



**AGENCIJA REPUBLIKE SLOVENIJE ZA OKOLJE**

**MERITVE Z DIFUZIVNIMI VZORČEVALNIKI  
V LETU 2005**

## **Izdelava**

### **Avtor:**

Rok Brinc

### **Priprava podatkov:**

mag. Danijel Čemas  
Rok Brinc

### **Kartografija:**

Rok Brinc

LJUBLJANA, Marec 2007

dr. Silvo Žlebir  
GENERALNI DIREKTOR

## **Kazalo:**

Kazalo	3
Uvod	4
Difuzivni vzorčevalniki	4
Zagotavljanje kakovosti meritev in merilno mesto	5
Kemijska analiza	6
Meritve	6
Pomlad 2005	7
Zima 2005   2006	9
Zaključek	15
Viri	16

## Uvod

Indikativne meritve onesnaženosti z difuzivnimi vzorčevalniki zraka so se na Agenciji Republike Slovenije za okolje začele s projektoma AIRPECO in PEOPLE v letih 2003 in 2004. Namen obeh projektov je bil pridobitev ocene izpostavljenosti ljudi onesnaževalom v zraku na prostem in v zaprtih prostorih, ter ocena kakovosti zunanjega zraka. V okviru projekta PEOPLE, katerega namen je bil ugotoviti stopnjo izpostavljenosti ljudi škodljivim vplivom prometa in kajenja, so se izvajale meritve benzena, medtem, ko so se za oceno kakovosti zunanjega zraka izvajale meritve benzena, dušikovega dioksida, žveplovega dioksida, ozona, ter delcev (PM<sub>10</sub>), katere smo poleg določevanja koncentracije tudi kemijsko analizirali (določili smo koncentracije nekaterih PAHov, težkih kovin, nekaterih kationov in anionov). Poročilo je dostopno na spletnih straneh ARSO. Zaradi pozitivnih izkušenj pri tem projektu, so se tovrstne meritve nadaljevale.

Meritve z difuzivnimi vzorčevalniki uvrščamo med indikativne meritve. Izvajajo se občasno in na različnih krajih po Sloveniji, kjer ni stalnih meritev. Kot take delujejo kot dopolnilne meritve stalni državni merilni mreži za merjenje kakovosti zraka. Njihov namen je iskanje potencialnih mest onesnaženosti zunanjega zraka. Na ta način dobimo prostorsko sliko kakovosti zraka na širšem geografskem področju Slovenije in ne le točkovno, kjer izvajamo redne meritve. V primeru, da se najde mesto s povišano stopnjo onesnaženja se na takem mestu izvedejo dodatne meritve in oceni stopnja le te. V primeru, da je stopnja onesnaženja višja od zgornje ocenjevalne meje se izvajajo stalne meritve. Tem se lahko za boljše razumevanje onesnaženja pridružijo še meritve z difuzivnimi vzorčevalniki in modeliranje. V primeru, ko je stopnja onesnaženja med zgornjo in spodnjo ocenjevalno mejo se uporabijo difuzivni vzorčevalniki s pomočjo modelov. V primeru, ko je stopnja onesnaženja pod spodnjo ocenjevalno mejo se za oceno onesnaženja uporabljajo modeli in drugi objektivni načini ocenjevanja.

## Difuzivni vzorčevalniki

Meritve onesnaženja zraka v realnem času (meritve z avtomatskimi vzorčevalniki) so zapleten in drag postopek. V primeru, ko ne potrebujemo podatkov v realnem času in želimo vedeti le povprečno stanje onesnaženja na določenem geografskem področju, lahko uporabimo difuzivne vzorčevalnike.

Difuzivni vzorčevalnik je navadno cilindrična cevka. Eno stran ima prepustno, skozi katero prehajajo molekule proti drugi strani, kjer se adsorbirajo. Odprta stran se imenuje difuzivna stran in druga stran se imenuje adsorpcijska stran. Zaradi razlike v koncentracijah med difuzivno in adsorpcijsko stranjo molekule onesnaževala potujejo po principu difuzije od difuzivne strani proti adsorpcijski

strani, kjer se adsorbirajo na adsorbcijsko površino. Ker poteka adsorbpcija v difuzivnih vzorčevalnikih po znanih fizikalnih zakonitostih lahko koncentracijo onesnaževal, ki jih merimo v zraku izračunamo na podlagi rezultatov o skupni količini onesnaževal na adsorbcijski površini. Le to določimo v laboratoriju. Ker je proces potovanj in adsorbpcije onesnaževala na adsorbcijsko površino v vzorčevalniku odvisen tudi od temperature je pomembno poznati povprečno temperaturo v času izpostavitve vzorčevalnika.

Pri izpostavitvi vzorčevalnika moramo paziti, da ga ne pustimo izpostavljenega predolgo časa, ker se v nasprotnem primeru lahko zgodi, da začne onesnaževalo zaradi »nasičenosti« potovati v nasprotni smeri in posledično podcenimo koncentracijo le tega v zraku.

Prednosti difuzivnih vzorčevalnikov so, da ne potrebujejo sistemov črpalk, elektrike, ne potrebujejo nadzora, niso hrupni, z njimi lahko rokuje vsakdo in so cenovno učinkoviti, z njimi zajamemo 100% časa merjenja, merimo lahko velik koncentracijski razpon, predstavljajo *In Situ* meritve, z njimi lažje dobimo geografsko distribucijo koncentracij.

Seveda pa imajo difuzivni vzorčevalniki tudi slabosti, med katerimi je najbolj očitna ta, da dobimo koncentracijsko povprečje za čas izpostavljenosti vzorčevalnika (nizka časovna ločljivost).

## **Zagotavljanje kakovosti meritev in merilno mesto**

Ker nas pri meritvah s difuzivnimi vzorčevalniki zanima splošno stanje kakovosti zunanjega zraka na določenem področju moramo izbrati za vzorčevalnik primerno mesto in paziti, da meritve ustrezajo minimalnim zahtevam za zagotavljanje kakovostnih podatkov (Pravilnik o monitoringu kakovosti zunanjega zraka, Ur.l.RS, št.127/2003). Pri izpostavitvi vzorčevalnikov moramo paziti, da so izpostavljeni minimalno 14% časa v letu in da jih izpostavimo ob različnih letnih časih, da se izognemo nenamenskim nesimetričnim rezultatom. Odločiti se moramo ali nas zanima izpostavljenost prebivalstva ali pa stopnja onesnaževanja določenega vira. Zaradi tega se je razvila klasifikacija merilnih mest, ki jo delimo na tip območja, značilnost območja, tip merilnega mesta in na geografsko značilnost.

Tip območja:

- Mestno (U)
- Primestno (S)
- Obmestno (NC)
- Podeželjsko (R)
- 

Geografska značilnost:

- Gorsko (1)
- Dolina (2)
- Obala (4)
- Ravnina (16)
- Razgibano (32)

Značilnost območja:

- Stanovanjsko (R)
- Poslovno (C)
- Industrijsko (I)
- Kmetijsko (A)

Tip merilnega mesta:

- Prometno (T)
- Industrijsko (I)
- Ozadje (B)

\* klasifikacija merilnih mest je izvedena v skladu s Technical report No.12: Criteria for EUROAIRNET.

## Kemijska analiza

Kemijska analiza difuzivnih vzorčevalnikov se izvaja na naslednje načine:

- Dušikov dioksid in žveplov dioksid se analizirata skupaj po principu ekstrakcije s topilom in analize z ionsko kromatografijo,
- Benzen se analizira po principu termične desorbcije s plinsko kromatografijo.

## Meritve

V letu 2005 so potekale naslednje kampanje, katerih namen je bil pregled kakovosti zunanjega zraka na širšem geografskem prostoru Slovenije:

- Pomlad 2005 (Tabela 1)
- Zima 2005|2006 (Tabela 2)

Vse koncentracije onesnaževal so v  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Kjer v tabeli ni vrednosti je bil vzorčevalnik izgubljen (najpogosteje posledica vandalizma). Ocenjena razširjena negotovost ( $2\sigma$ ) meritev za dušikov dioksid in žveplov dioksid je 12 % za benzen pa 10 %.

## Pomlad 2005

Merilna kampanja Pomlad 2005 je potekala med 1.3. in 23.3. 2005

Tabela 1: Povprečne koncentracije merilne kampanje Pomlad 2005.

Naselje	Tip območja	Tip merilnega mesta	Značilnost območja	Geografska značilnost	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
Celje	U	B	R	32	23	1	4,8
Koper	U	T	C	4	9	11	1,5
Kranj	U	T	R	32	39	14	8,8
Ljubljana 1	U	B	C	16	19	10	3,3
Ljubljana 2	U	B	C	16	27	22	
Ljubljana 3	U	B	C	16	51		5,4
Maribor 1	U	T	R	16	30	12	4,5
Maribor 2	U	T	R	16	19	16	
Maribor 3	U	B	R	16	13		5,5
Murska sobota 1	U	T	R	16	14	1	
Murska sobota 2	S	B	A	16	9	7	
Novo Mesto	U	B	R	32	15		4,1
Ptuj	U	B	R	32	24	3	
Slovenj Gradec	S	B	R	16			3,4
Velenje	S	B	R	16	10	32	2,9
Trata pri Velesovem	S	B	R	16	8	23	
Domžale	U	B	R	2	17	10	5,2
Idrija	U	B	R	2	14	3	
Kamnik	U	B	R	32	11	6	
Kiško	U	B	R	16	15	18	
Lendava	U	B	R	16	17	10	10,3

Naselje	Tip območja	Tip merilnega mesta	Značilnost območja	Geografska značilnost	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
Logatec	U	B	R	2	5	18	
Ormož	U	T	R	16	9	3	
Lendava	R	T	A	16	28	21	4,3
Postajališče Risnik AC	R	T	A	32	23	16	1
Slovenska Bistrica	U	T	C	32	23	2	3,5
Šempeter-Vrtojba	U	T	R	2	32	9	
Tolmin	U	T	C	32	11		
Trebnje	S	B	R	32	16	6	4,5
Trzin	NC	I	C	2	36	7	5,8
Trzin	NC	T	A	2	14	2	
Slap pri Vipavi	R	B	A	2	2	6	
Škofja loka	U	B	R	2	11	4	3,5
Preddvor	S	B	R	32	2		

Legenda:

SO<sub>2</sub> – žveplov dioksid

NO<sub>2</sub> - dušikov dioksid

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> - benzen



## Zima 2005 | 2006

Merilna kampanja Zima 2005 | 2006 je potekala med 20.12.2005 in 12.01.2006.

Tabela 1: Povprečne koncentracije merilne kampanje Zima 2005 | 2006.

Naselje	Tip območja	Tip merilnega mesta	Značilnost območja	Geografska značilnost	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
Idrija	U	B	R	2	30	4	5,9
Nova Gorica	U	T	R	32	37	2	
Kranj	U	T	R	32	53	17	9
Velenje	S	B	R	16	35	5	3,8
Ljubljana 1	U	B	C	16	57	9	7
Lendava	U	B	R	16	25	5	0,4
Tolmin	U	T	C	32	28	3	
Šempeter Vrtojba	U	T	R	2	41	4	
Domžale	U	B	R	2	41	6	6,2
MS Rakičan	U	B	A	16	28	3	
Slovenska Bistrica	U	T	C	32	45	6	5,9
Celje	U	B	R	32	49	6	7,8
Slap pri Vipavi	R	B	A	2	8		
Trzin IC	NC	I	C	2	33	3	0,1
Slovenj Gradec	S	B	R	16	29	5	0,3
Trebnje	S	B	R	32	40	7	5,7
Kamnik	U	B	R	32	32	8	6
Logatec	U	B	R	2	33	6	6,1
Maribor	U	B	R	16	45	8	

Naselje	Tip območja	Tip merilnega mesta	Značilnost območja	Geografska značilnost	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
Maribor	U	T	R	16	47	5	6,2
Sežana	U	B	C	32	11	3	
Trzin	NC	T	A	2	41	11	5,3
Krško	U	B	R	16	31	5	4,3
Murska Sobota	S	B	A	16	34	4	3,3
Ptuj	U	B	R	32	46	5	3,2
Hrvatini	R	T	R	32	15	4	
Trata pri Velesovem	R	B	A	2	18	3	3
Risnik	R	T	A	32	17	7	
Ljubljana 2	U	B	C	16	49	4	6
Ormož	U	T	R	16	38	4	5,2
Novo Mesto	U	B	R	32	41	3	6,3
Koper	U	T	C	4	38	5	4,1

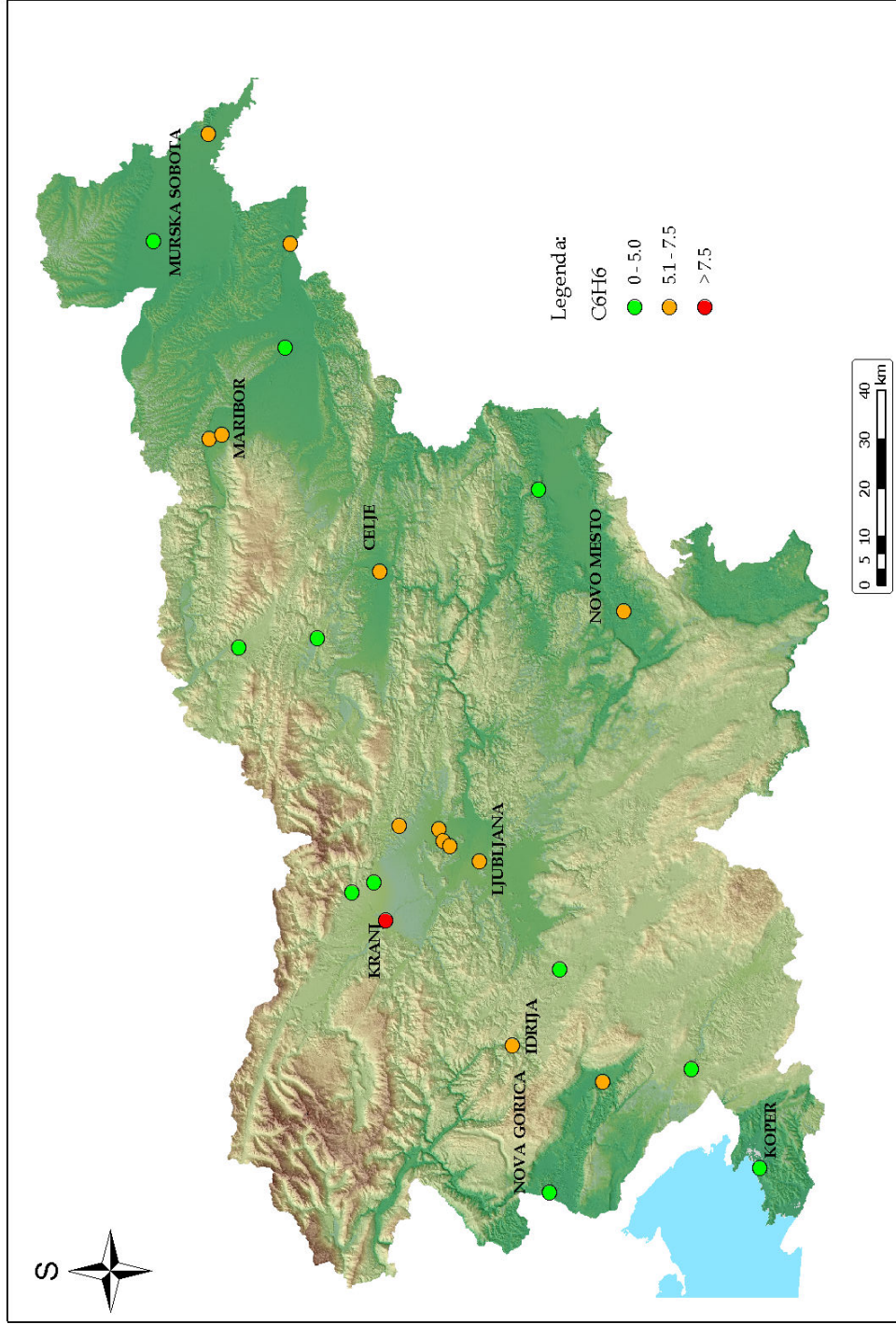
Legenda:

SO<sub>2</sub> – žveplov dioksid

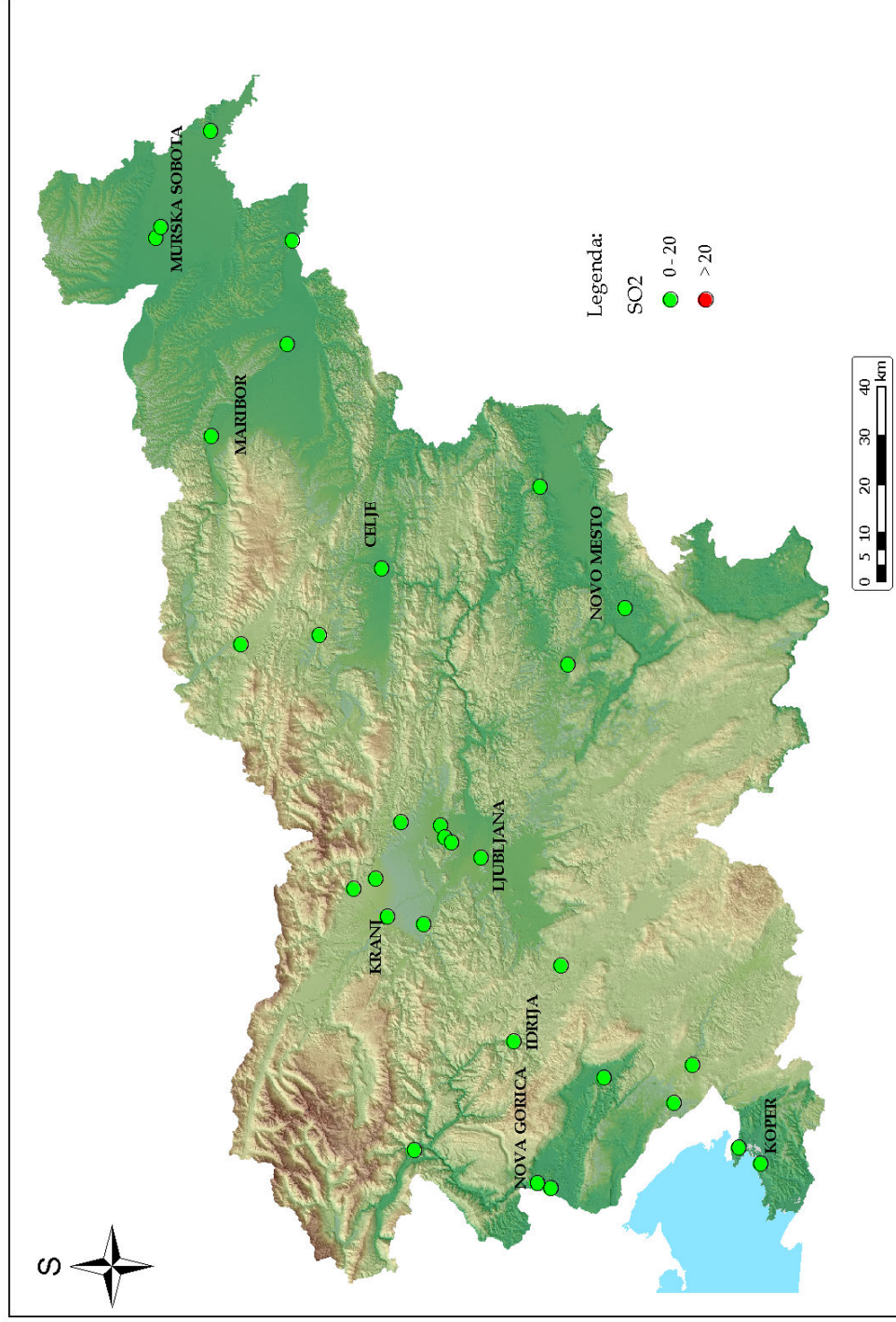
NO<sub>2</sub> - dušikov dioksid

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> - benzen

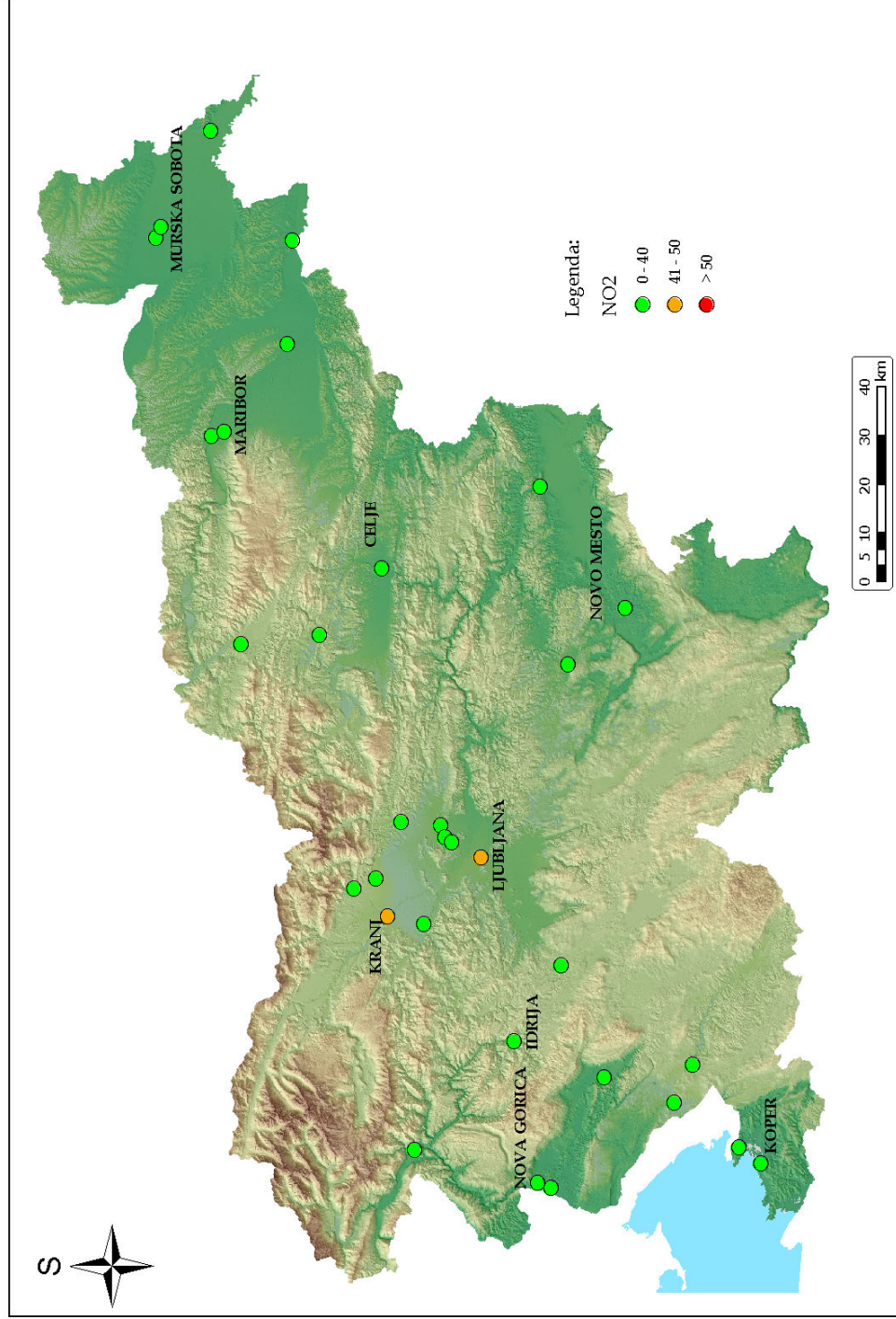
# Povprečna letna koncentracija benzena ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) v letu 2005



# Povprečna letna koncentracija žveplovega dioksida ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) v letu 2005



# Povprečna letna koncentracija dušikovega dioksida ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) v letu 2005





Slika 1. Ohišje z difuzivnimi vzorčevalniki



Slika2: Postavljeno ohišje na merilnem mestu.

## Zaključek:

Tabela 3. prikazuje letne mejne koncentracije onesnaževal za leto 2005 in 2010 (leto, kjer se prenehajo dopustna preseganja). Te so določene v predpisih, ki urejajo zakonodajno področje kakovosti zunanjšega zraka.

Opažamo, da na geografskem področju meritev, težav z žveplovim dioksidom ni. Koncentracije, ki smo jih izmerili so bile pod letnimi mejnimi vrednostmi.

V naslednjih letih se zaradi zmanjševanja količine žvepla v gorivih, pričakuje še dodaten padec koncentracij tega onesnaževala. izboljšuje se tudi tehnologija izgorevanja, vgrajujejo se čistilne naprave, kar vse posredno ali neposredno pripomore k izboljšanju kakovosti zunanjšega zraka.

Na nekaterih merilnih mestih prometnega tipa se pojavljajo težave z dušikvim dioksidom in drugimi dušikovimi oksidi. Največji vir tega onesnaževala je promet (nastaja pri izgorevanju fosilnih goriv). Zaradi stalnega porasta prometa lahko v naslednjih letih pričakujemo porast koncentracij dušikovih oksidov.

Povišane koncentracije benzena smo izmerili le na nekaterih merilnih mestih – npr. Kranj, katera so močno prometno obremenjena (benzen je sestavni del goriva), sicer pa so koncentracije benzena nizke in ne presegajo letnih mejnih vrednosti, ki so veljale v letu 2005.

V prihodnjih letih bo potrebno število merilnih mest povečati in jih razširiti na geografska področja, na katerih se do sedaj kakovosti zraka ni merilo.

Tabela 3: Mejne letne koncentracije onesnaževal določene v predpisih, ki veljajo na področju kakovosti zunanjšega zraka.

Onesnaževalo / Mejna vrednost ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	2005	2010
NO <sub>2</sub>	50	40
SO <sub>2</sub>	20	20
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	7,5	5

## **Viri:**

### **Pisni:**

1. Martin Ferm, New applications for diffusive samplers, Monitoring Ambient Air 2005, 2005.
2. European Environmental Agency, The EEA Air Quality Monitoring and Information Network, 1999.
3. International Union of Pure and Applied Chemistry, The use of Diffusive samplers for monitoring of ambient air, Pure&Appl. Chem., 1993.
4. Radiello, Manual 01-2006, 2006.
5. PEOPLE and AIRPECO project report, 2004
6. Technical report No.12: Criteria for EUROAIRNET; The EEA Air Quality Monitoring and Information Network, 1999.
7. Pravilnik o monitoringu kakovosti zunanjega zraka; Uradni list RS 127/2003.
8. Uredba o benzenu in ogljikovem monoksidu v zunanjem zraku; Uradni list RS 52/2002.
9. Uredba o žveplovem dioksidu, dušikovih oksidih, delcih in svincu v zunanjem zraku; Uradni list RS 52/2002.