

Trg svobode 23
5213 Kanal

T: 05 398 12 00
E: obcina.kanal@obcina-kanal.si

Številka: 9000-0003/2021
Datum: 12. april 2021

OBČINSKI SVET OBČINE KANAL OB SOČI

ZADEVA: Določanje virov onesnaženja zraka na območju občine Kanal ob Soči - preliminarno vmesno poročilo o meritvah

PREDLAGATELJ: Županja

PRIPRAVIL: doc. dr. Griša Močnik, vodja Centra za raziskave atmosfere na Univerzi v Novi Gorici

PРАВNA OSNOVA: 16. člen Statuta Občine Kanal ob Soči (Uradni list RS, št. 62/19)

NAMEN: Predstavitev preliminarnega vmesnega poročila o meritvah.

POROČEVALEC: doc. dr. Griša Močnik, vodja Centra za raziskave atmosfere na Univerzi v Novi Gorici



Tina Gerbec
županja

Priloge:

1. Določanje virov onesnaženja zraka na območju občine Kanal ob Soči - preliminarno vmesno poročilo o meritvah



Univerza v Novi Gorici
Center za raziskave atmosfere
Vipavska 11c
SI-5270 Ajdovščina
Slovenija

Tel: +386 5 3653 500
Fax: +386 5 6205 200
www.ung.si/cra

Določanje virov onesnaženosti zraka na območju občine Kanal ob Soči

Preliminarno vmesno poročilo o meritvah

Pripravił	UNG/CRA
Referenca	UNG-P-KoS-2021-01
Izdaja	končna verzija
Revizija	1
Datum	15. marec 2021

1 MERILNO MESTO

V dogovoru s občino Kanal ob Soči smo izbrali merilno mesto na strehi OŠ Deskle. Merilno mesto je tipa »urbano ozadje« - merimo koncentracije onesnaževal v zraku, ki so reprezentativne za zrak, kakršnega dihajo prebivalci občine. Je lokacija, na katero noben od pričakovanih lokalnih virov (promet, cementarna, ogrevanje hiš na les) ne vpliva neposredno, hkrati pa je dovolj blizu vseh virov (Slika 1).



Slika 1: lokacija inštalacije (modra puščica) na strehi OŠ Deskle. Merilno mesto ARSO (moder krogec). Vir zemljevida:geopedia.si.

2 MERJENI PARAMETRI

Aerosolizirane delce v zraku merimo na različne načine: vzorčimo na filtre za kasnejšo kemijsko analizo ali merimo sproti z instrumenti, ki merijo fizikalne lastnosti teh delcev.

Na merilnem mestu smo inštalirali vzorčevalnik Digitel DHA-80 z merilno glavo PM10 (Slika 2), s katerim aerosolizirane delce vzorčimo na filtre iz kvarčnih vlaken. Te filtre potem analizira naš partner IGE (Univerza v Grenoblu, CNRS, Francija). Analizirali so filtre od začetka novembra do konca januarja, zato smo tudi sprotne meritve obdelali za isto obdobje.



Slika 2: vzorčevalnik Digitel DHA-80 na strehi OŠ Deskle (levo). Filtri v vzorčevalniku, pripravljeni za vzorčenje (desno).

Meritve smo opravili v delcih PM₁₀ – s tem vključimo v meritve fine delce, ki nastajajo pri zgorevanju in jih izpuščajo pričakovani viri zgorevanja, kot tudi grobe delce, ki nastanejo v kamnolomu pri izkopavanju, in delce, ki jih promet dvigne s tal (resuspenzija). Zanimala so nas primarni in sekundarni aerosolizirani delci. Primarni so tisti, ki jih viri onesnaževanja spustijo v zrak in jih izmerimo nespremenjene. Sekundarni delci so tisti, ki nastanejo v atmosferi, viri pa so jih izpustili v zrak kot pline.

Z vzorčevalnikom smo dobili vzorce delcev PM₁₀ za kemijsko analizo, s katero smo določili koncentracije ionov (NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺), 15 kovin (Pb, V, Rb, Zn, As, Se, Mn, Mo, Cd, Cu, Ni, Sb, Al, Fe, Ti), ogljičnih delcev (organski in elementarni ogljik, oksalat, levoglukozan in drugi sladkorji in poliololi, MSA) in oksidativni potencial (merjen na dva načina. DTT in AA). Kemijske metode, s katerimi smo izmerili te parametre so opisane v Chevrier (2016a), Chevrier et al., (2016b) in Weber et al. (2018). Analizirali smo vsak tretji dan.

Inštalirali smo tudi filtrski fotometer Aethalometer AE43 (Drinovec et al., 2015) za meritve črnega ogljika z visoko časovno resolucijo. visoko časovna resolucija nam bo omogočala določiti potek onesnaževal čez 24 ur v dnevu. Z analizo odvisnosti absorpcije svetlobe v ogljičnih aerosolih lahko ločimo prispevke različnih virov. Z meritvijo odvisnosti absorpcije svetlobe v aerosolih od valovne dolžine lahko določimo vire črnega ogljika in ločimo prispevka učinkovitega zgorevanja (promet, cementarni) in neučinkovitega zgorevanja (ogrevanje na les, kurjenje zelenega odreza na odprtem).

Uporabili smo tudi sprotne meritve koncentracij delcev PM₁₀ Agencije za okolje. Te meritve smo primerjali s seštevkom mas merjenih parametrov.

S tem naborom merjenjih onesnaževal smo pokrili vse velikostne razrede delcev v zraku, za katere pričakujemo, da prispevajo k onesnaženem zraku: od bolj grobih delcev (vir katerih je npr. kamnolom) do finih saj (ki nastajajo pri zgorevanju). Izbor onesnaževal

vsebuje tako pomembna onesnaževala, ki nastajajo pri zgorevanju – saje (organski, elementarni in črni ogljik), do kovin, ki so sledilci posameznih virov. Z meritvami oksidativnega potenciala bomo merili proces, s katerim delci z zraku škodijo zdravju.

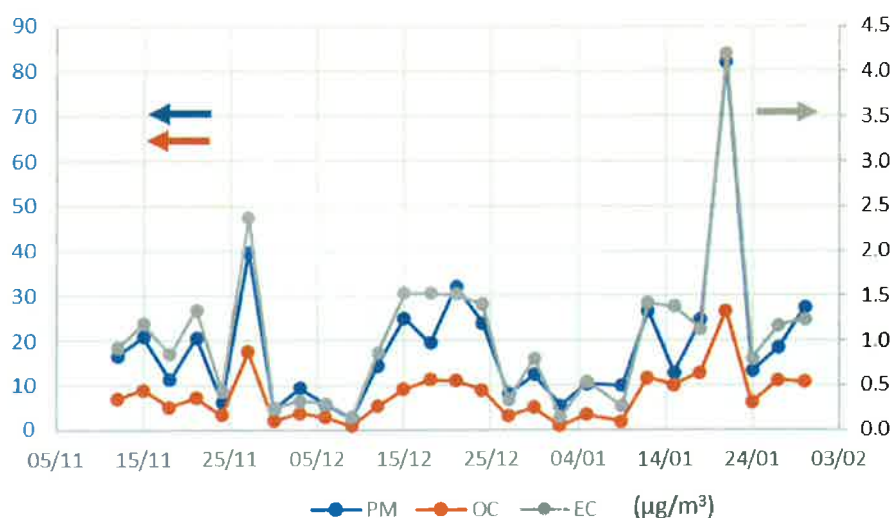
Tabela 1: merjeni parametri in metode.

parameter	metoda
organski in elementarni ogljik	analiza OC/EC EN 16909:2017 in Cavalli et al. (2010)
ioni NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , NH ₄ ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺	ionska kromatografija v PM ₁₀ , drugače enako kot EN 16913:2017 Chevrier (2016a), Chevrier et al., (2016b)
kovine Al As Cd Cu Fe Mn Mo Ni Pb Rb Sb Se Ti V Zn	masni spektrometer z induktivno sklopljeno plazmo ICP-MS Chevrier (2016a), Chevrier et al., (2016b)
polioli in sladkorji oksalat, eritriol, ksilitol, arabitol, sorbitol, manitol, trealoza, levoglukoza, manozan, galaktozan, glukoza	tekočinska kromatografija visoke ločljivosti s pulzno amperometrično detekcijo HPLC-PAD Chevrier (2016a), Chevrier et al., (2016b)
oksidativni potencial	ditiotreitol DTT, askorbinska kislina AA Weber et al. (2018)

Inštrumenti na merilnem mestu delujejo. V februarju smo inštalirali tudi dva merilca XRF, s katerimi merimo aerosolizirane kovine v delcih PM₁₀ in PM_{2.5} s časovno resolucijo ena ura.

3 ČASOVNI POTEKI IN DELEŽI MERJENIH ONESNAŽEVAL

Vidimo (Slika 3), da je potek koncentracij delcev PM₁₀ padeben poteku ogljičnih frakcij – organskega (OC) in elementarnega (EC) ogljika. Delci PM₁₀ so očitno korelirani z OC in EC, kar lahko pomeni, da vpliv ostalih anorganskih frakcij ni zelo pomemben ali da se tudi te frakcije obnašajo enako. Če se vse frakcije obnašajo enako, to pomeni, da so vremenski vplivi zelo pomembni za spreminjanje koncentracij.



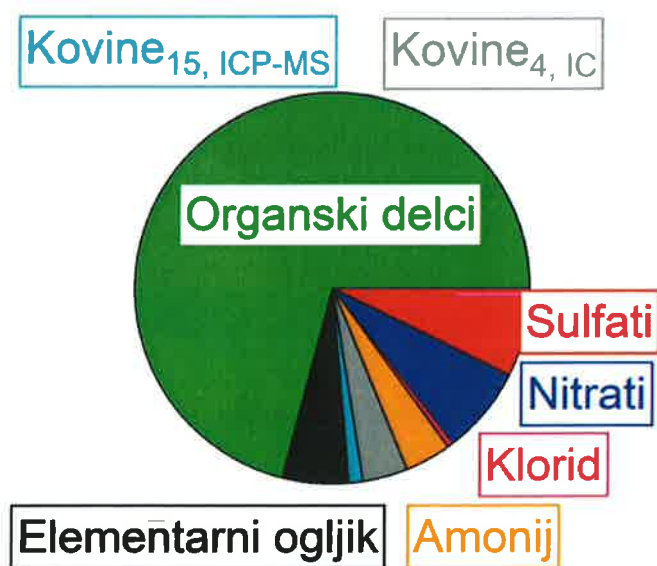
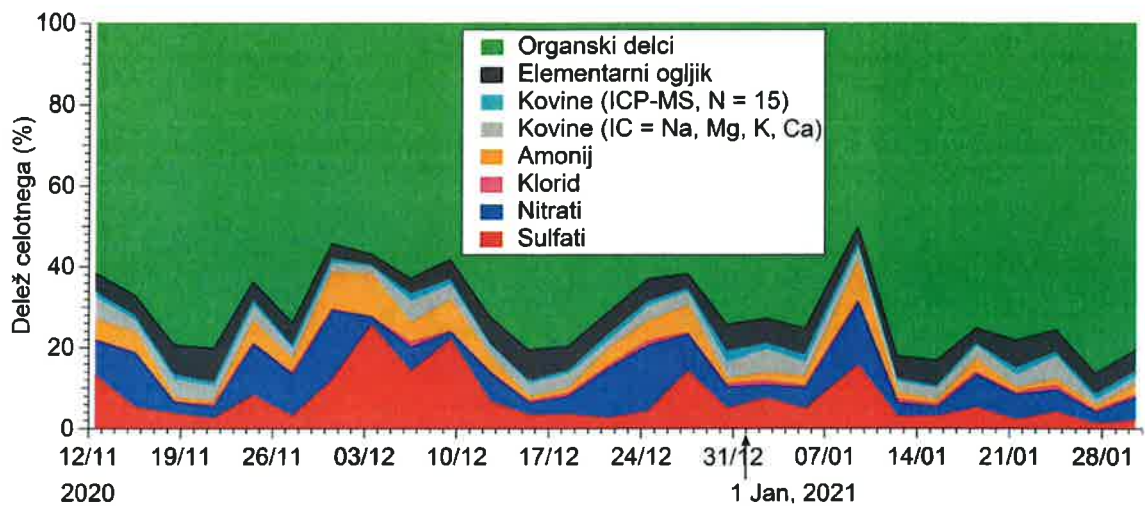
Slika 3: časovni potek koncentracij delcev PM₁₀ (PM), organskega (OC) in elemntarnega (EC) ogljika.

Povprečne koncentracije ogljičnih delcev so visoke, koncentracije PM₁₀ pa ne presegajo mejnih vrednosti. Spodnje meje, pod katero z delci onesnažen zrak ne bi bil škodljiv za zdravje, ni. Predpostavili smo razmerje med organskimi delci (vsi delci, ki vsebujejo ogljik; carbonaceous matter, CM) in organskim ogljikom (ogljik, ki je v teh delcih) 1,81, vrednost, ki smo jo dobili pri primerljivih meritvah v Novi Gorici (Herich et al., 2014). V sestavi delcev PM₁₀ prevladujejo organski delci (

Slika 4) in med obdobji visokih koncentracij so njihovi prispevki zelo visoki. V povprečju so organski delci skoraj $\frac{3}{4}$ vseh delcev PM₁₀ (Tabela 2). Vsi ogljični delci (CM+EC) rahlo presegajo $\frac{3}{4}$ vseh delcev.

Tabela 2: deleži masne koncentracije delcev PM₁₀, glej tudi Slika 4).

parameter	povprečna koncentracija (µg/m ³)	delež (%)
Organski delci	13,9	71
Elementarni ogljik	1,0	5
Skupne kovine ICP-MS (15)	0,2	1
Skupne kovine IC (Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺)	0,6	4
Amonij	0,6	4
Klorid	0,1	1
Nitrati	1,4	7
Sulfati	1,0	7



Slika 4: časovni potek deležev frakcij delcev PM₁₀ (zgoraj), deleži masne koncentracije delcev PM₁₀ (spodaj).

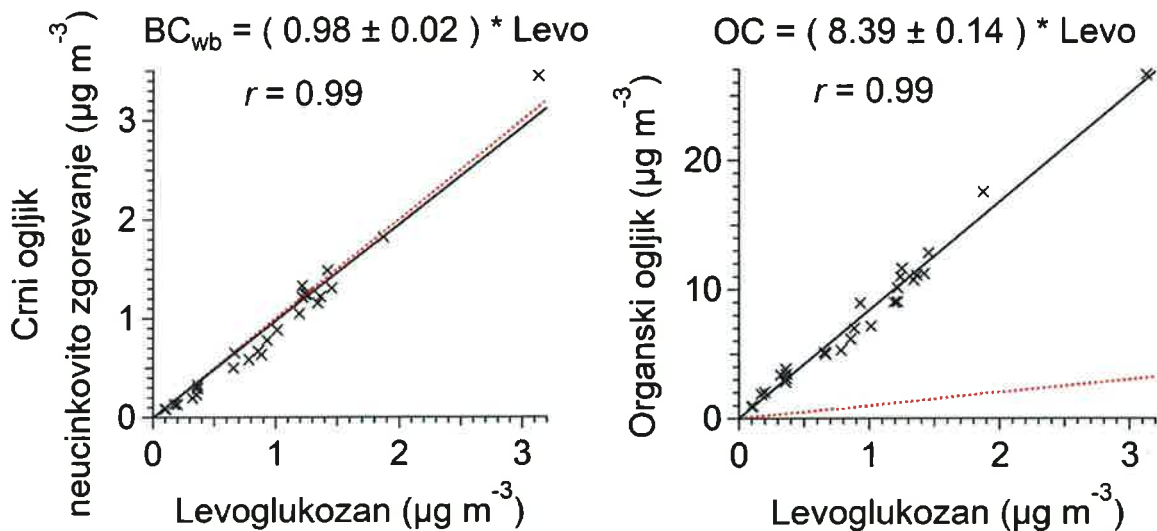
4 DOLOČANJE VIROV

Črnemu ogljiku (black carbon, BC) smo določili vire na podlagi odvisnosti absorpcijskega koeficienta aerosolov od valovne dolžine svetlobe (Sandradewi et al., 2008). Pri učinkovitem zgorevanju ogljičnih goriv nastaja črni ogljik in malo organskih delcev, ki bi absorbirali svetlobo. V Srednje-soški dolini bi pričakovali, da sta taka vira promet in cementarna. Pri neučinkovitem zgorevanju (ogrevanje na les v pečeh, zunanje kurjenje biomase) pa nastane veliko organskih aerosolov, ki absorbirajo svetlobo v nižjem delu spektra, in zato zgledajo rjavkasti. Nekateri sekundarni aerosoli, ki nastanejo iz plinov, izpuščenih pri neučinkovitem zgorevanju, prav tako absorbirajo svetlobo pri nizkih valovnih dolžinah. Ker je črni ogljik primarno onesnaževalo, so njegove koncentracije dober pokazatelj obnašanja virov onesnaženja, na katere pa vplivajo tudi vremenski pojavi, predvsem veter.

Analiza je pokazala, da je zgorevanje v Srednje-soški dolini manj učinkovito kot v Ljubljani (Ogrin et al., 2016) ali Švici (Zotter et al., 2017). Te rezultate smo uporabili v modelu za določanje virov črnega ogljika (Sandradewi et al., 2008; Belis et al., 2019). Slika 5 kaže časovne poteke črnega ogljika (BC), črnega ogljika, ki ga pripišemo virom, kjer učinkovito zgorevajo fosilna goriva (fossil fuel, BC_{ff}), in neučinkovito zgoreva les (wood burning, BC_{wb}). **Ugotovili smo, da je 45% črnega ogljika iz virov neučinkovitega zgorevanja in 55% iz učinkovitega. Delež črnega ogljika, ki ga izpuščajo neučinkoviti viri je zelo visok in je primerljiv s kraji okoli Alp, kjer dominira ogrevanje na drva (Herich et al., 2014). Drugih virov črnega ogljika z neučinkovitim zgorevanjem v Srednje-soški dolini ni.**

Vidimo, da se koncentracije črnega ogljika in obeh njegovih francij čez merilno obdobje močno spreminjata. Očiten je vsakodnevni hod z zelo visokimi maksimalnimi koncentracijami zjutraj in zvečer. V jutranjem zvišanju koncentracij prevladuje promet, zvečer pa kurjenje lesa. Povprečen dnevni hod je odvisen tudi od dneva v tednu. Med konci tedna so prispevki prometa nižji, predvsem v nedeljo zjutraj. Sredi dneva mešanje atmosfere in že šibki vetrovi zmešajo ozračje in znižajo koncentracije.

Model določanja virov črnega ogljika smo preverili s primerjavo s sledilcem zgorevanja lesa levoglukozanom, saj ta nastaja samo pri zgorevanju lesa. Regresija med levoglukozanom in črnim ogljikom, ki ga pripišemo neučinkovitemu zgorevanju lesa BC_{wb} (Slika 6, levo), je linearna z visokim ujemanjem, kar pomeni, da sta vira ista. Naklon regresije je podoben tistim iz podobnih lokacij v okolici Alp (Herich et al., 2014). Presenetljivo se dobro z levoglukozanom ujema tudi organski ogljik OC (Slika 6, desno), kar pomeni, da tudi ta prihaja predvsem iz zgorevanja lesa. **Več kot polovica delcev PM_{10} je torej posledica zgorevanja lesa, kar velja tudi za kraje s podobno situacijo v okolici Alp (Herich et al., 2014).**



Slika 6: regresija med levoglukozaom in črnim ogljikom, ki ga pripišemo neučinkovitem zgorevanju lesa BC_{wb} (levo), verificira določanje virov črnega ogljika (Herich et al., 2014). Regresija med levoglukozaom in organskim ogljikom OC (desno) nakazuje, da večina organskega ogljika nastane pri zgorevanju lesa.

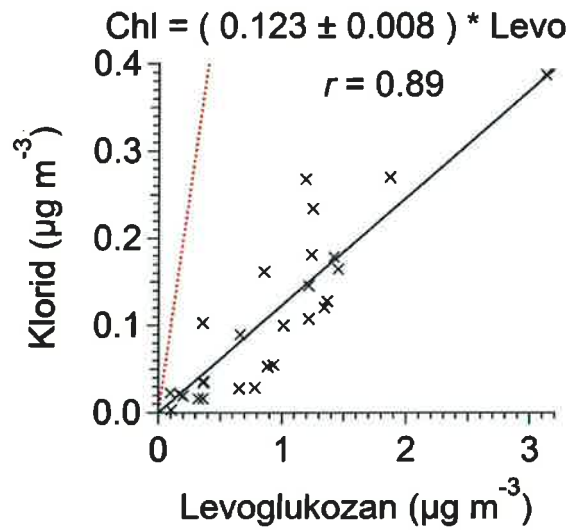
5 PRELIMINARNI SKLEPI IN KAJ NAPREJ

Prometna regionalna cesta in kurjenje lesa sta pomembna vira onesnaženosti zraka, vendar nista nujno edina. Prav tako prevladujoč prispevek vira onesnaženosti zraka h koncentraciji delcev PM_{10} ne pomeni, da je ta prispevek tudi tisti, ki najbolj škoduje zdravju.

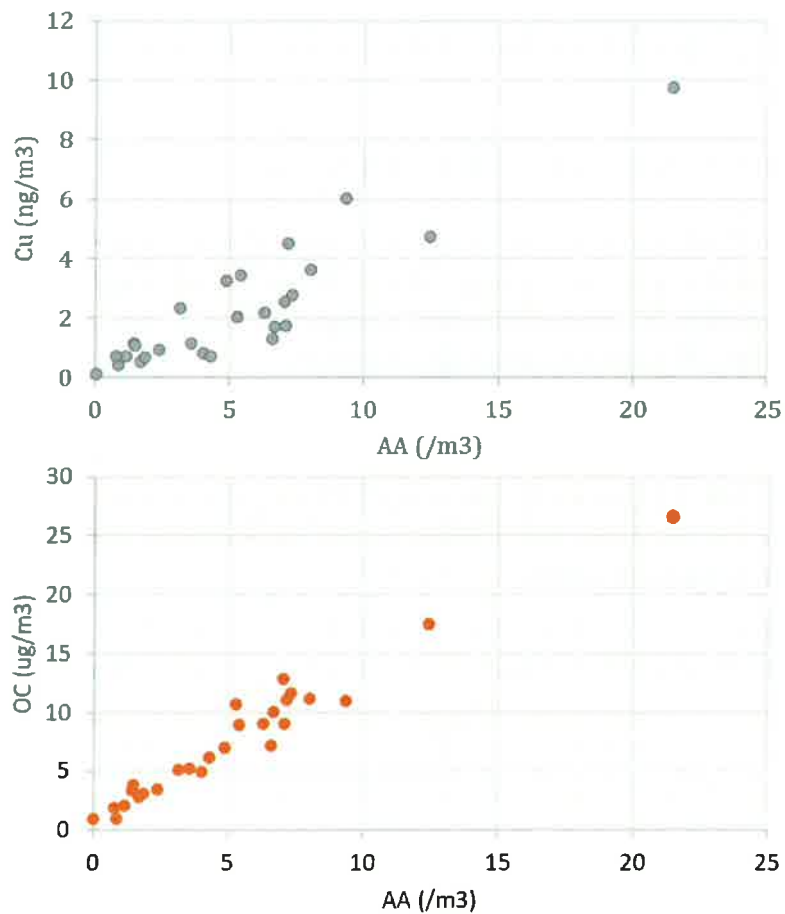
Najprej nas je zanimalo, ali je kurjenje lesa za ogrevanje korelirano z onesnaževali, ki jih včasih povezujemo s kurjenjem smeti – regresija med levoglukozaom (sledilec kurjenja lesa) in kloridi (sledilci kurjenja plastike v smeteh; Gunthe et al., 2021) kaže, da ti dve onesnaževali nista tesno povezani (Slika 7) in da kurjenje smeti najverjetneje ni pomembnejši vir onesnaženja zraka.

Oksidativni potencial (OP) je parameter, s katerim kvantificiramo škodljivi vpliv z delci onesnaženega zraka na zdravje (Weber et al., 2018). Uporabili smo dva načina merjenja OP, saj sta občutljiva na nekoliko različne povzročitelje oksidativnega stresa. Zanimivo je, da ujemanje oksidativnega potenciala (Slika 8) skoraj enako dobro tudi za kovine kot je baker (Cu), za katere ni znano, da bi njihov vir bil kurjenje lesa.

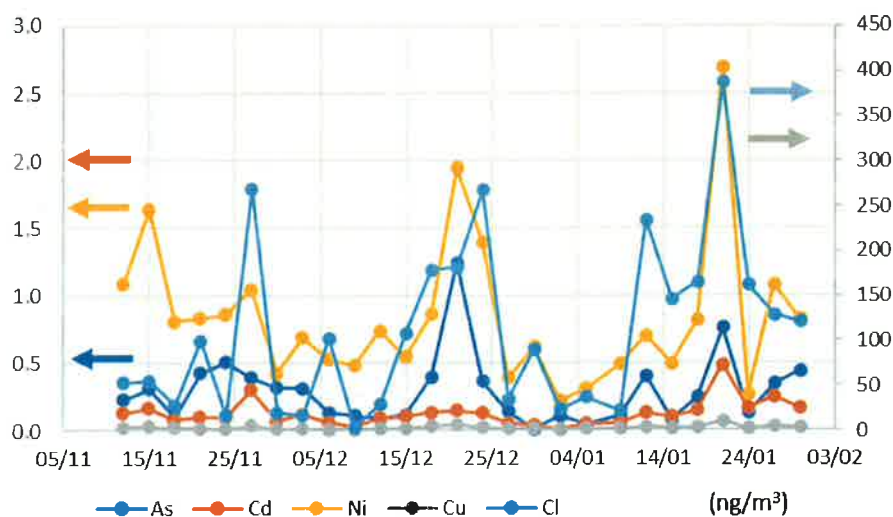
Različne kovine so pogosto povzročitelji oksidativnega stresa in zato dobro korelirane z oksidativnim potencialom. Kovine na filterjih niso popolnoma korelirane, zato predpostavljamo, da prihajajo iz različnih virov (Slika 9). Koncentracije kovin so dovolj visoke, da zahtevajo podrobno obravnavo in zanimivo bo videti, v katerih virih bodo nastopali.



Slika 7: regresija med levoglukozanom, sledilcem kurjenja lesa, in kloridi, sledilci kurjenja plastike v smeteh.



Slika 8: regresija (zgoraj) med bakrom (Cu) in oksidativnim potencialom, merjenim z askorbično kislino (AA). Regresija (spodaj) med organskim ogljikom (OC) in oksidativnim potencialom, merjenim z askorbično kislino (AA).



Slika 9: časovni poteki nekaterih kovin.

S podatki meritev kemijskih parametrov na filterih smo poskusili uporabiti metodo PMF (positive matrix factorization; Belis et al., 2019) za določanje virov onesnaženja zraka. To je statistična metoda, ki temelji na diagonalizaciji matrike, ki povezuje karakteristične profile virov onesnaženja in njihove časovne poteke. Z metodo dobimo hkrati profile, karakteristične za različne vire onesnaženja, kot njihove prispevke k onesnaženju. Metoda je uspešna pri ločevanju virov, če uporabimo dovolj podatkov iz različnih obdobj. Koristno je uporabiti meritve v različnih letnih časih. Meritev mora biti dovolj. Metoda je z obstoječimi podatki še nestabilna in rezultati imajo veliko negotovost. To nameravamo zmanjšati z uporabo vsaj polletnih podatkov. **Kvalitativno smo dobili vire:**

- sekundarni anorganski aerosoli – nitrati (regionalni),
- sekundarni anorganski aerosoli – sulfati (regionalni),
- kurjenje biomase,
- promet,
- mineralni prah,
- primarni biogeni delci,
- starana morska sol (regionalni vpliv morja),
- morska sol (soljenje cest),
- faktor, bogat s kalcijem in kloridi.

Zadnji faktor bi bil lahko povezan s cementarno. Pričakujemo nekaj prekrivanja virov, saj je resuspenzija mineralnega prahu s tal kemijsko podobna mineralnemu prahu iz kamnoloma in izpustom mineralnega prahu s cementarne.

Februarja smo začeli s sprotnimi meritvami kovin in drugih elementov z visoko časovno resolucijo v delcih PM₁₀ in PM_{2.5}. Upamo, da bomo s tem dobili informacije, s katerimi bomo bolje ločili grobe delce od finih, saj so grobi delci najverjetneje povezani s kamnolomom in predelavo mineralnih surovin, fini delci pa s zgorevanjem. Poteki onesnaževal čez dan nam bodo omogočili boljše interpretacijo rezultatov metode PMF, ki bo glavni del naslednjega poročila.

6 LITERATURA

Belis, C.A., Favez, O., Mircea, M., Diapouli, E., Manousakas, M.-I., Vratolis, S., Gilardoni, S., Paglione, M., Decesari, S., Močnik, G., Mooibroek, D., Salvador, P., Takahama, S., Vecchi, R., Paatero, P.: European Guide on Air Pollution Source Apportionment With Receptor Models - Revised Version 2019, Publications Office of the European Union, Luxembourg, doi:10.2760/439106, 2019.

Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K. E., Genberg, J., and Putaud, J.-P.: Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol, *Atmos. Meas. Tech.*, 3, 79–89, doi:10.5194/amt-3-79-2010, 2010.

Chevrier, F.: Chauffage au bois et qualité de l'air en Vallée de l'Arve : définition d'un système de surveillance et impact d'une politique de rénovation du parc des appareils anciens., Ph.D. thesis, Université Grenoble Alpes, Grenoble, <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01527559>, 2016a.

Chevrier, F., Ježek, I., Brulfert, G., Močnik, G., Marchand, N., Jaffrezo, J.-L., and Besombes, J.-L.: DECOMBIO-Contribution de lacombustion de la biomasse aux PM₁₀ en vallée de l'Arve: mise en place et qualification d'un dispositif de suivi, 2268-3798, <http://odel.irevues.inist.fr/pollution-atmosphérique/index.php?id=5952>, 2016b.

EN 16913:2017 Ambient air - Standard method for measurement of NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ in PM_{2,5} as deposited on filters, CEN - European Committee for Standardization, 2017.

EN 16909:2017 Ambient air - Measurement of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) collected on filters, CEN - European Committee for Standardization, 2017.

Drinovec, L., Močnik, G., Zotter, P., Prévôt, A. S. H., Ruckstuhl, C., Coz, E., Rupakheti, M., Sciare, J., Müller, T., Wiedensohler, A., and Hansen, A. D. A.: The "dual-spot" Aethalometer: an improved measurement of aerosol black carbon with real-time loading compensation, *Atmos. Meas. Tech.*, 8, 1965–1979, doi:10.5194/amt-8-1965-2015, 2015.

Gunthe, S.S., Liu, P., Panda, U. et al. Enhanced aerosol particle growth sustained by high continental chlorine emission in India. *Nat. Geosci.* 14, 77–84 <https://doi.org/10.1038/s41561-020-00677-x>, 2021.

Herich, H., Gianini, M. F. D., Piot, C., Močnik, G., Jaffrezo, J. L., Besombes, J. L., Prévôt, A. S. H., and Hueglin, C.: Overview of the impact of wood burning emissions on carbonaceous aerosols and PM in large parts of the Alpine region, *Atmos. Environ.*, 89, 64–75, doi:10.1016/j.atmosenv.2014.02.008, 2014.

Sandradewi, J., Prévôt, A. S. H., Szidat, S., Perron, N., Alfarra, M. R., Lanz, V. A., Weingartner, E., and Baltensperger, U.: Using aerosol light absorption measurements for the quantitative determination of wood burning and traffic emission contributions to particulate matter, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 3316–3323, doi:10.1021/es702253m, 2008.

Ogrin, M., Vintar Mally, K., Planinšek, A., Gregorič, A., Drinovec, L., Močnik, G., Ogrin, D.: Nitrogen dioxide and black carbon concentrations in Ljubljana, (*GeograFF*, 18). 1st ed. Ljubljana: Znanstvena založba Filozofske fakultete, 2016.

Weber, S., Uzu, G., Calas, A., Chevrier, F., Besombes, J.-L., Charron, A., Salameh, D., Ježek, I., Močnik, G., and Jaffrezo, J.-L.: An apportionment method for the oxidative potential of atmospheric particulate matter sources: application to a one-year study in Chamonix, 1045 France, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 9617–9629, doi:10.5194/acp-18-9617-2018, 2018.