



Opredelitev virov delcev PM₁₀ v Celju



Opredelitev virov delcev PM₁₀ v Celju



AGENCIJA REPUBLIKE SLOVENIJE ZA OKOLJE

V Ljubljani, maj 2011

Izdajatelj:

Ministrstvo za okolje in prostor
Agencija RS za okolje
Vojkova 1b, Ljubljana
Spletni naslov: www.arso.gov.si
e-naslov: gp.arso@gov.si

Urednik:

mag.Tanja Bolte

Avtorji:

Tanja Koleša
mag.Andrej Šegula
Gregor Muri

Kartografija:

Aleš Veršič

Meritve črnega ogljika z Aethalometrom je izvedlo podjetje Aerosol d.o.o..

dr. Silvo Žlebir
Generalni direktor

KAZALO

1. UVOD.....	5
2. ZAKONSKE OSNOVE	7
3. MERILNO MESTO	8
4. EMISIJE	10
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
5.3.3. Organski in elementarni ogljik.....	15
5.3.3. Levoglukozan.....	15
5.4. Statistični model PCA za določitev virov emisij	16
5.5. Meteorološke razmere v času vzorčenja.....	16
6. REZULTATI.....	17
6.1. Rezultati meritev	17
6.2. Viri emisij	19
7. MERITVE ČRNEGA OGLJIKA Z AETHALOMETROM	22
8. ZAKLJUČEK.....	23
9. REFERENCE	24

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 bolezni 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. Na Agenciji Republike Slovenije za okolje smo v letu 2008 kupili 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 v enem letu izmenično vzorčimo delce PM_{10} v zunanjem zraku na dveh merilnih mestih, tako da na vsakem merilnem mestu pokrijemo obdobje vseh štirih letnih časov. Vzorčenje in analizo smo v letu 2010 izvajali v skladu s Programom monitoringa kakovosti zunanjega zraka za leto 2010. 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), ionov, elementarnega in organskega ogljika ter levoglukozana .

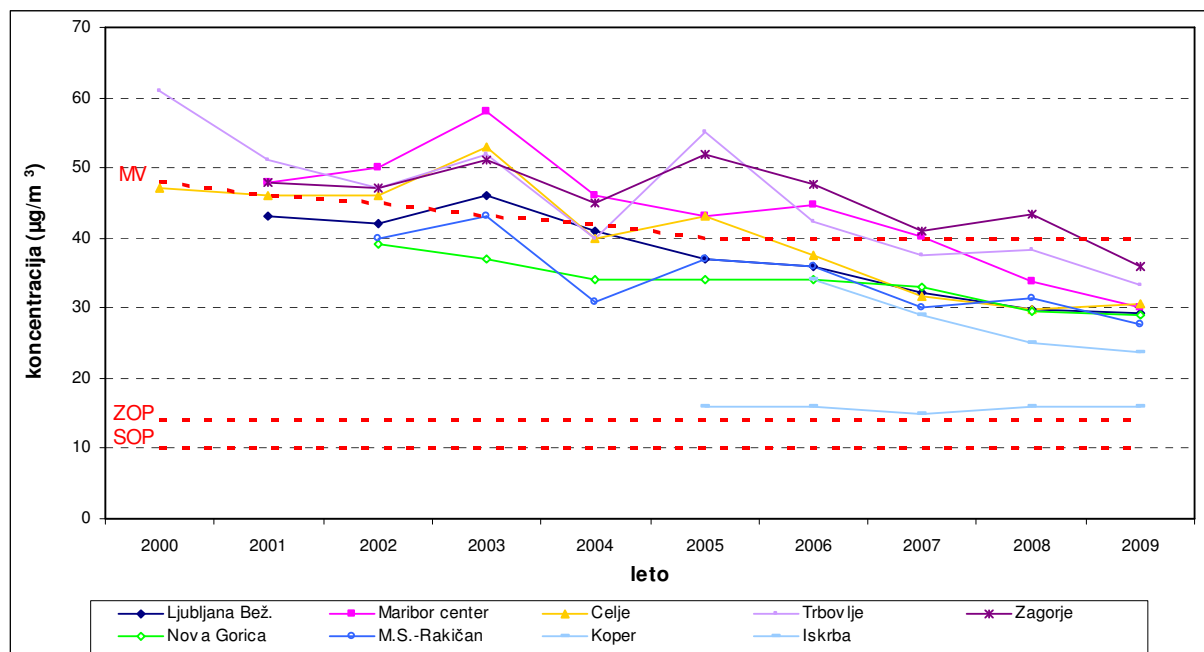
Uredba o kakovosti zunanjega zraka (Ur.l.RS, št. 9/11) predpisuje dovoljene mejne vrednosti koncentracij delcev PM_{10} za zaščito zdravja - mejno dnevno vrednost in dovoljeno letno število prekorajitev le-te ter mejno letno vrednost. Letni pregled onesnaženosti zraka z delci na skupaj 10 merilnih mestih po Sloveniji v letu 2009 je podan v Tabeli 1. Graf 1 grafično prikazuje te podatke.

Tabela 1: Koncentracije delcev PM₁₀ v zraku (µg/m³) v letu 2009

Postaje	Leto**		Dan**		korek. faktor		
	% pod	C _p	max	>MV	pozimi		poleti
					jan-mar	okt-dec	
Ljubljana Bežigrad	98	29	131	30	1,24	1,24	1,03
Ljubljana BF (R)	98	26	114	25			
Maribor center (R)	99	30	149	35			
Celje	99	31	124	42	1,12	1,12	1,00
Trbovlje	95	33	134	48	1,27	1,27	1,04
Zagorje	96	36	156	56	1,30	1,30	1,00
Murska S.-Rakičan	97	29	116	31	1,22	1,22	1,10
Nova Gorica	99	28	68	24	1,20	1,00	1,00
Koper	91	24	65	2	1,30	1,30	1,00
Iskrba (R)	97	16	100	5			
Ljubljana center	87	48	179	113	1,30	1,30	1,30
MO Maribor	98	30	139	24	1,30	1,30	1,30
Vnajarje (R)*	74	23	113*	7*			
Pesje	98	22	108	12	1,30	1,30	1,30
Škale	97	24	128	13	1,30	1,30	1,30
Prapretno	91	31	120	20	1,30	1,30	1,30
Morsko (R)	94	20	109	14			
Gorenje Polje (R)	99	23	131	16			

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 potekajo z referenčnim merilnikom – LVS
 * premalo veljavnih podatkov-informativni podatki



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 2010 izmenično vzorčili delce PM₁₀ na merilnih mestih Nova Gorica in Celje. 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

CELJE
21.4. - 12.7.2010
4.11.2010 - 8.2.2011

V Tabeli 2 so zapisana obdobja vzorčenja delcev PM₁₀ na merilnem mestu Celje. Za zimsko obdobje smo s pomočjo statističnega modela PCA (principle component analysis) na podlagi pridobljenih rezultatov okvirno določili prispevke posameznih virov emisij delcev PM₁₀ za omenjeno merilno mesto. V poletnem obdobju so koncentracije delcev PM₁₀ bistveno nižje, kot v zimskem, zato s pomočjo statističnega modela PCA nismo dobili ustreznih virov emisij delcev PM₁₀. Za poletno obdobje so tako v nadaljevanju objavljene le koncentracije delcev in njihova kemijska analiza.

2. ZAKONSKE OSNOVE

Osnova slovenske zakonodaje na področju kakovosti zunanjega 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).

11.6.2008 je bila sprejeta Direktiva o kakovosti zunanjega zraka in čistejšem zraku za Evropo. Slovenija je omenjeno direktivo transponirala februarja 2011 z Uredbo o kakovosti zunanjega zraka. Manjka pa nam še Pravilnik o ocenjevanju zunanjega zraka, kamor naj bi bile prenesene še določene zahteve direktive. S sprejetjem te Uredbe so prenehale veljati vse Uredbe (ki so bile sprejete leta 2002), z izjemo Uredbe o arzenu, kadmiju, živem srebru, niklju in policikličnih aromatskih ogljikovodikih v zunanjem zraku.

Iz tega razloga se bomo v poročilu sklicevali na direktivo EU in na člene omenjene direktive.

V veljavi je sledeča zakonodaja s področja kakovosti zunanjega zraka:, ki

- Uredba o kakovosti zunanjega zraka (Ur.l.RS,št. 9/11),
- Uredba o arzenu, 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),
- 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 zunanjega 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, 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 2010:

	dan	leto
delci PM ₁₀ (µg/m ³)	50 (MV) ¹ 20 (SOP) 30 (ZOP)	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 zunanjem zraku sicer predpisuje koncentracije v µg/m³, vendar bomo zaradi nizkih vrednosti in zaradi lažje primerjave z ostalimi kovinami podajali koncentracije v ng/m³.

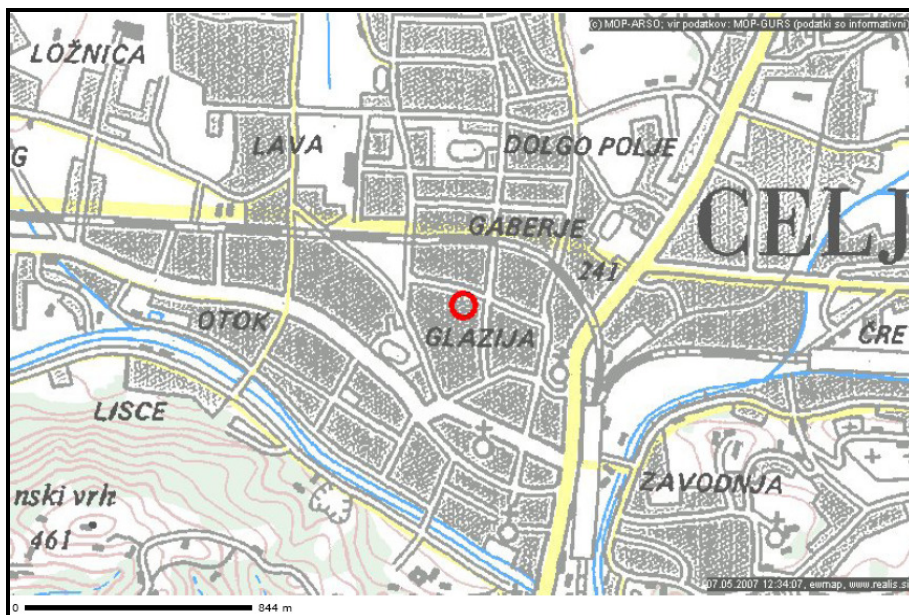
3. MERILNO MESTO

Celje je mesto v osrednji Sloveniji in je z 50.000 prebivalci tretje največje mesto v Sloveniji. Agencija za okolje ima postavljeno postajo za spremljanje kakovosti zraka na Oblakovi ulici 5. Merilno mesto Celje uvrščamo v tip mestno ozadje.

V Tabeli 4 so predstavljene koordinate in nadmorska višina merilnega mesta Celje. Slike 1 do 3 prikazujejo merilno mesto.

Tabela 4: Nadmorska višina in koordinate merilnega mesta Celje

Gauss-Krugerjeve koordinate		Nadmorska višina
GKY	GKX	
520614	121189	238 m



Slika 1: Merilno mesto Celje: zemljevid



Slika 2: Merilno mesto Celje



Slika 3: Merilno mesto Celje

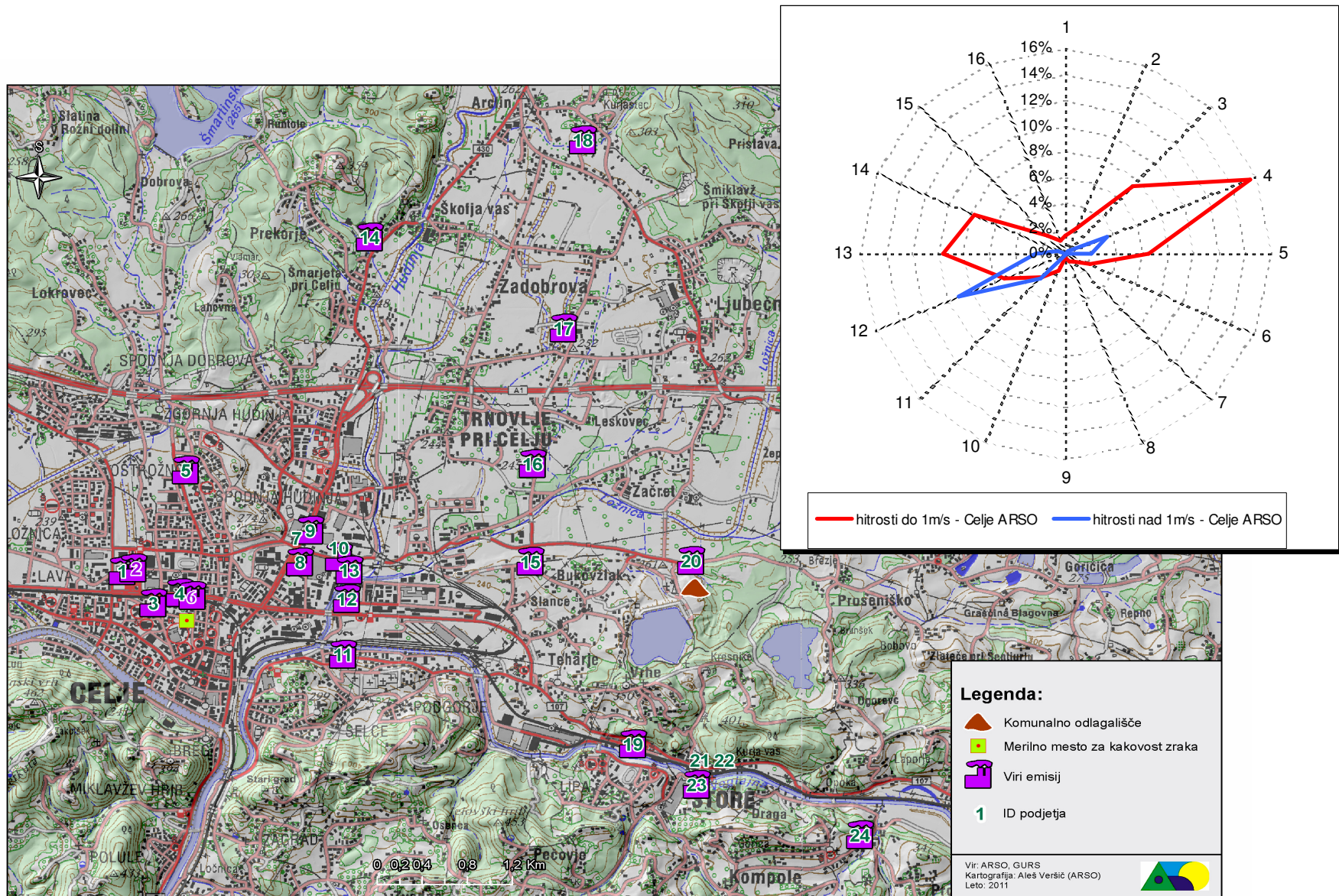
4. EMISIJE

Na osnovi oddanih letnih poročil na Agenciji RS za okolje smo zbrali podatke o letnih količinah izpuščenih snovi v zrak iz industrijskih obratov. V občini Celje je 24 podjetij, ki so oddala letna poročila o emisijah snovi v zrak za leto 2009. 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).

V Tabeli 5 so za posamezen industrijski obrat napisana onesnaževala, ki so pridobljena preko letnih poročil za leto 2009. Podatki zajemajo samo zajete emisije, ki se odvajajo v okolje skozi definirane izpuste. Slika 4 prikazuje karto Celja na kateri je označeno merilno mesto in industrijski obrati. Industrijski obrati so označeni s številkami, ki so identične tistim v Tabeli 5. Poleg karte so narisane tudi rože vetrov, ki prikazujejo prevladujočo smer vetra v času meritev v zimskem obdobju.

Tabela 5: Emisije snovi v zrak iz industrijskih obratov za leto 2009

	UPRAVLJALEC	ONESNAŽEVALA
1	CETIS, grafično podjetje d.d.	PM ₁₀ , PAH
2	AERO, kemična, grafična in papirna industrija, d.d.	CO, SO ₂
3	CRI CELJE REHABILITACIJA, PROIZVODNJA, STORITVE D.O.O.	PM ₁₀
4	HELEDIS D.O.O.	TEŽKE KOVINE
5	ENERGETIKA CELJE, JAVNO PODJETJE, D.O.O.	NO ₂ , PM ₁₀
6	ZLATARNA CELJE družba za proizvodnjo in promet s plemenitimi kovinami d.d.	NO ₂ , PM ₁₀
7	EMO ETT D.O.O.	PM ₁₀
8	EMO FRITE PROIZVODNJA, TRGOVINA, STORITVE, D.O.O.	PM ₁₀
9	MERKSCHA, FURNIRNICA, d.o.o.	CO, NO ₂ , PM ₁₀ , PAH
10	AVTOTEHNIKA Trgovsko in proizvodno podjetje Celje d.o.o.	PM ₁₀ , PAH
11	PROFAGUS, LESNA INDUSTRIJA, d.o.o.	PM ₁₀ , PAH
12	CINKARNA, METALURŠKO KEMIČNA INDUSTRIJA CELJE, D.D.	CO, SO ₂ , NO ₂ , PM ₁₀ , PAH, TEŽKE KOVINE
13	CONTAINER D.O.O.	PM ₁₀
14	ETOL TOVARNA AROM IN ETERIČNIH OLJ, D.D.	CO, NO ₂ , PM ₁₀ , PAH
15	AVTO PRINC, TRGOVINA IN SERVIS d.o.o.	PM ₁₀
16	AVTOKLEPARSTVO IN AVTOLIČARSTVO GORJAK DEJAN s.p.	PM ₁₀
17	AVTO - KOŠTOMAJ MARJAN KOŠTOMAJ S.P.	PM ₁₀
18	MAGLES KOVINSKA IN LESNA GALANTERIJATEODOR BRANCE, S.P.	PM ₁₀
19	BOSIO d.o.o.	PAH
20	SIMBIO, družba za ravnanje z odpadki d.o.o.	CO, SO ₂ , NO ₂
21	ŠTORE STEEL, D.O.O.	CO, NO ₂ , PM ₁₀ , TEŽKE KOVINE
22	VALJI, D.O.O. ŠTORE	CO, NO ₂ , PM ₁₀ , PAH, TEŽKE KOVINE
23	KOVIS LIVARNA D.O.O.	CO, SO ₂ , NO ₂ , PM ₁₀ , PAH, TEŽKE KOVINE
24	ADUT D.O.O.	CO, SO ₂ , NO ₂ , PM ₁₀



Slika 5: Karta Celja z viri emisij (Tabela 5) in rože vetrov

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 (2,00000 g). Nato stehtamo 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

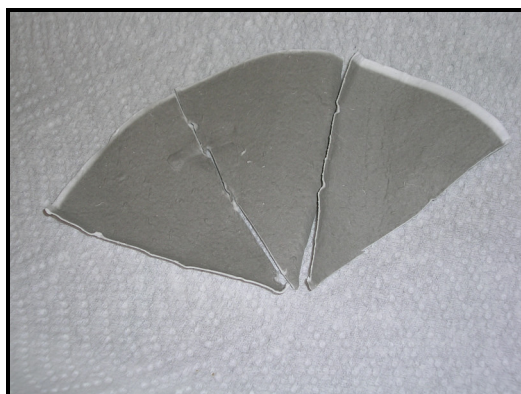
Delci PM₁₀ so bili analizirani na parametre, ki so napisani v Tabeli 7.

Tabela 7: 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	
Levoglukozan	

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 filterih 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 Shimadzu, na koloni Shodex IC YK - 421, dimenzije 4,6 \times 125 mm, z inštalirano predkolono. Na kolono injiciramo 100 μL vzorca. V obeh inštrumentih za detekcijo ionov uporabljamo detektor za merjenje prevodnosti.

5.3.3. 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 (MnO_2), kjer se ogljik oksidira v CO_2 . Nastali CO_2 se meša z vodikom, v metanatorju (Ni katalizator) pa se reducira v CH_4 , ki se končno detektira s FID detektorjem. Nato se inštrument preklopi v oksidativno atmosfero (He + 10% O_2), 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 CO_2 in CH_4 so enake kot v reduktivni atmosferi, ravno tako detekcija. Na koncu skozi inštrument potuje še kalibracijski plin (He + 5% CH_4), 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.

5.3.3. Levoglukoza

Levoglukoza 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. Inuma 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 posameznimi 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 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.

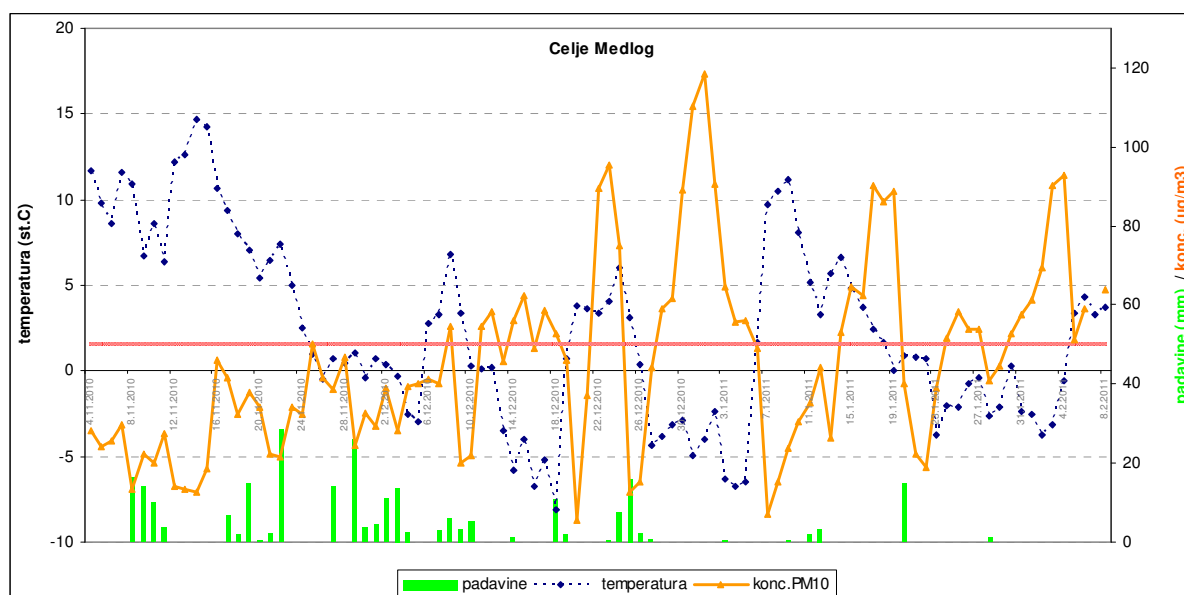
Pri obdelavi naših podatkov smo koncentracije vseh parametrov iz določenega obdobja vnesli v model PCA, ki nato po različnih virih emisij razvrsti elemente s številkami od nič do ena. Bolj kot se številka približuje enici, večja je zastopanost tega elementa v posameznem viru emisij. Model v vsakem viru 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

Onesnaženost zraka se je v novembru 2010 glede na prejšnji mesec zaradi izrazito spremenljivega vremena spet nekoliko zmanjšala. Najdaljše obdobje brez padavin je trajalo le 5 dni. Onesnaženost zraka je decembra zaradi zimskih temperatur in daljših obdobj stabilnega vremena s temperaturnimi inverzijami dosegla najvišjo raven od začetka jeseni. To

je najbolj očitno pri delcih PM₁₀. Velika onesnaženost zraka z delci PM₁₀ se je iz decembra prejšnjega leta nadaljevala v januar 2011, medtem ko so se koncentracije drugih onesnaževal nekoliko znižale. Vremenske razmere so bile v januarju ugodnejše, saj je bilo ob sicer zimskih temperaturah bolj vetrovno. Nezmanjšane koncentracije delcev pa so predvsem posledica večje potrebe po ogrevanju zaradi nizkih temperatur, pri čemer zrak najbolj onesnažujejo manjše kurilne naprave. Velika onesnaženost zraka z delci PM₁₀ se je iz decembra prejšnjega leta nadaljevala v januar in februar. Tudi raven koncentracij drugih onesnaževal je bila sorazmerno visoka. Vremenske razmere, ki vplivajo na kakovost zraka, v februarju niso bile ugodne, saj smo imeli dve več kot deset dni dolgi obdobji suhega in hladnega zimskega vremena. Da ni bil zrak še bolj onesnažen, je bil kriv prevladujoč severovzhodni veter v nižjih plasteh, tako da ni bilo temperaturne inverzije v prizemni plasti. Spet moramo omeniti, da pozimi zrak v veliki meri onesnažujejo manjše kurilne naprave.

Primerjava koncentracij delcev PM₁₀, temperature in količine padavin obdobju vzorčenja je prikazana na Grafu 2. Podatki o padavinah so iz meteorološke postaje Celje Medlog.



Graf 2: Primerjava koncentracij delcev PM₁₀, temperature in količine padavin obdobju vzorčenja

6. REZULTATI

6.1. Rezultati meritev

V Tabelah 8-13 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 prekorajitev mejne dnevne vrednosti

	delci PM ₁₀	
	Cp µg/m ³	> MV
Poletno obdobje (21.4.2010 - 12.7. 2010; 80 dni)	18	0
Zimsko obdobje (4.11.2010 - 8.2. 2011; 93 dni)	51	45
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
Poletno obdobje	0,08	0,37	0,15	0,24	0,03
Zimsko obdobje	5,6	10,4	5,5	5,0	0,68
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
Poletno obdobje	0,36	0,21	2,5	7,8	114	0,89	2,7	6,3	265
Zimsko obdobje	0,77	0,78	3,7	21,2	129	1,0	5,0	12,9	541
Letna mejna vrednost	6	5	20	500	/	/	/	/	/

ng/m ³	Kobalt	Baker	Cink	Selen	Galij	Stroncij	Molibden	Antimon	Talij
Poletno obdobje	0,09	8,5	60,6	0,49	0,07	1,1	0,85	0,66	0,03
Zimsko obdobje	0,19	21,5	167,8	0,78	0,14	1,8	1,9	1,9	0,10
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
Poletno obdobje	0,67	0,96	0,14	2,5	0,45	0,04	0,11	0,07
Zimsko obdobje	5,0	2,4	0,61	3,3	0,58	0,96	0,31	0,07
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
Poletno obdobje	1,2	5,1
Zimsko obdobje	3,3	17,1
Letna mejna vrednost	/	/

/ Letna mejna vrednost zakonsko ni določena

Tabela 12: Povprečne koncentracije levoglukošana v delcih PM₁₀

$\mu\text{g}/\text{m}^3$	levoglukošan
Poletno obdobje	0,22
Zimsko obdobje	5,1
Letna mejna vrednost	/

/ Letna mejna vrednost zakonsko ni določena

6.2. Viri emisij

Emisije iz posameznih virov so odvisne od letnega časa. V zimskem času je več individualnih kurišč, v poletnem času pa resuspenzije. Seveda ob predpostavki, da sta prispevka iz promet in industrije skozi vsa obdobja enaka. Pri vsem tem igra zelo pomembno vlogo meteorologija, ki je v zimskem času neugodna (temperaturne inverzije) in je velik razlog za povišane koncentracije tako delcev, kot tudi drugih onesnaževal.

V Tabeli 14 je prikazana porazdelitev virov emisij delcev PM₁₀ v zimskem obdobju, ki smo jih dobili s pomočjo statističnega modela.

Tabela 13: Viri emisij s pripadajočimi indikatorji dobljenimi s statističnim modelom PCA v zimskem obdobju

ZIMSKO OBDOBJE	Vir 1		Vir 2		Vir 3		Vir 4	
VIR EMISIJ	Mešani vir (promet+industrija)		Sekundarni delci		Kurjenje lesa		Resuspenzija	
	Cink	0,94	Amonij	0,92	PAH 1*	0,90	Aluminij	0,79
	Mangan	0,93	Nitrat	0,84	PAH 2*	0,89	Kalcij	0,78
	Krom	0,85	Sulfat	0,83	PAH 3*	0,89	Natrij	0,68
	Galij	0,85	Kalij	0,77	PAH 4*	0,89	EC	0,50
	Nikelj	0,84	Selen	0,73	PAH 5*	0,88		
	Kadmij	0,84	Stroncij	0,73	levoglukošan	0,86		
	Svinec	0,84	Vanadij	0,67	OC	0,80		
	Železo	0,79	Arzen	0,50	EC	0,66		
	Baker	0,79			Kalij	0,55		
	Talij	0,71						
	Klorid	0,68						
	Magnezij	0,68						
	Molibden	0,58						
	Arzen	0,55						
	Kobalt	0,55						
DELEŽ VIRA	31%		17%		24%		9%	

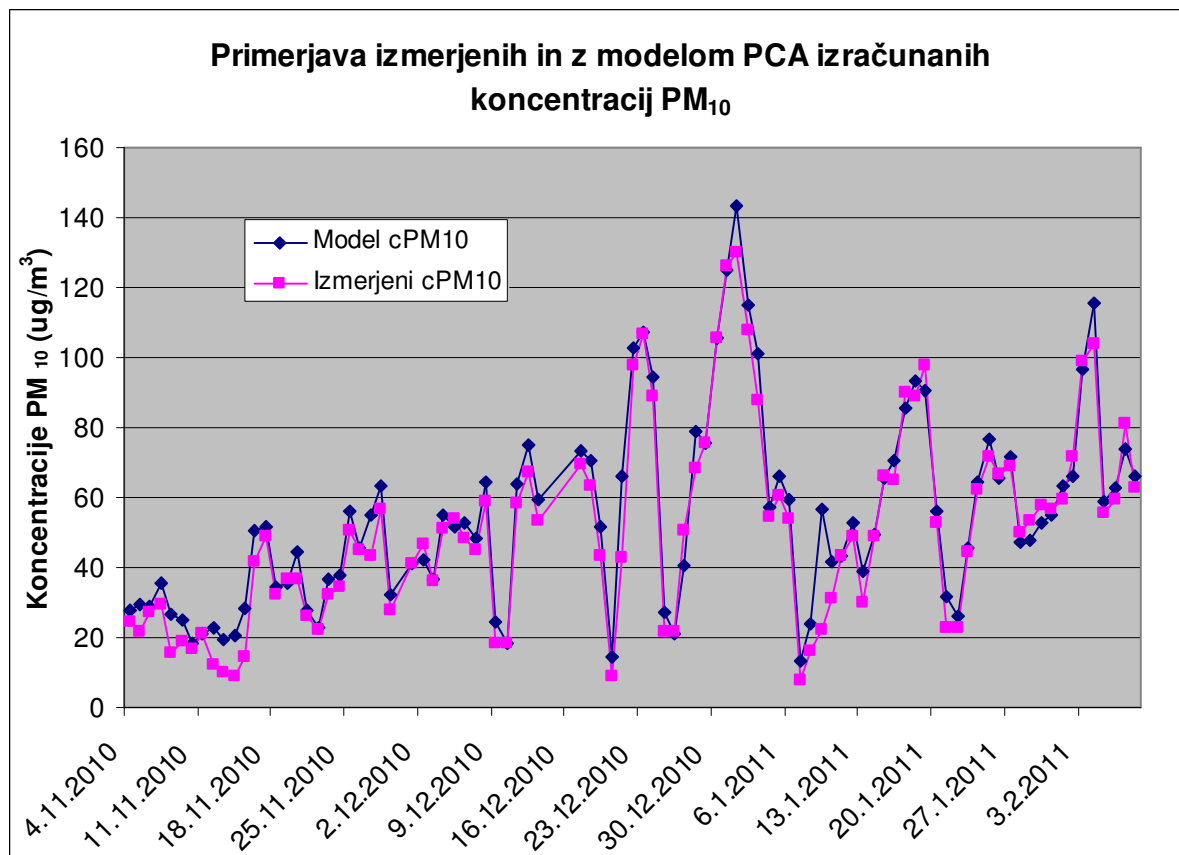
* ...PAH 1- benzo(a)antracen, PAH 2- benzo(b,j,k)fluoranten, PAH 3- benzo(a)piren, PAH 4-indeno(1,2,3-cd)piren,

PAH 5- dibenzo(a,h)antracen

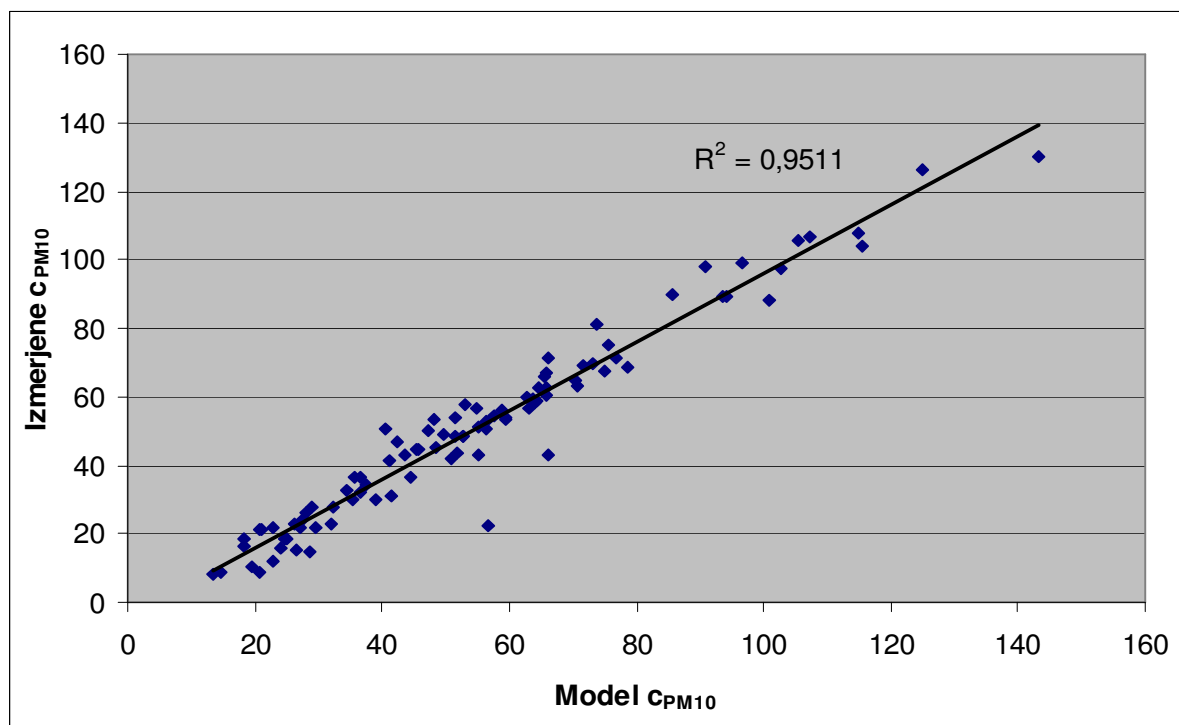
EC-elementarni ogljik, OC-organski ogljik

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 %.

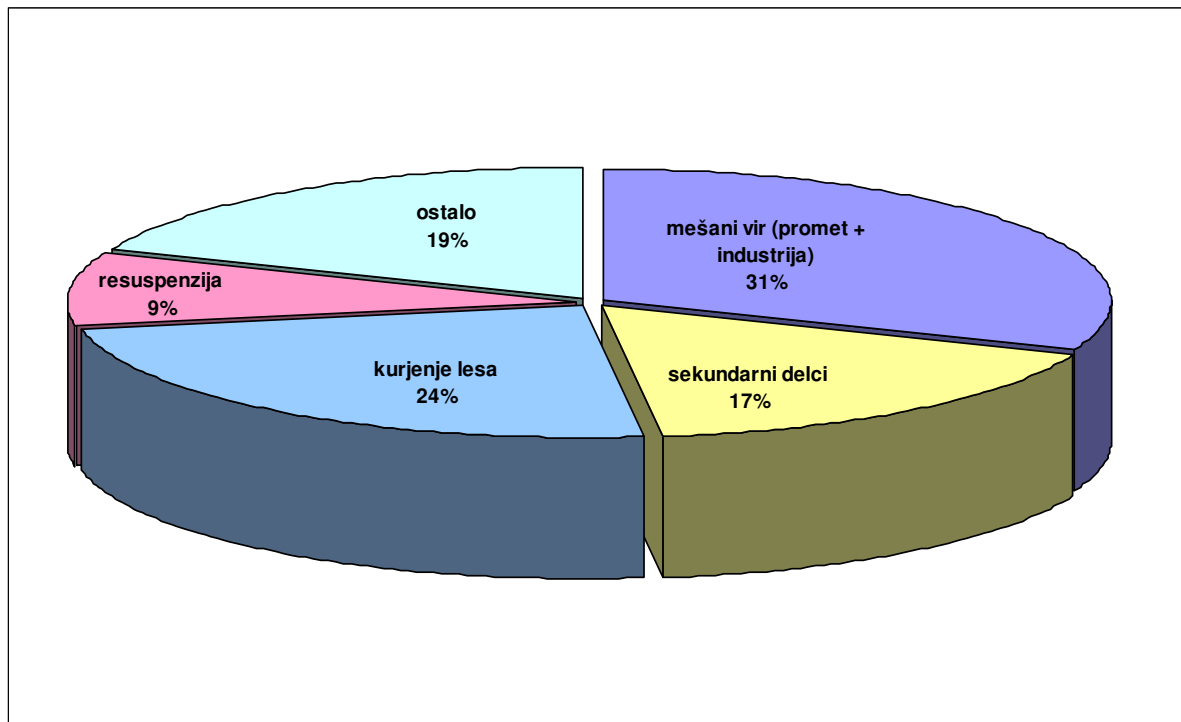
Graf 8 prikazuje dnevno primerjavo obeh koncentracij delcev PM₁₀ (izračunano z modelom in izmerjeno), Graf 9 pa prikazuje ujemanje obeh koncentracij, ki je 95 %.



Graf 3: Primerjava izmerjenih koncentracij PM₁₀ z izračunanimi s statističnim modelom PCA



Graf 4: Ujemanje izmerjenih koncentracij PM₁₀ z izračunanimi s statističnim modelom PCA



Slika 7: Viri določeni s statističnim modelom PCA

Iz Tabele 14 in iz Slike 7 je razvidno, da so na merilnem mestu Celje 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 jih navede, kot mešanica virov. Pri posameznih indikatorjih so v oklepaju napisane reference po katerih smo jih povzeli.

Največji delež z 31 % ($\sim 15,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) emisij delcev PM_{10} je mešanica dveh virov: prometa in industrije. Večina vseh indikatorjev, ki jih je izpostavil statistični model PCA so značilni za oba vira, zato je težko ovrednotiti njun prispevek posamezno.

Naslednji vir z 24 % ($\sim 12,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) predstavlja kurjenje 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 tudi levoglukozan, ki je eden od produktov, ki nastane pri zgorevanju celuloze in je indikator zgorevanja lesa v atmosferskih delcih. Kalij je prav tako indikator za kurjenje lesa (Morawska and Zang 2001). Elementarni ogljik je primarno onesnaževalo in nastaja pri nepopolnem izgorevanju fosilnih goriv in biomase. Organski ogljik je kompleksna mešanica različnih ogljikovodikov in ima lahko primarni in sekundarni izvor. Primarni viri obsegajo procese izgorevanja.

17 % ($\sim 8,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$) delcev PM_{10} ima vir sekundarnega izvora. Sekundarni delci so delci, ki jih prinese od drugega in nimajo lokalnega vira, indikatorja sta sulfat in amonij.

Četrti vir z 9 % ($\sim 4,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) v celoti pripada resuspenziji. Aluminij, kalcij in elementarni ogljik so indikatorji za cestni prah (Morawska and Zang 2001).

19 % ($\sim 9,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 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,...in sodobni kotli in peči z nizkimi emisijami onesnaževal). S tem bi lahko bistveno prispevali k zmanjšanju koncentracije delcev PM_{10} , kajti do preseganj prihaja izključno v zimskem obdobju (januar - marec, oktober – december).

7. MERITVE ČRNEGA OGLJIKA Z AETHALOMETROM

Aerosoliziran črni ogljik je primarni produkt nepopolnega zgorevanje ogljičnih goriv in je dober kazalec primarnih emisij, zato se ga pogosto uporablja za spremljanje učinkovitosti ukrepov za zmanjšanje delcev v zraku (PM_{10} ali $\text{PM}_{2,5}$). Merili smo ga z Aethalometrom (AE31-ER), ki vzorči zrak s pretokom nekaj litrov na minuto skozi filtrski trak iz kvarčnih vlaken. Nad filtrom je izvor svetlobe, pod njim pa so detektorji, ki merijo prepustnost traku za svetlobo. Koncentracijo črnega ogljika izračunamo iz atenuacije svetlobe z valovno dolžino 880 nm. Na delu filtra, skozi katerega teče zrak, se nabirajo aerosoli. Absorbpcijo merimo relativno glede na vzporedno meritev optične prepustnosti referenčnega dela istega filtra, skozi katerega zrak ne teče. To naredimo enkrat na merilno periodo, ki je tipično nekaj minut. Atenuacija je definirana kot logaritem razmerja meritve intenzitete svetlobe pod referenčnim delom filtra in delom, na katerem se nabirajo aerosolizirani delci. Iz spremembe atenuacije v merilni periodi izračunamo s specifičnim masnim presekom absorpcije koncentracijo črnega ogljika v merilni periodi. Meritve prispevka črnega ogljika smo izvajali z Aethalometrom pri različnih valovnih dolžinah, kar omogoča določitev deleža »črnega« ogljika, ki nastane pri izgorevanju fosilnih goriv ter »rjavega« ogljika, ki nastane pri kurjenju biomase v individualnih kuriščih. Vzporedno so bile izvedene meritve OC/EC, ki omogočajo izračun prispevka obeh virov k masi vseh ogljičnih aerosolov.

Meritve v Celju so potekale v obdobju od 20.7.2010 do 11.5.2011 na mobilni postaji ter na območju celjske bolnišnice. Meritve smo ločili na poletno in zimsko obdobje, ki se zaradi prispevka ogrevanja močno razlikujeta. Poleti smo izmerili povprečno koncentracijo črnega ogljika $2,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na mobilni postaji in $1,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ v bolnišnici, v obeh primerih je okoli 90 % črnega ogljika pripadlo izgorevanju fosilnih goriv (promet). Pozimi smo pri bolnišnici izmerili $4,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, pri čemer je prispevek kurjenja biomase približno 30 %. Izračun deležev posameznih izvorov pri ogljičnih aerosolih za zimsko obdobje kaže na večinski prispevek kurjenja lesa (68 % CM), 23 % fosilna goriva ter 9 % prispevka ostalih virov. Izračuni kažejo, da ogljični aerosoli predstavljajo okoli 2/3 aerosolov v PM_{10} .

Tabela 14: Prispevki fosilnega goriva (promet) in kurjenja biomase (ogrevanje) k masi ogljičnih aerosolov pozimi, Celje (december 2011 - marec 2012). Natančnost je približno 10% za črni ogljik in 25% za ogljične aerosole.

	Celje	
	fosilna goriva (promet)	kurjenje biomase
črni ogljik	70%	30%
vsi ogljični aerosoli	23%	67%

8. ZAKLJUČEK

Cilj meritev delcev PM_{10} z visoko volumskim vzorčevalnikom Digitel je bil pridobiti relevantne informacije o kemijskih in fizikalnih lastnostih delcev na merilnem mestu Celje ter analizirati in določiti prispevke posameznih najpomembnejših virov emisij. Vzorčenje delcev PM_{10} na merilnem mestu Celje je bilo opravljeno v dveh ločenih obdobjih. V poletnem obdobju so meritve potekale od 21.4. do 12.7.2010, v zimskem obdobju pa od 4.11.2010 do 8.2.2011.

Povprečna koncentracija delcev PM_{10} v poletnem obdobju merjenja je znašala $18 \mu\text{g}/\text{m}^3$, dnevna mejna vrednost $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ni bila v tem obdobju nikoli presežena. V zimskem obdobju je povprečna koncentracija delcev PM_{10} znašala $51 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 45 krat je bila presežena dnevna mejna vrednost $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, kar je več kot dovoljuje zakonodaja v celem letu (35-krat je letno dovoljeno preseganje dnevne mejne vrednosti $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Delci PM_{10} so bili analizirani na težke kovine, PAH, ione, elementarni in organski ogljik ter levoglukozan. Glede na to, da je večino preseganj v zimskem času, je smiselno ukrepe usmeriti v zmanjšanje prispevkov virov prav v tem obdobju.

S pomočjo statističnega modela PCA (principle component analysis) smo na podlagi teh pridobljenih rezultatov določili prispevke posameznih virov emisij delcev PM_{10} za zimsko obdobje na merilnem mestu Celje. V Tabeli 16 so zbrani deleži posameznih virov.

Tabela 16: Viri emisij na merilnem mestu Celje

VIRI	OBDOBJE	ZIMA	
		%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Promet + industrija		31	15,8
Sekundarni delci		17	8,7
Kurjenje lesa		24	12,2
Resuspenzija		9	4,6
Ostalo		19	9,7

Iz tabele je razvidno, da na območju Celja v zimskem obdobju največji delež pri nastanku delcev PM_{10} prispevajo promet, industrija in kurjenje lesa. Velik delež delcev PM_{10} ima vir sekundarnega izvora, kar pomeni da je pripotoval od daleč in nima lokalnega vira.

Poleg določitve koncentracije delcev PM_{10} in nato njihove kemijske analize smo na tem merilnem mestu izvedli tudi meritve črnega ogljika z aethalometrom, ki je primarni produkt nepopolnega zgorevanje ogljičnih goriv in je dober kazalec primarnih emisij. Prispevki prometa h koncentracijam črnega ogljika so bili 70%, kurjenja biomase pa 30%. Za koncentracije vseh ogljičnih aerosolov velja, da so prispevki kurjenja lesa (67%) večji od prispevkov prometa (23%).

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.