mesecih, ko so tla pomrznjena. Ker pa je bilo v obdobju merjenja zelo malo padavin, tla niso bila prikrita s snežno odejo in tudi trajanje sončnega obsevanja in temperature so bile nad dolgoletnim povprečjem, je bilo za pričakovati da bo delež resuspenzije večji.

18 % ($\sim 5,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) delcev PM_{10} je mešanica dveh virov in sicer sekundarnih delcev in uporabi premoga. Sekundarni delci so delci, ki jih prinese od drugod in nimajo lokalnega vira, indikatorja sta sulfat in amonij. Galij, arzen in selen so indikatorji za kurjenje premoga (Morawska and Zang 2001).

Četrty vir z 15 % ($\sim 4,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) v celoti pripada prometu. Indikatorji za promet so mangan, antimon, krom, molibden in baker (Allen et al., 2001, Harrison et al., 2003).

Zadnji vir z 7 % ($\sim 2,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) je prispevek soljenja cest (natrij in klorid).

16 % ($\sim 4,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) je neopredeljenih .

Poleg odstotkov vira smo v oklepaju navedli koncentracijo delcev PM_{10} , ki jo prinese posamezen vir, preračunano glede na povprečno koncentracijo delcev PM_{10} v zimskem obdobju. Glede na ocenjene vire delcev PM_{10} bi bilo smiselno ukrepe za zmanjšanje delcev usmeriti na področje prometa in individualnih kurišč (uporaba drugih virov energije – kurilno olje, zemeljski plin,...). S tem bi lahko bistveno prispevali k zmanjšanju koncentracije delcev PM_{10} , kajti do preseganj prihaja večinoma v zimskem obdobju.

7.2.2. Poletno obdobje

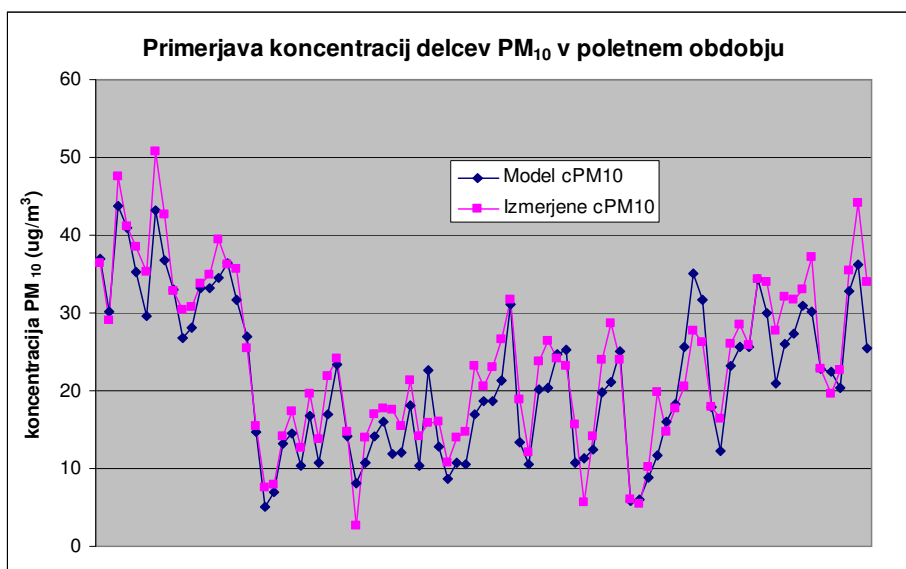
V Tabeli 12 je prikazana porazdelitev virov emisij delcev PM_{10} v poletnem obdobju.

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

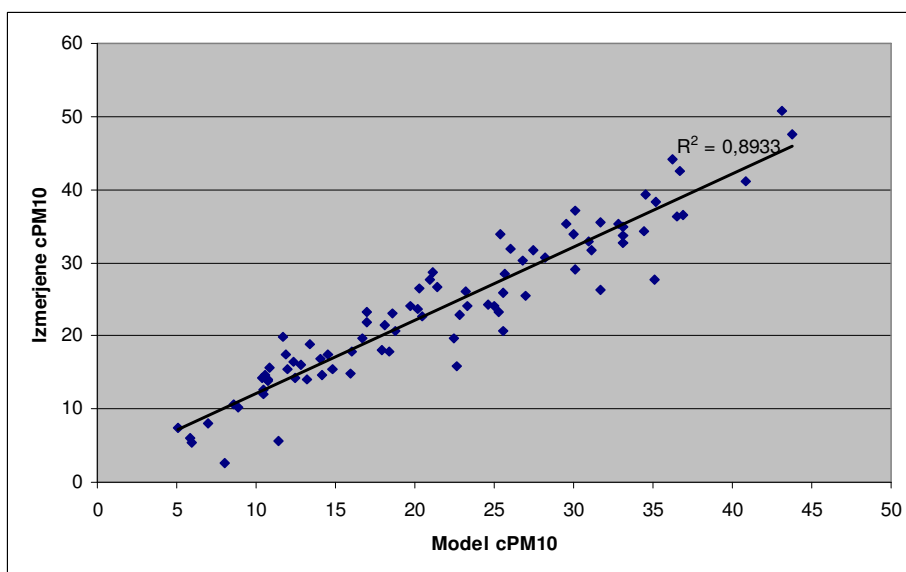
POLETNO OBDOBJE	Vir 1		Vir 2		Vir 3		Vir 4	
VIR EMISIJ	Resuspenzija		Mešani vir (promet + kurjenje lesa)		Sekundarni delci		Promet	
	Kobalt	0,89	PAH 2*	0,91	Sulfat	0,86	Molibden	0,61
	Kalcij	0,89	PAH 3*	0,89	Talij	0,86	Krom	0,57
	Magnezij	0,89	PAH 1*	0,89	Amonij	0,84	Svinec	0,51
	Aluminij	0,87	PAH 4*	0,87	Kalij	0,80	Kadmij	0,46
	Železo	0,85	PAH 5*	0,86	Arzen	0,79		
	Stroncij	0,78						
	Vanadij	0,74						
DELEŽ VIRA	28%		22%		21%		8%	

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

Spodnja grafa prikazujeta kvaliteto izračuna faktorjev s statističnim modelom PCA. Ujemanje v poletnem obdobju je 89 % , zahtevano ujemanje je 50 %.

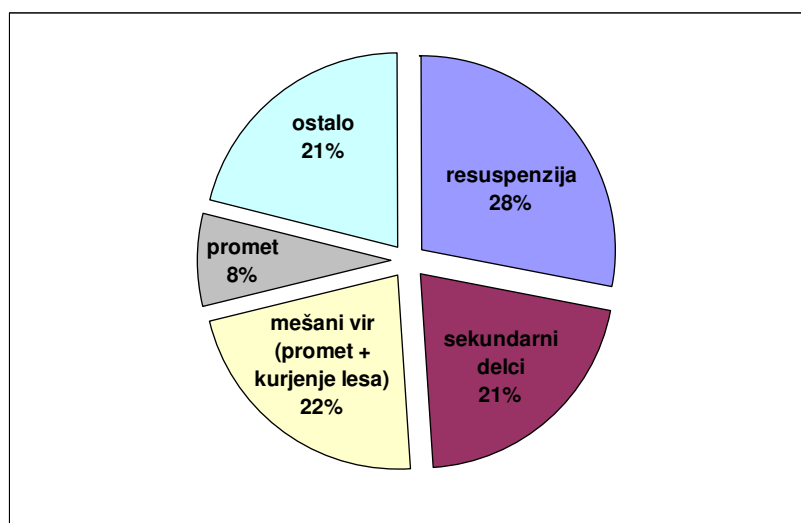


Graf 10: Primerjava izmerjenih koncentracij PM_{10} z izračunanimi s statističnim modelom PCA v poletnem obdobju



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

Slika 8 grafično prikazuje porazdelitev virov, ki smo jih določili s statističnim modelom PCA v poletnem obdobju.



Slika 8: Viri določeni s statističnim modelom PCA v poletnem obdobju

V poletnem obdobju je zaradi meteoroloških pogojev in seveda drugih emisijskih virov onesnaženja, porazdelitev virov nekoliko drugačna kot v zimskem obdobju.

Največji delež 28 % ($\sim 6,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$) pripisujemo resuspenziji. To pomeni tako resuspenzijo s kmetijskih zemljišč (aluminij, železo, kalcij in magnezij), kot tudi resuspenzijo s prometa (železo, vanadij, kobalt). Velik delež resuspenzije s prometa predstavljajo obraba avtomobilskih gum, zavor in samega cestišča.

Drugi vir je mešanica prometa in uporabe trdih goriv (22 %, kar pomeni $\sim 5,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Policiklični aromatski ogljikovodiki PAH so indikator za promet in kurjenje lesa (biomasa, individualna kurišča na drva).

21 % ($\sim 5,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$) pripada sekundarnim delcem. Sekundarni delci (daljinski transport delcev) so delci, ki jih prinese od drugod in niso lokalnega izvora (indikatorja sta sulfat in amonij).

8 % ($\sim 1,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$) pa predstavljajo indikatorji molibden (Harrison et al., 2003), krom (Allen et al., 2001), svinec in kadmij (Sternbeck et al., 2002), ki so značilni za promet.

21 % vseh delcev PM_{10} statističen model ni mogel razvrstiti po virih onesnaženja.

8. ZAKLJUČEK

Cilj meritev delcev PM₁₀ z visoko volumskim vzorčevalnikom Digitel je bil pridobiti relevantne informacije o kemijskih in fizikalnih lastnostih delcev na merilnem mestu Rakičan ter analizirati in določiti prispevke posameznih najpomembnejših virov emisij. Vzorčenje delcev PM₁₀ na merilnem mestu Rakičan je bilo opravljeno v dveh ločenih obdobjih. V zimskem obdobju so meritve potekale od 4.2. do 31.3.2009 in od 1.10. do 14.10.09, v poletnem obdobju pa od 1.4. do 16.4.2009. in od 23.7. do 30.9.2009.

Povprečna letna koncentracija delcev PM₁₀ na merilnem mestu Rakičan ni presegla dovoljene letne mejne vrednosti in prav tako ni bilo preseženo število dovoljenih prekoračitev mejne dnevne vrednosti. Pokritost vzorčenja je bila v celem letu 43 %. Koncentracije težkih kovin in benzo(a)pirena so bile pod letno mejno vrednostjo.

S pomočjo statističnega modela PCA (principle component analysis) smo na podlagi teh pridobljenih rezultatov določili prispevke posameznih virov emisij delcev PM₁₀ za posamezno obdobje na merilnem mestu Rakičan. V Tabeli 13 so zbrani deleži posameznih virov v različnih obdobjih na tem merilnem mestu.

Tabela 13: Viri emisij na merilnem mestu Rakičan

VIRI	OBDOBJE	ZIMA		POLETJE	
		%	µg/m ³	%	µg/m ³
Promet		15	4,5	8	1,9
Promet + kurjenje lesa		24	7,2	22	5,3
Resuspenzija		20	6,0	28	6,7
Sekundarni delci		-	-	21	5,0
Sekundarni d. + premog		18	5,4	-	-
Soljenje cest		7	2,1	-	-
Ostalo		16	4,8	21	5,0

Iz tabele je razvidno, da v zimskem obdobju največji delež prispevata promet in individualna kurišča. V poletnem času pa resuspenzija in promet. Glede na to, da je večino preseganj v zimskem času, bi bilo smiselno ukrepe usmeriti v zmanjšanje prispevkov prometa in individualnih kurišč. Znano dejstvo je, da koncentracije delcev PM₁₀ tudi v Sloveniji presegajo predpisano število preseganj. Opredelitev virov delcev je lahko dobra osnova za pripravo planov, ki jo mora država pripraviti z namenom doseganja ciljev zakonodaje.

9. REFERENCE

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