

## OCENA ONESNAŽENOSTI ZRAKA Z OZONOM V OBMORSKEM DELU SLOVENIJE Z UPORABO PASIVNIH VZORČEVALNIKOV

Agnes ŠŌMEN JOKSIĆ

Zavod za zdravstveno varstvo Koper, SI-6000 Koper, Vojkovo nabrežje 4a

in

Univerza na Primorskem, Visoka šola za zdravstvo Izola, SI-6310 Izola, Polje 42, Slovenija

E-mail: agnes.somen@zzv-kp.si

Franka CEPAK

Zavod za zdravstveno varstvo Koper, SI-6000 Koper, Vojkovo nabrežje 4a, Slovenija

Smiljana ŠKVARČ

Univerza na Primorskem, Primorski inštitut za naravoslovne in tehnične vede, SI-6000 Koper, Muzejski trg 2, Slovenija

### IZVLEČEK

Ocenjena je kakovost zraka zaradi onesnaženosti z ozonom na osnovi pasivnega vzorčenja na posameznih območjih obmorskega dela Slovenije in zaledja. Statistično ovrednotenje indikativne metode je temeljilo na primerjavi rezultatov meritev z dvema vrstama pasivnih vzorčevalnikov in primerjavi rezultatov pasivnih meritev z rezultati avtomatskih meritev. Rezultati se medsebojno dobro ujemajo, metoda izpolnjuje zahteve evropske zakonodaje glede kakovosti pridobljenih podatkov za spremljanje stanja kakovosti zraka na različnih lokacijah južne Primorske, kjer avtomatske meritve niso zagotovljene. Najnižje koncentracije ozona, okrog  $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , so bile izmerjene ob obali in na lokacijah, obremenjenih s prometom, srednje koncentracije okrog  $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$  so bile izmerjene na višjih legah in v notranjosti, najvišje koncentracije, med  $120$  in  $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , pa so bile izmerjene na višjih obalnih legah, zlasti na legah z značilnostmi proti morju odprte atmosfere in na lokacijah, neobremenjenih s prometom.

**Ključne besede:** ozon, pasivni vzorčevalniki, indikativne meritve, onesnaženje zraka

## VALUTAZIONE DELL'INQUINAMENTO DA OZONO DELL'ARIA NELLA REGIONE COSTIERA SLOVENA CON L'AUSILIO DI CAMPIONATORI PASSIVI

### SINTESI

L'articolo presenta la valutazione della qualità dell'aria in relazione all'inquinamento da ozono, con l'ausilio di campionatori (di diffusione) passivi, in determinate aree della costa slovena e dell'entroterra. La valutazione statistica del metodo indicativo è basata sul confronto dei risultati delle misurazioni effettuate con due tipi di campionatori passivi e sul confronto fra i risultati delle misurazioni passive e i risultati delle misurazioni automatiche. Fra di loro i risultati combaciano bene, ed il metodo soddisfa le richieste della legislatura europea in merito alla qualità dei dati ottenuti per il monitoraggio dello stato qualitativo dell'aria in diverse aree del Litorale meridionale, dove le misurazioni automatiche non vengono effettuate. Le concentrazioni più basse di ozono, circa  $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , corrispondono a località soggette a traffico intenso. Concentrazioni intermedie, pari a circa  $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , sono tipiche dell'entroterra, mentre le concentrazioni di ozono più elevate, tra  $120$  e  $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , sono state registrate in aree costiere a quota più alta, rivolte al mare e non soggette a traffico intenso.

**Parole chiave:** ozono, campionatori passivi, misurazioni indicative, inquinamento dell'aria

## UVOD

Ozon postaja eden izmed najpomembnejših in najbolj zaskrbljujočih onesnaževal zunanega zraka v Evropi. Nastaja s fotokemično reakcijo iz dušikovih oksidov (najpomembnejši vir je promet) in lahkih organskih snovi (industrija, promet, bencinske črpalke in naravni viri, na primer vegetacija) (Günther *et al.*, 2000; Mohamed *et al.*, 2002), ki jim zato pravimo predhodniki ozona oziroma prekursorji. Vremenske razmere so poleg emisij predhodnikov ozona in atmosferske kemije glavni povzročitelj rednega pojavljanja povišanih koncentracij ozona v zraku, kar se v poletnem času redno dogaja zlasti na Primorskem (ARSO, 2007b). Ozon je sicer problem celotne Evrope (EEA, 2007). V letu 2006 so bile skoraj v vsaki državi skoraj vsak poletni mesec in na večini merilnih postaj v severozahodni in južni Evropi v poletnem času povišane koncentracije ozona, ki redno presegajo opozorilno vrednost za enurno povprečje, OV (180  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) in alarmno vrednost za enurno povprečje, AV (240  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) (glej Tabelo 1).

V nekaterih raziskavah so avtorji pokazali, da se vrednosti ozona na posameznih mikrolokacijah zelo razlikujejo od vrednosti, izmerjenih na merilnih mestih v sklopu mreže avtomatskih merilnih postaj (Liu, *et al.*, 1993, 1997; Weschler, 2004). Poleg tega je pomanjkljivost avtomatskih meritev v tem, da ne upoštevajo prostorskih sprememb v koncentracijah ozona, ki jih povzročajo letne razlike emisijskih razmer in meteoroloških razmer ter razlike med urbanim in ruralnim okoljem (Sather *et al.*, 2001). Meritve na stalnih lokacijah tudi ne upoštevajo razlike v koncentracijah v notranjem in zunanjem zraku, kakor tudi ne različnih vzorcev aktivnosti na osebno izpostavitve, kar je pomembno na primer pri oceni vpliva onesnaženosti zraka na zdravje ljudi (Weschler *et al.*, 1989; NC DHHS, 1999).

Za dopolnitev teh podatkov obstajata dva načina: a) razširitev mreže oziroma postavitve dodatnih avtomat-

skih oziroma kontinuirnih vzorčevalnikov na izbranih lokacijah, kar je z ekonomskega vidika neugodno, saj so stroški postavitve in obratovanja takih merilnikov previsoki, poleg tega pa še vedno ni odpravljen problem reprezentativnosti podatkov na lokalni ravni, in b) z uporabo pasivnih oziroma difuzivnih vzorčevalnikov in sistema indikativnih meritev (EC, 2002), s čimer je omogočena ocena onesnaženja na posameznih mikrolokacijah širšega območja ob veliko manjših stroških in z možnostjo zanesljivejše ocene potencialne izpostavljenosti ljudi. Prednost pasivnih vzorčevalnikov je, da ne potrebujejo sistemov črpalk in napajanja, ne potrebujejo nadzora, z njimi je mogoče zajeti 100-odstotni čas merjenja in široko koncentracijsko območje (od 2 do 400  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) (Brown, 1993; Koutrakis *et al.*, 1993). Njihova prednost je tudi v majhnosti ter preprostosti postavitve. Opravljeni testi in validacije za večtedensko spremljanje (Buzica *et al.*, 2005; Gerboles *et al.*, 2006) so omogočili uporabo pasivnih vzorčevalnikov tako v dopolnilni mreži monitoringov kakovosti zraka (ARSO, 2007a) kot v shemah okolje-zdravstvenih monitoringov (Brown, 2000; Helaleh *et al.*, 2002). Glavna pomanjkljivost pasivnih vzorčevalnikov je, da ne zagotavljajo podatkov o povprečnih urnih vrednostih posameznega onesnaževala, temveč skupno koncentracijsko povprečje za čas izpostavljenosti vzorčevalnika. Iz tedenskih meritev na osnovi pasivnih vzorčevalnikov je sicer mogoče s pomočjo statističnih testov izdelati histograme urnih porazdelitev ozona (Krupa *et al.*, 2003; Olcese & Toselli, 2006), vendar je za to potrebno načrtno in dolgotrajnejše zbiranje podatkov pasivnih meritev.

Namen raziskave je bil ovrednotiti uporabnost pasivnih vzorčevalnikov v oceni onesnaženosti zraka z ozonom na lokacijah, kjer avtomatske meritve niso zagotovljene. Cilj je vzpostaviti sistem indikativnih meritev ozona (indikativne meritve so meritve, ki se opravljajo manj pogosto, vendar izpolnjujejo druge cilje glede kakovosti podatkov) z izbrano vrsto pasivnih vzorče-

**Tab. 1: Zakonodajne omejitve koncentracij ozona v zunanjem zraku (EC, 2002; Uradni list RS, 2003).**

**Tab. 1: Legislative limits for ozone in ambient air (EC, 2002; Official Gazette of RS, 2003).**

Parameter	Opis	Mejna vrednost (omejitev)
Opozorilna vrednost	1-urno povprečje meritev	180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Alarmna vrednost	1-urno povprečje meritev	240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Ciljna vrednost za varovanje zdravja ljudi	največja dnevna 8-urna srednja vrednost	120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ne sme biti presežena več kot v 25 dneh v koledarskem letu, izračunano kot povprečje v obdobju treh let – velja do 2010
Ciljna vrednost za varstvo rastlin	AOT40, izračunan iz 1-urnih vrednosti v obdobju od maja do julija	18.000 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).h kot povprečje v obdobju petih let – velja do 2010
Dolgoročno naravnana vrednost za varovanje zdravja ljudi	največja dnevna 8-urna srednja vrednost v koledarskem letu	120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Dolgoročno naravnana vrednost za varstvo rastlin	AOT40, izračunan iz 1-urnih vrednosti v obdobju od maja do julija	6.000 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).h

valnikov na širšem območju južne Primorske, s čimer bi pridobili in v prihodnje spremljali prostorsko sliko kakovosti zraka na tem območju v obdobju pojavljanja povišanih koncentracij ozona v zunanjem zraku. Za uvedbo indikativnih meritev ozona je treba dokazati, da negotovost, vključno z negotovostjo zaradi občasnega vzorčenja, izpolnjuje cilj kakovosti, to je doseganje 30% merilne negotovosti za povprečje posameznih meritev za 95% interval zaupanja (EC, 2002). V ta namen smo primerjali rezultate pasivnih meritev z uporabo dveh komercialno dostopnih pasivnih vzorčevalnikov, in sicer vzorčevalnikov tipa Radiello (RAD1235) in difuzivnih vzorčevalnikov tipa Gradko (DIF 300RTU-Ozone). Slednji so bili po izpostavitvi analizirani v referenčnem laboratoriju v Angliji, vzorčevalniki Radiello pa so bili analizirani v lastnem laboratoriju. Opravili smo tudi validacijo metode določevanja skupnih koncentracij ozona v zraku na osnovi pasivnega vzorčenja z vzorčevalniki Radiello. Rezultate meritev na osnovi pasivnega vzorčenja smo primerjali tudi z rezultati avtomatskih (kontinuirnih) meritev.

## METODE DELA

### Merilna mesta

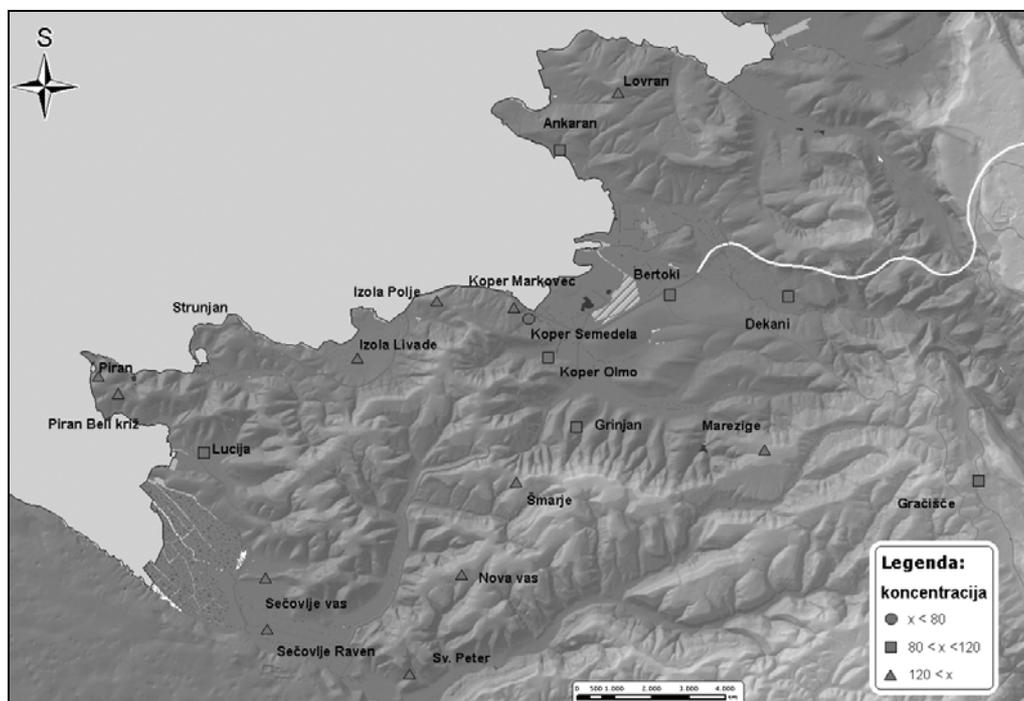
Vzorčevalnike smo namestili na 19 merilnih mestih na območju južne Primorske na površini približno 130 km<sup>2</sup> (Sl. 1). Pri izbiri merilnih mest je bila upoštevana

klasifikacija merilnih mest v skladu s smernicami (EEA, 1999), tako da so bila zastopana predvsem stanovanjska oziroma bivalna območja v mestnih, primestnih in podeželskih okoljih. Vzorčevalniki so bili izpostavljeni od 9. do 25. julija 2007.

Na vsakem merilnem mestu smo izpostavili tri vzorčevalnike. Po končani izpostavitvi smo vzorčevalnike analizirali v laboratoriju v skladu s postopkom, opisanim v nadaljevanju. Vzoredno smo spremljali tudi meteorološke podatke (smer vetra, hitrost vetra, temperatura) in koncentracije ozona v realnem času z avtomatske postaje v Kopru ter z mobilne postaje v Lovranu nad Ankaranom.

### Postopek določitve ozona s pasivnim vzorčenjem

Pasivni vzorčevalniki tipa Radiello (RAD1235) so sestavljeni iz mikroporozne polietilenske cevke, napolnjene s silikagelom, obdelanim s 4,4-dipiridiletlenom. Cevka (dolžina 60 mm, širina 20 mm) je na eni strani zaprta s PTFE-pokrovom. Pri izpostavitvi zrak prehaja skozi porozne stene cevke v notranjost, kjer zaradi ozona poteče kislinsko katalizirana reakcija 4,4-dipiridiletlena v 4-piridilaldehid. Nastali 4-piridilaldehid smo določali v laboratoriju po predhodni reakciji s 3-metil-2-benzotiazolinon hidrazinom. Absorbanco raztopine smo določali spektrofotometrično pri  $430 \pm 5$  nm s spektrometrom Perkin Elmer Lambda Bio 20 v 1 cm kiveti. Reakcija je selektivna in specifična za ozon. V zraku



Sl. 1: Merilna mesta na območju južne Primorske in koncentracije ozona v zraku v  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Fig. 1: Measuring sites in the South Primorska region and concentrations of ozone in ambient air in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

pojavnjajoči se NO<sub>2</sub> ali organske snovi ne motijo določitve. Povprečno koncentracijo ozona v celotnem obdobju izpostavljenosti smo izračunali po spodnji enačbi:

$$C[\mu\text{g}/\text{m}^3] = \frac{m[\mu\text{g}]}{Q[\text{ml}/\text{min}] \cdot t[\text{min}]} \cdot 1.000.000$$

kjer je:

$m$  = masa ozona v  $\mu\text{g}$ ;  $Q$  = hitrost vzorčenja – eksperimentalno določena referenčna vrednost, ki je pri 25 °C (298 °K) in 1013 hPa 24,6 ml/min (Detimmerman *et al.*, 2000);  $t$  = čas izpostavljenosti v minutah.

### Validacija metode določanja ozona s pasivnim vzorčenjem

Pred izvedbo analize je bila opravljena validacija metode (EURACHEM, 1998; Barwick & Ellison, 2000; EURACHEM/CITAC, 2000). Kot kriterij ustreznosti izbrane metode smo opredelili zahtevo evropske direktive (EC, 2002), ki za indikativno, torej pasivno metodo dopušča največ 30% merilne negotovosti meritev. Vsi uporabljeni reagenti za izvedbo meritev so bili ustrezne analitske čistosti in uporabljena oprema ustrezno kalibrirana. Umeritvena krivulja za spektrofotometrično določitev ozona je bila izdelana na sedmih ravneh, in sicer med 10 in 100  $\mu\text{g O}_3$ . Za standardno raztopino je bil uporabljen 4-piridilaldehid, pri čemer 1  $\mu\text{g}$  predstavlja 0,224  $\mu\text{g O}_3$ . Premica je linearna, koeficient korelacije ( $r$ ) regresijske premice znaša  $\geq 0,999$ . Ponovljivost realnih vzorcev, izražena kot relativna standardna deviacija, je znašala  $\pm 15\%$  v celotnem koncentracijskem območju. Kot slepi vzorci so bili uporabljeni pasivni vzorčevalniki, ki niso bili izpostavljeni okolju. Meja detekcije za 7-dnevno izpostavljenost je 2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Izračunana razširjena merilna negotovost metode (pri intervalu zaupanja 95%) znaša 26%.

### Zagotavljanje kakovosti meritev

#### Pasivne meritve

Na vseh merilnih mestih so bili izpostavljeni po trije difuzivni vzorčevalniki. Analize so bile opravljene v 24 urah po zaključenem vzorčenju, sicer je mogoče vzorce v zaprtih epruvetah in v temi hraniti en teden. Pred vsako analizo smo predhodno opravili analizo slepega vzorca in dveh kontrolnih vzorcev. Vpliv temperature na hitrost vzorčenja smo upoštevali v skladu z enačbo:

$$Q_K = Q_{298} \left( \frac{K}{298} \right)^{1,5}$$

kjer je  $Q_K$  hitrost vzorčenja pri temperaturi  $K$ ,  $Q_{298}$  pa je referenčna vrednost pri 298 °K. Izračun z upoštevanjem izmerjenih najvišjih, najnižjih in povprečnih

dnevni temperatur je pokazal, da temperatura 20 °C oziroma 31 °C ne vpliva bistveno na končni rezultat, ker je izračunana razlika manjša od napake ponovljivosti metode (RSD = 15%). Ravno tako na hitrost vzorčenja bistveno ne vplivajo relativna vlaga v območju 15–90% in hitrosti vetra med 0,1 in 10 m/s (Detimmerman *et al.*, 2000).

#### Avtomatske meritve

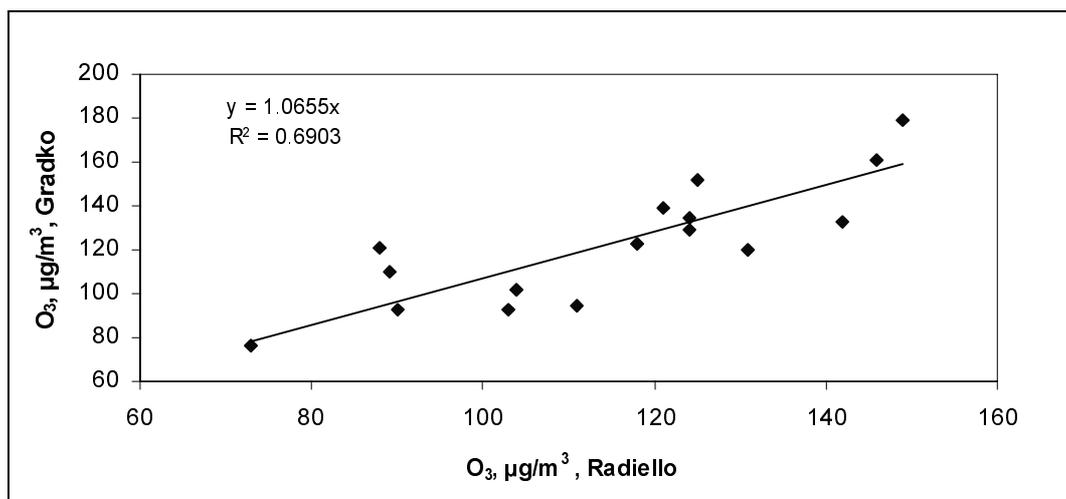
Avtomatske meritve ozona se opravljajo v sklopu mreže avtomatskih merilnih postaj Državne mreže za kakovost zraka (DMKZ) pod pokroviteljstvom ARSO. Meritve na avtomatski postaji temeljijo na metodi UV-fotometrije in se opravljajo v skladu s standardom SIST EN 14625:2005, meja detekcije je 2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (ARSO, 2007b). Ozon je treba meriti s  $\pm 5\%$  točnostjo in s  $\pm 5\%$  natančnostjo pri vrednostih, ki so večje od 42,8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , in  $\pm 4,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  za območje meritev od 2 do 42,8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Točnost in natančnost se določi enkrat na leto, in sicer s primarnim standardom za ozon. Merilnike avtomatske postaje se kalibrira oziroma preverja na merilnem mestu v skladu s predpisano zakonodajo in standardi ter na medlaboratorijskih primerjavah. Podrobnejše zahteve za zagotavljanje kakovosti podatkov za meritve ozona so podane v EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme) manual for sampling and chemical analysis in v poročilu Global Atmosphere Watch: Quality Assurance Project Plan (QAPJP) for Continuous Ground Based Ozone Measurements. Geneva: World Meteorological Organization, Global Atmosphere Watch, Report No. 97 (ARSO, 2007c).

## REZULTATI IN RAZPRAVA

### Primerjava rezultatov meritev ozona z dvema vrstama pasivnih vzorčevalnikov

Postopek določanja vsebnosti ozona s pasivnimi vzorčevalniki Gradko temelji na določitvi kemijsko absorbiranih nitratov z ionsko kromatografijo, pri čemer je koncentracija nitratov sorazmerna koncentraciji ozona (Gradko Technical Data Sheet, TDS 6). Določanje vsebnosti ozona s pasivnimi vzorčevalniki Gradko je opravil laboratorij, ki je akreditiran za opravljanje te metode skladno z zahtevami ISO/IEC 17025.

Primerjava rezultatov meritev ozona z obema vrstama pasivnih vzorčevalnikov, Gradko in Radiello, je prikazana na sliki 2 ( $n = 16$ ,  $p = 0,05$ ,  $r = 0,69$ ). Tudi statistična primerjava parov meritev, opravljenih z različnimi metodama, pokaže, da med načinoma določitve ni značilnih razlik pri 95% stopnji zaupanja ( $n-1 = 15$ ;  $i_{zračunan} = 2,00$ ;  $t_{eoretičen} = 2,13$ ).



Sl. 2: Primerjava rezultatov pasivnih meritev koncentracije ozona v zraku,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , z vzorčevalniki Radiello in vzorčevalniki Gradko na različnih merilnih mestih v obdobju od 9. do 25. julija 2007.

Fig. 2: Ozone concentrations,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , in the air – comparison of the results, as obtained by two different types of passive samplers at selected sites from 9<sup>th</sup> to 25<sup>th</sup> July, 2007.

#### Primerjava rezultatov pasivnih meritev ozona z rezultati avtomatskih meritev

V Tabeli 2 so zbrani rezultati meritev s pasivnimi vzorčevalniki Radiello, namen katerih je bil ugotoviti primerljivost z rezultati avtomatskih meritev. Izmerjeno skupno koncentracijo ozona smo primerjali s povprečnimi koncentracijami, izmerjenimi z avtomatskimi meritvami na merilnih postajah za kakovost zraka na Markovcu in v Lovranu.

Tab. 2: Primerjava povprečnih koncentracij ozona,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , izmerjenih v različnih časovnih obdobjih s pasivnimi vzorčevalniki in z avtomatskimi meritvami.

Tab. 2: Comparison of average concentrations of ozone,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , measured in different time periods by diffusive and continuous sampling.

Obdobje	Pasivne meritve Radiello ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	SD ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Avtomatske meritve* ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
<b>Markovec</b>			
14.5.–21.5.07	95	12	86
20.6.–22.6.07	117	15	90
9.7.–25.7.07	124	19	102
<b>Lovran</b>			
14.5.–21.5.07	98	15	103
21.6.–22.6.07	101	16	99
9.7.07–25.7.07	146	19	124

\*Razširjena negotovost avtomatskih meritev koncentracij ozona v zraku za meritve ozona v letu 2007 še ni izračunana (A. Planinšek, *osebno*). Preostali podatki o zagotavljanju kakovosti avtomatskih meritev so opisani v točki Zagotavljanje kakovosti meritev in v poročilih Agencije RS za okolje (ARSO, 2007b, 2007c).

Statistična primerjava parov meritev, opravljenih z različnimi metodama, pokaže, da med načinoma določitve ni značilnih razlik pri 95% stopnji zaupanja ( $n-1 = 5$ ;  $i_{\text{zračunan}} = 2,46$ ;  $t_{\text{eoretičen}} = 2,57$ ). Na podlagi opravljene primerjave smo ocenili, da metoda določanja koncentracij ozona z izbranimi pasivnimi vzorčevalniki izpolnjuje zahteve evropske direktive 2002/3/EC, ki za indikativno, torej pasivno metodo dopušča največ 30% merilne negotovosti meritev. Zaradi tega pasivnih vzorčevalnikov nismo kalibrirali glede na vrednosti iz avtomatskih meritev.

#### Koncentracije ozona, izmerjene z avtomatskim meritvami, in meteorološki parametri v obdobju opravljanja pasivnih meritev

Avtomatske meritve ozona se opravljajo na avtomatski meteorološki postaji na Markovcu v Kopru in na mobilni meteorološki postaji v Lovranu nad Ankaranom. V času pasivnih meritev so bile zabeležene najvišje koncentracije ozona v drugi polovici merilnega obdobja, med 19. in 20. julijem. Koncentracije ozona in temperature, izmerjene na obeh merilnih postajah, so prikazane v Tabeli 3.

Iz Tabele 3 je razvidno, da je povprečna koncentracija ozona, izmerjena v obdobju med 9. in 25. julijem 2007 na avtomatski merilni postaji v Kopru in na Lovra-

**Tab. 3: Koncentracije ozona,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , ter povprečna in maksimalna dnevna temperatura zraka, izmerjene na avtomatskih merilnih postajah v Kopru in Lovranu v obdobju od 9. do 25. julija 2007.**

**Tab. 3: Concentrations of ozone,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , and average and maximum daily temperatures at the automatic measuring stations in Koper and Lovran from 9<sup>th</sup> to 25<sup>th</sup> July, 2007.**

Parameter	Koper	Lovran
<b>Povprečna konc. O<sub>3</sub></b>	<b>102</b>	<b>124</b>
Max urna konc	243	255
Urna > OV	6	38
Urna > AV	1	1
Max dnevna	143	160
Max 8 ur	180	203
Max 8 ur > CV	10	15
AOT40	9440	13720
Povprečna T (°C)	26	25
Max dnevna T (°C)	31	31
<b>Skupna konc. – pasivne meritve</b>	<b>124</b>	<b>146</b>

nu, znašala 102 oziroma 124  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , skupna koncentracija ozona, izmerjena v istem obdobju s pasivnimi meritvami, pa 122 oziroma 146  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (odstopanje med meritvami znaša 20 oziroma 18%).

### Primerjava z meteorološkimi podatki

#### Temperatura

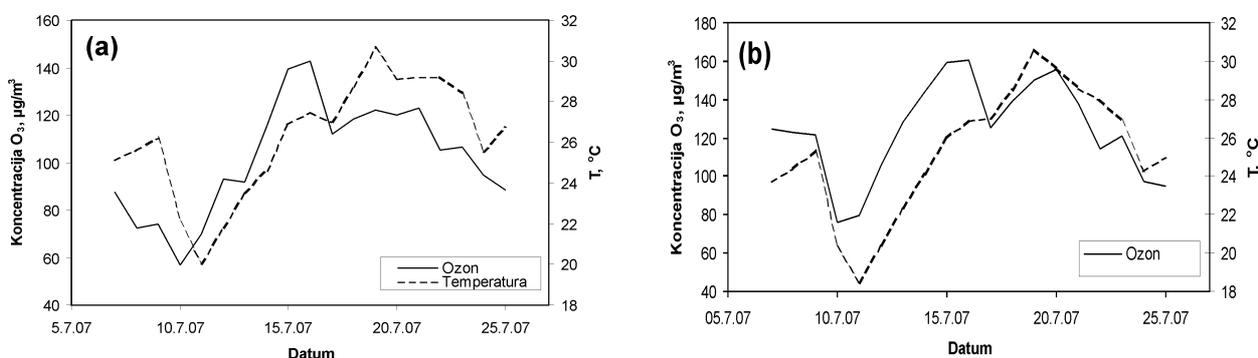
V obdobju meritev je bila povprečna temperatura na območju Kopra in Lovrana 26 oziroma 25 °C, najvišja dnevna temperatura pa je bila na obeh lokacijah 31 °C. Pojavljanje ozona in povprečne dnevne temperature v obdobju meritev na merilnem mestu avtomatske postaje na Markovcu v Kopru prikazuje slika 3a, na avtomatski postaji Lovran nad Ankaranom pa slika 3b. Iz slik je

razvidno, da koncentracije ozona oziroma pojavljanje ozona ob jasnem, sončnem vremenu sledi temperaturnemu gibanju in da se običajno visoke koncentracije ozona ujema z visokimi temperaturami zraka.

Visoke temperature pa niso edini pogoj za nastanek ozona. Kot eden izmed produktov nastaja ozon v ozračju namreč v kompleksnem nizu procesov pod vplivom ultravijolične svetlobe, zato je njegova koncentracija navadno povečana v jasnih poletnih dneh z veliko sončnega sevanja (Copper & Alley, 1994). V času meritev je bilo večinoma jasno vreme (ARSO, 2007b), zato sklepamo, da so visoke temperature spremljale v glavnem jasne dni, z veliko sončnega sevanja, kar je ena od značilnosti stabilnega poletnega vremena. Soodvisnosti sončnega sevanja in koncentracij ozona v okviru te raziskave nismo spremljali, vendar smo s primerjavo koncentracij ozona v različnih dneh junija 2006, v obdobju tako imenovanih ozonskih epizod, in v juliju 2007, v obdobju opravljanja meritev, pokazali, da se ozon v ugodnih meteoroloških razmerah v zraku 'kopiči' oziroma se koncentracija ozona ponoči, ko ni sončnega sevanja, ne zniža (glej sliki 7 in 8 ter razpravo v nadaljevanju).

#### Veter

Na območju avtomatske merilne postaje na Markovcu v Kopru je v času opravljanja pasivnih meritev prevladoval severozahodni veter, maestral, ki običajno prevladuje tudi ob visokih izmerjenih koncentracijah ozona. Slika 4a prikazuje rožo onesnaženja (povprečne koncentracije ozona) pri različnih hitrostih vetra, slika 4b pa vetrovno rožo za dve ravni koncentracij (pogostost smeri vetra) za koncentracije, ki so višje od 95 percentila oziroma nižje od 10 percentila koncentracije ozona na stalnem merilnem mestu Markovec pri Kopru. Pri tem velja, da je 95 percentil vseh koncentracij tista izračunana vrednost iz niza podatkov, od katerih ima 95% vseh meritev nižjo ali enako vrednost, 5% vseh



**Sl. 3: Povprečne dnevne koncentracije ozona in povprečne dnevne temperature v obdobju od 9. do 25. julija 2007 na (a) merilnem mestu na Markovcu v Kopru, in (b) v Lovranu.**

**Fig. 3: Average daily concentrations of ozone and average daily temperatures between 9<sup>th</sup> and 25<sup>th</sup> July, 2007 at (a) the automatic measuring stations in Koper, Markovec and (b) in Lovran.**

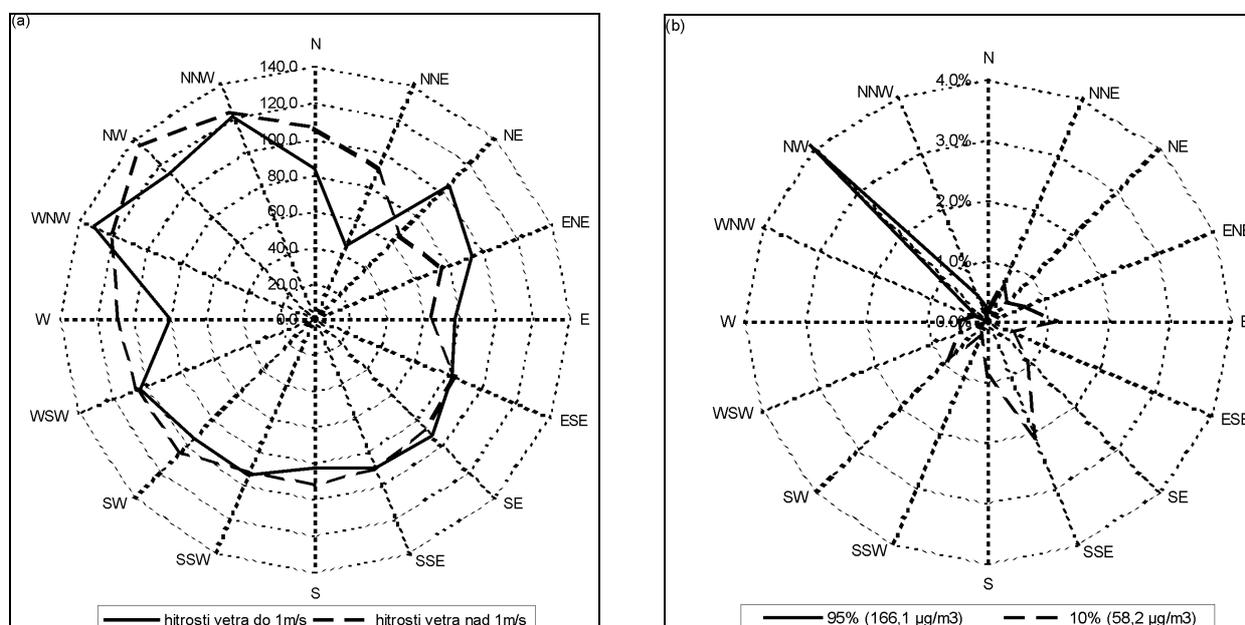
meritev pa izkazuje višjo vrednost, 10. percentil vseh koncentracij pa je tista izračunana vrednost iz niza podatkov, od katerih ima 10% meritev nižjo ali enako vrednost, 90% meritev pa višjo vrednost. Podajanje statističnega parametra, kot je percentil, zagotavlja ustrezen prag zanesljivosti oziroma sprejemljivosti podatkov iz serije meritev in primerjavo le-teh na osnovi skupne merske lestvice. Percentilna vrednost se podaja v skladu z Odločbo Sveta EU 97/101/ES o vzajemni izmenjavi informacij in podatkov, pridobljenih prek mreže vzorčevalnih mest in posameznih vzorčevalnih mest, ki merijo onesnaženost zunanjega zraka v državah članicah EU (EC, 1997).

Iz slike 4a vidimo, da se najvišje koncentracije ozona (nad  $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) pojavljajo pri vetrovih hitrosti do  $1 \text{ m/s}$ , ki pihajo iz smeri zahod-severozahod (WNW) in sever-severozahod (NNW), pri vetrovih hitrosti nad  $1 \text{ m/s}$  pa predvsem iz smeri severozahod (NW), pri koncentracijah ozona, ki so večje od 95. percentila vseh koncentracij, izmerjenih v merilnem obdobju (koncentracije večje od  $166 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) (Sl. 4b), je najpogostejši veter iz smeri severozahod (NW), medtem ko je pri koncentracijah, ki so nižje od 10. percentila (koncentracije pod  $58 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), najpogostejši veter smeri jug-jugozahod (SSE).

Na sliki 5 so prikazani enaki podatki za mobilno avtomatsko postajo Lovran nad Ankaranom.

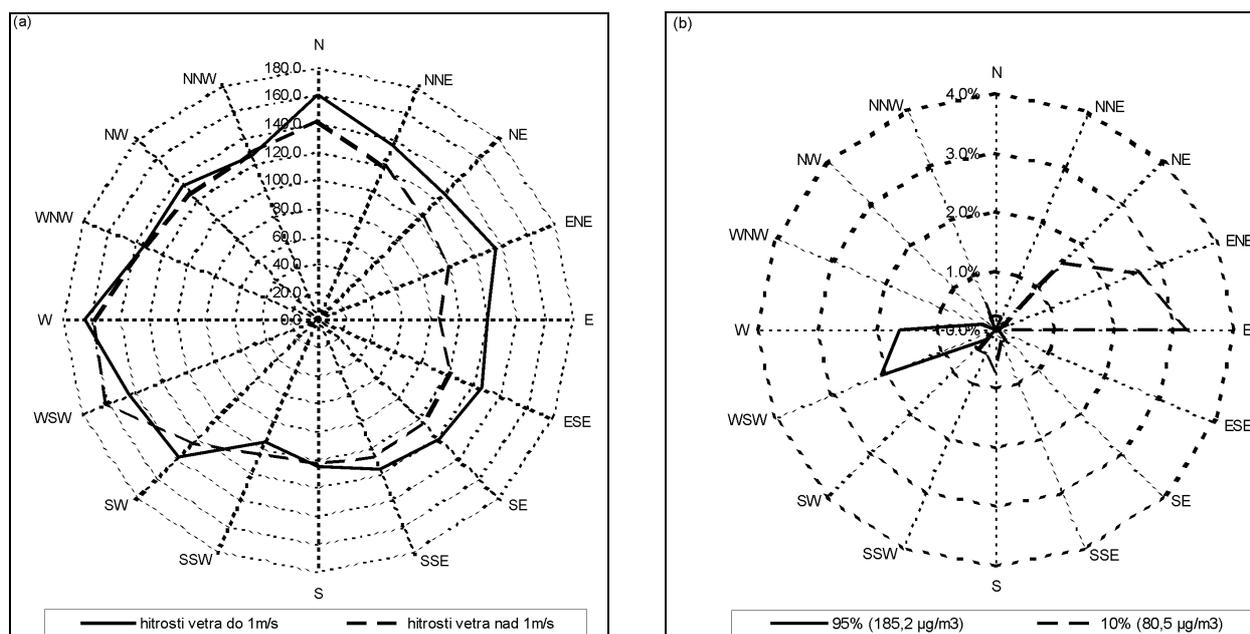
Na merilnem mestu Lovran se pri vetrovih, hitrosti do  $1 \text{ m/s}$ , najvišje koncentracije ozona (nad  $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) pojavljajo ob vetru zahodne (W) in severne smeri (N),

pri hitrostih vetra nad  $1 \text{ m/s}$  pa iz smeri zahod-jugozahod (WSW) in zahodne smeri (W). Za koncentracije ozona, večje od 95. percentila koncentracij (koncentracije nad  $185 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), je najpogostejši veter iz smeri zahod-jugozahod (WSW) in v manjši meri zahodne smeri (W). Za koncentracije, ki so nižje od 10. percentila (koncentracije pod  $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), pa je najpogostejši veter iz smeri vzhod (E), vzhod-severovzhod (ENE) in severovzhod (NE). Sklepamo, da je razlika v pogostostih in smereh vetra med merilnim mestom na Markovcu v Kopru in Lovranu nad Ankaranom posledica reliefa in topografije. Merilno mesto Lovran je na neizrazitem sedlu na grebenu ankaranskega polotoka. Ta lega nekoliko kanalizira vetrove, kar se kaže v odklonu dejanske smeri. Zaradi tega na merilnem mestu v Lovranu izmerimo drugačne smeri vetra kot na merilnem mestu na Markovcu v Kopru, pri tem pa ima določeno vlogo tudi tako imenovani 'dnevni hod' vetra, ki je na tej lokaciji izrazitejši kot na Markovcu (Planinšek, *osebna komunikacija*). Višje koncentracije ozona na merilnem mestu v Lovranu v primerjavi s koncentracijami, izmerjenimi na Markovcu v Kopru, lahko na tej točki pojasnimo z dejstvom, da so na lokacijah, ki s prometom niso obremenjene, koncentracije ozona praviloma višje, kar smo z našo raziskavo tudi pokazali. Ne glede na razlike v mikrolokaciji in posledično v smereh in hitrostih vetra lahko zaključimo, da se na območju Kopa in Lovrana ter primerljivih lokacijah najvišje koncentracije ozona pojavljajo ob vetrovih (hitrost višja kot  $1 \text{ m/s}$ ) predvsem iz zahodne, severozahodne in jugozahodne smeri.



Sl. 4: (a) Roža onesnaženja (povprečne koncentracije ozona) pri različnih hitrostih vetra in (b) vetrovna roža za dve ravni koncentracij ozona (pogostost smeri vetra), Markovec v Kopru.

Fig. 4: (a) Average concentrations of ozone at different wind speed, and (b) frequency of wind directions for two levels of ozone concentrations, Koper, Markovec.



Sl. 5: (a) Roža onesaženja (povprečne koncentracije ozona) pri različnih hitrostih vetra in (b) vetrovna roža za dve ravni koncentracij ozona (pogostost smeri vetra), Lovran nad Ankaranom.

Fig. 5: (a) Average concentrations of ozone at different wind speeds, and (b) frequency of wind directions for two levels of ozone concentrations, Lovran.

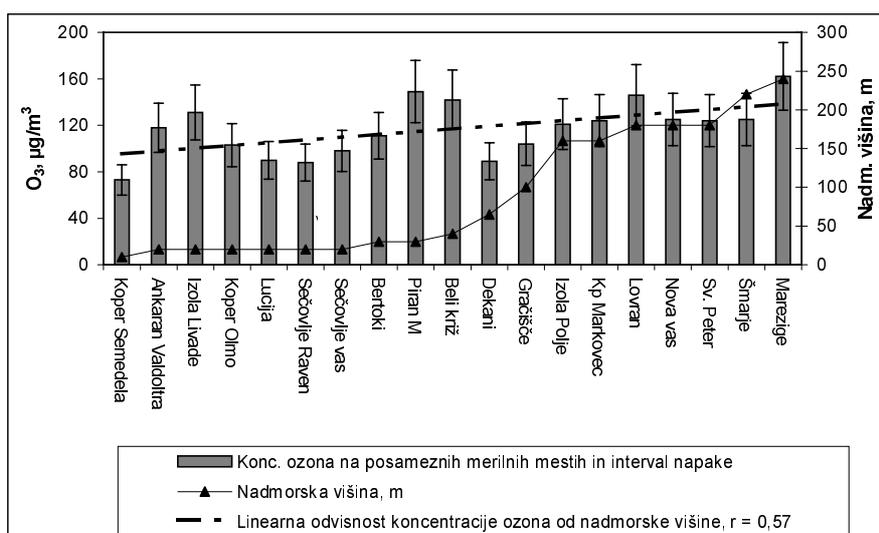
#### Ocena onesaženosti zraka z ozonom na širšem območju južne Primorske

Rezultati meritev ozona na izbranih merilnih mestih na območju obalnega dela Slovenije in zaledja so prikazani na sliki 6. Prikazane so koncentracije ozona na izbranih mestih v odvisnosti od nadmorske višine. Skupne koncentracije ozona med 9. in 25. julijem 2007 so znašale med 79 do 179  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Najnižje koncentracije so bile izmerjene v Kopru v Semedeli, Dekanih in Luciji. Na večini drugih merilnih mest so bile izmerjene koncentracije, ki so višje od ciljne vrednosti 120  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Najvišje koncentracije, in sicer med 142 in 179  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , so bile izmerjene v Marezigah, Lovranu in v Piranu. Skupne koncentracije, ki so presegle ciljno vrednost 120  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , so bile izmerjene še v Livadah v Izoli, na lokaciji Splošne bolnišnice Izola (Polje), na Markovcu v Kopru, v Novi vasi, Sečovljah, Sv. Petru in Šmarjah. V skladu s smernicami WHO (WHO, 2005) naj bi bila za naravno ozadje upoštevana povprečna vrednost ozona 80  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , ki ponazarja tako antropogeno kot biogeno emisijo predhodnikov ozona in pri kateri so vplivi na zdravje zanemarljivi. Meritve so pokazale, da je na vseh lokacijah koncentracija, ki opredeljuje naravno ozadje, prekoračena. Na večini merilnih mest je presežena tudi ciljna vrednost, 120  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , ki je postavljena zaradi varovanja zdravja ljudi. Na osnovi tega sklepamo, da na lokacijah z izmerjeno skupno koncentracijo ozona višjo od 120  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  obstaja možnost potencialne izpostavlje-

nosti ljudi ozonu in s tem tveganja za zdravje, če ta izpostavljenost traja več časa oziroma se ponavlja, kar pa je poleg nekaterih drugih pogojev treba pojasniti z dodatnimi raziskavami.

Glede na meteorološke meritve na avtomatski merilni postaji lahko povzamemo, da se najvišje koncentracije ozona pojavljajo ob zahodnih vetrovih, ki na geografski širini, kjer leži Primorska, prevladujejo v troposferi, in na lokacijah, ki s prometom niso obremenjene. Gre za lokacije na manj onesaženih ter dobro osončenih legah, merilna mesta z najvišjimi izmerjenimi vrednostmi pa so ob tem tudi više ležeče lokacije z odprtim reliefom in z značilnostmi proste atmosfere (odprto proti morju in zahodnim vetrovom). Obratno so bile najnižje koncentracije ozona izmerjene na niže ležečih merilnih mestih, ki so obremenjena z emisijami iz prometa.

Iz slike 6 lahko tudi povzamemo, da obstaja določena soodvisnost med naraščajočimi koncentracijami ozona in nadmorsko višino. Izračunani korelacijski koeficient ( $r = 0,57$ ) med koncentracijami ozona in naraščajočo nadmorsko višino potrjuje domnevo, da so koncentracije ozona v više ležečih predelih navadno višje od koncentracij v nižini (Lešnjak *et al.*, 1993; Bizjak *et al.*, 1999; Castel *et al.*, 2008). Iz omenjene literature je razvidno, da gre sicer za nadmorske višine velikostnega razreda  $10^3$  m in za mesta, ki so večinoma oddaljena od obale, medtem ko gre v naši raziskavi za obalne lege in nadmorske višine reda velikosti  $10^2$  m. Na osnovi tega lahko sklepamo, da više ležeča, neonesnažena obalna



Sl. 6: Skupne koncentracije ozona na izbranih merilnih mestih v obdobju od 9. do 25. julija 2007 v odvisnosti od nadmorske višine, m.

Fig. 6: Cumulative concentrations of ozone at selected sites during the measuring period between 9<sup>th</sup> and 25<sup>th</sup> July, 2007, and comparison with altitude, m.

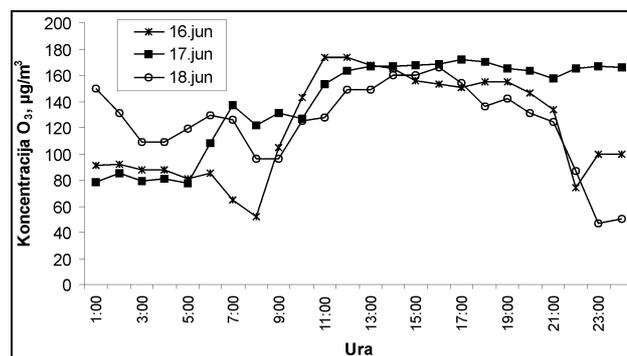
območja južne Primorske izkazuje glede koncentracij ozona v zraku podobne razmere, kot je to primer iz prej omenjene literature. To je podkrepljeno tudi z ugotovitvijo, da so na nižje ležečih območjih, zlasti z emisijami predhodnikov ozona obremenjenih merilnih mestih, koncentracije ozona praviloma nižje.

Nižje koncentracije ozona na mestih, ki so značilna za emisije predhodnikov ozona, na primer dušikovih oksidov iz prometa, so v glavnem posledica reakcije med ozonom in dušikovimi oksidi (NO) oziroma fotolitičnega cikla dušikovega dioksida (NO<sub>2</sub>) (Copper & Alley, 1994). Atomarni kisik (O), ki nastane s fotolizo NO<sub>2</sub>, je zelo reaktiven in v zraku hitro reagira s kisikom (O<sub>2</sub>) v ozon (O<sub>3</sub>). V prisotnosti NO pa ozon zaradi svojih oksidativnih lastnosti takoj razpade, pri čemer ponovno nastane NO<sub>2</sub> in O<sub>2</sub>. Sklepamo, da na lokacijah z značilnimi emisijami dušikovih oksidov (v našem primeru iz prometa) koncentracije ozona niso povišane tudi zaradi omenjenega fotolitičnega cikla NO, v katerem ravno tako ciklično nastaja in razpada tudi ozon. Posledica tega je, da se končna koncentracija ozona v zraku v takih uravnoteženih razmerah ne povišuje. Podobno so ugotovili tudi drugi avtorji (Sillman, 1999; Trainer *et al.*, 2000; Mc Connel *et al.*, 2006).

Ne glede na to je treba omeniti, da je proces lokalno nastalega ozona veliko kompleksnejši in odvisen od različnih dejavnikov (Lelieveld & Dentener, 2000). V fotokemičnem procesu poleg ozona nastajajo tudi drugi produkti, odvisno od ozadja v atmosferi, kot so na primer peroksiacil nitrati (PAN), dušikova kislina, vodikov peroksid, aldehidi, organske kisline, fini delci in vrsta kratko obstojnih radikalov, ki prispevajo k temu, da se

ravnotežje osnovne fotolitične reakcije nastanka ozona prevesi v nastanek višjih koncentracij ozona (Cooper & Alley, 1994). K temu lahko bistveno prispevajo specifične meteorološke (in druge) razmere, ki na lokalnem nivoju sprožijo nastanek tako imenovanih ozonskih epizod, kar ponazarja naraščanje koncentracije ozona v zraku oziroma 'kopičenje' ozona v zraku. Pri tem se koncentracija ozona tudi ponoči ne zniža (Sl. 7).

Iz slike 7, ki prikazuje koncentracije ozona na avtomatski merilni postaji na Markovcu v Kopru v različnih dneh junija 2006, je razvidno, da dnevno gibanje koncentracije ozona 16. junija 2006 izkazuje 'normalen' potek nastajanja ozona. Ozon prične nastajati z za



Sl. 7: Primerjava gibanja koncentracij ozona v različnih dneh junija 2006 na avtomatski merilni postaji Koper, Markovec (dnevni hod koncentracij ozona).

Fig. 7: Comparison of concentrations on different days in June 2006 at the automatic measuring station Koper, Markovec (daily profile of ozone concentrations).

četkom sončnega sevanja (izhodiščna koncentracija je odvisna od razmer v prejšnjem dnevu), nato se koncentracija zmanjša, kar se ujema z jutranjo konico povečanega prometa in povečanih emisij predhodnikov ozona, predvsem NO. Sredi dneva koncentracija ozona spet naraste (zmanjšanje emisij iz prometa) in ostane povišana do poznih večernih ur. V nočnem času se koncentracija ozona v zraku v običajnih razmerah ustrezno zmanjša. Ta 'normalni' cikel je lahko, zaradi prej omenjenih kompleksnih procesov v ozračju, h katerim dodatno prispevajo specifične lokalne meteorološke razmere in razmerja med emisijami predhodnikov ozona, občasno moten. V takih razmerah se koncentracija ozona ponoči ne zmanjša (primer 17. junija 2006) in začne naslednjega dne nastajati pri višji izhodiščni vrednosti (primer 18. junija 2006). V času opravljanja meritev s pasivnimi vzorčevalniki od 9. do 25. julija 2008 take situacije nismo zabeležili (Sl. 8).

V določeni meri vpliva na lokalne koncentracije ozona tudi premikanje zračnih mas v zgornji plasti atmosfere na večje razdalje, ki potencialno prinašajo s seboj onesnažen zrak iz prevladujočih smeri vetra (Derwent, 1990; Žabkar, 2007), transport starejših onesnaženih zračnih mas regionalnega izvora (Bizjak *et al.*, 1999) ter vdor zraka iz proste troposfere oziroma vrivanje ozona iz stratosfere (Sørensen & Nielsen, 2001; Hocking *et al.*, 2007).

Na podlagi ugotovljenega lahko povzamemo, da se na merilnih mestih, zlasti ob obali, ki so primerljiva z lokacijo avtomatske merilne postaje na Markovcu oziroma v Lovranu (Izola Polje, Strunjan, Piran, Beli Križ ter okolica), najvišje koncentracije ozona pojavljajo ob enakih vetrovnih razmerah, torej predvsem ob zahodnih smereh šibkega vetra. Na lokacijah merilnih mest, ki so oddaljena od obale, je zaradi različnega reliefa in topografije pričakovati drugačne smeri in hitrosti vetra, ki

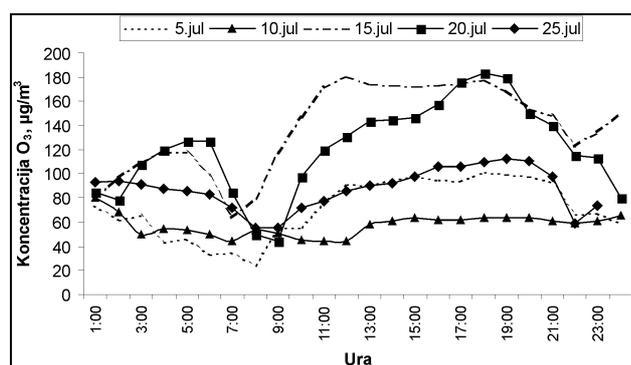
pa v okviru te raziskave, razen na lokaciji Lovran, niso bile izmerjene. Za primerjavo pojavljanja najvišjih koncentracij ozona glede pogostosti smeri in hitrosti vetra na drugih lokacijah je treba opraviti dodatne meritve.

## ZAKLJUČEK

Ocenili smo kakovost zraka zaradi onesnaženosti z ozonom na osnovi pasivnega vzorčenja na posameznih območjih obmorskega dela Slovenije in zaledja. V ta namen smo ovrednotili uporabnost pasivnih vzorčevalnikov za vzpostavitev indikativnih meritev. Primerjali smo dve različni vrsti pasivnih vzorčevalnikov, in sicer vzorčevalnike tipa Radiello, ki so bili analizirani v lastnem laboratoriju, in vzorčevalnike tipa Gradko, ki so bili po končani izpostavitvi analizirani v referenčnem laboratoriju. Medsebojno se rezultati pasivnih meritev z obema vrstama vzorčevalnikov statistično dobro ujemajo, pri čemer je tudi pomembno, da je princip določanja ozona pri obeh vrstah vzorčevalnikov različen.

Rezultate pasivnih meritev smo primerjali tudi s povprečnimi koncentracijami ozona, izmerjenimi na dveh avtomatskih postajah, na Markovcu v Kopru in v Lovranu nad Ankaranom, in statistično dokazali, da se dobro ujemajo. Rezultati validacije metode z uporabo vzorčevalnikov Radiello so pokazali, da je metoda za določitev ozona primerna za opravljanje indikativnih meritev, saj je z zakonodajo opredeljen cilj kakovosti rezultatov, 30% merilne negotovosti meritev, izpolnjen. Metoda je v primerjavi z avtomatskimi meritvami preprosta, stroškovno učinkovita in zanesljiva, izbrani pasivni vzorčevalniki so primerni za spremljanje stanja kakovosti zraka na različnih lokacijah in območjih južne Primorske, kjer avtomatske meritve niso zagotovljene.

S pasivnimi meritvami smo izmerili najnižje skupne koncentracije, okrog  $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , na merilnih mestih neposredno ob obali in na lokacijah, ki so obremenjene s prometom, na višjih legah pa so bile izmerjene višje koncentracije, med 120 in  $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , zlasti na legah z značilnostmi proti morju odprte atmosfere. Za te lokacije tudi velja, da niso neposredno obremenjene z emisijami predhodnikov ozona. Na lokalno povišane koncentracije ozona v času tako imenovanih ozonskih epizod vpliva vrsta dejavnikov, od kompleksnih procesov v atmosferi do topografije in drugih značilnosti mikrolokacije in meteorologije, zato z indikativno metodo lahko pridobimo pomembne dodatne podatke o prostorskih razlikah v koncentracijah ozona in njihovi razporeditvi. S sistematičnim merjenjem na večjem številu merilnih mest in v različnih obdobjih, s sočasnim spremljanjem specifičnih meteoroloških razmer (temperatura, hitrost in smer vetra, osončenje...), je mogoče pridobiti tudi podatke, ki so potrebni za pripravo modelnih izračunov, ocenjevanje potencialne izpostavljenosti ljudi in vplivov na živo naravo oziroma rastline, kar je namen prihodnjih meritev in raziskav.



**Sl. 8: Primerjava gibanja koncentracij ozona v različnih dneh julija 2007 na avtomatski merilni postaji Koper, Markovec (dnevni hod koncentracij ozona).**

**Fig. 8: Comparison of concentrations on different days in July 2007 at the automatic measuring station Koper, Markovec (daily profile of ozone concentrations).**

## ZAHVALA

Zahvaljujemo se Roku Brincu in Antonu Planinšku iz Agencije Republike Slovenije za okolje za strokovno pomoč pri načrtovanju meritev, izbiri vzorčevalnikov ter

za nasvete in pojasnila glede glavnih meteoroloških posebnosti lokacij, na katerih smo opravili meritve. Še posebej hvala Roku Brincu za izbor in obdelavo podatkov avtomatskih meritev in pripravo grafičnih predlog.

## ASSESSMENT OF AIR POLLUTION BY OZONE IN THE SLOVENIAN COASTAL REGION BY DIFFUSIVE SAMPLING

Agnes ŠŌMEN JOKSIĆ

Institute of Public Health of Koper, SI-6000 Koper Vojkovo nabrežje 4 a, Slovenia  
and  
University of Primorska, College of Health Care, SI-6310 Izola Polje 42, Slovenia  
E-mail: agnes.somen@zzv-kp.si

Franka CEPAK

Institute of Public Health of Koper, SI-6000 Koper Vojkovo nabrežje 4 a, Slovenia

Smiljana ŠKVARČ

University of Primorska, Primorska Institute of Natural Sciences and Technology, SI-6000 Koper, Muzejski trg 2, Slovenia

## SUMMARY

*The microenvironment ozone concentrations in the coastal region of Slovenia and inland have been assessed with diffusive samplers. Two different types of diffusive samplers were used for this purpose and results compared to evaluate the method. Cumulative concentrations of ozone were well correlated with average concentrations obtained at reference stationary measuring site. Diffusive samplers appear to be suitable for field use to measure ambient ozone concentration as a part of an indicative air quality monitoring program. The advantages of the method are its simple use and cost-effectiveness in comparison with automatic measuring stations. The sites exposed to elevated traffic showed the lowest levels of ozone, on average 80 µg/m<sup>3</sup>. Medium levels were measured in elevated areas with values between 80 and 120 µg/m<sup>3</sup>. Highest levels of ozone, between 120 and 180 µg/m<sup>3</sup> were measured in higher, non-polluted areas open to the sea.*

**Key words:** ozone, diffusive samplers, indicative monitoring, air pollution

## LITERATURA

**Agencija RS za okolje (2007a):** Meritve z difuzivnimi vzorčevalniki v letu 2005. ARSO, Ljubljana, 16 str.

**Agencija RS za okolje (2007b):** Kakovost zraka v R Sloveniji v letu 2006. ARSO, Ljubljana, 106 str.

**Agencija RS za okolje (2007c):** Program monitoringa kakovosti zunanjega zraka za leto 2008. ARSO, Ljubljana, 55 str.

**Barwick, V. J. & S. L. R. Ellison (2000):** Development and Harmonisation of Measurement Uncertainty Principles, Part (d): Protocol for Uncertainty Evaluation from Validation Data. VAM Project 3.2.1., Teddington.

**Bizjak, M., J. Turšič, M. Lešnjak & T. Cegnar (1999):** Air quality monitoring at Mt. Kravec: Aerosol black carbon and ozone. *Acta Chim. Slov.*, 46(3), 421–434.

**Brown, R. H. (1993):** The use of diffusive samplers for monitoring of ambient air, Technical Report. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) *Pure Appl. Chem.*, 65(8), 1859–1874, 1993.

**Brown, R. H. (2000):** Monitoring the ambient environment with diffusive samplers: theory and practical considerations. *J. Environ. Monit.*, 2, 1–9.

**Buzica, D., M. Gerboles, L. Amantini & F. Lagler (2005):** Laboratory and field inter-comparison of O<sub>3</sub> diffusive samplers. EUR 21754 EN. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.

**Castel, N., E. Mantilla & M. Millan (2008):** Analysis of tropospheric ozone concentration on a western Mediterranean site: Castellon (Spain). *Environ. Monit. Assess.*, 136, 3–11.

**Cooper, C. D. & F. C. Alley (1994):** Air pollution control: A design approach. 2<sup>nd</sup> Edition. Waveland Press, Prospect Heights, Illinois.

**Derwent, R. G. (1990):** The long range transport of ozone within Europe and its control. *Environ. Pollut.*, 63(4), 299–318.

**Defimmerman, F., M. Gerboles, L. Amantini & E. De Saeger (2000):** Validation of Radiello diffusive sampler for monitoring ozone in ambient air, Report. EUR 19594

- EN. Environment Institute, Joint Research Centre, European Commission, 54 p.
- EC/97/101 (1997)**: Council Decision of 27 January 1997 establishing a reciprocal exchange of information and data from networks and individual stations measuring ambient air pollution within the Member States. Official Journal L 035, 05/02/1997, pp. 0014–0022.
- EC/2002/3 (2002)**: Directive 2002/3/EC of the European Parliament and of the Council of 12 February 2002 relating to ozone in ambient air. Official Journal L 67, 09/03/2002.
- EEA (1999)**: Criteria for EUROAIRNET, The EEA Air Quality Monitoring and Information Network. Technical report No.12/1999. EEA, Copenhagen, 56 p.
- EEA (2007)**: Air pollution by ozone in Europe in summer 2006. Technical report No 5/2007. EEA, Copenhagen, 30 p.
- EURACHEM (1998)**: Fitness for Purpose of Analytical Methods, A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, Edition 0.1.
- EURACHEM/CITAC (2000)**: Guide; Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Laboratory of the Government Chemist. 2<sup>nd</sup> Edition. London, UK.
- Gerboles, M., D. Buzica, L. Amantini & Lagler F. (2006)**: Laboratory and field comparison of measurements obtained using the available diffusive samplers for ozone and nitrogen dioxide in ambient air. *J. Environ. Monit.*, 8, 112–119.
- Günther, A., C. Geron, T. Pierce, B. Lamb, P. Harley & R. Fall (2000)**: Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America. *Atmos. Environ.*, 34, 2205–2230.
- Helaleh, M. I. H., S. Ngudiwaluyo, T. Korenaga & K. Tanaka (2002)**: Development of passive sampler technique for ozone monitoring. Estimation of indoor and outdoor ozone concentration. *Talanta*, 58, 649–659.
- Hocking, W. K., T. Carey-Smith, D. W. Tarasick, P. S. Argall, K. Strong, Y. Rochon, I. Zawadzki & P. A. Taylor (2007)**: Detection of stratospheric ozone intrusions by wind-profiler radars. *Nature*, 450, 281–284.
- Koutrakis, P., J. M. Wolfson, A. Bunyaviroch, S. E. Fröhlich, K. Hirano & J. D. Mulik (1993)**: Measurement of ambient ozone using a nitrate-coated filter. *Anal. Chem.*, 65, 209–214.
- Krupa, S., M. Nosal, J. A. Ferdinand, R. E. Stevenson & J. M. Skelly (2003)**: A multi-variate statistical model integrating passive sampler and meteorology data to predict the frequency distribution of hourly ambient ozone ( $O_3$ ) concentrations. *Environ. Pollut.*, 124, 173–178.
- Lelieveld, J. & F. J. Dentener (2000)**: What controls tropospheric ozone? *J. Geophys. Res.*, 105(D3), 3531–3552.
- Lešnjak, M., T. Cegnar, Z. Rajh Alatič & I. Čuhalev (1993)**: Proc. of EMEP Workshop on the control of photochemical oxidants in Europe. Porvoo, Finland, pp. 122–127.
- Liu, L. J. S., P. Koutrakis, H. H. Suh, J. D. Mulik & R. M. Burton (1993)**: Use of personal measurements for ozone exposure assessment: A pilot study. *Environ. Health Persp.*, 101(4), 318–324.
- Liu, L. J. S., R. Delfino & P. Koutrakis (1997)**: Ozone Exposure Assessment in a Southern California Community. *Environ. Health Persp.*, 105(1), 58–65.
- McConnell, R., K. Berhane, L. Yao, F. W. Lurmann, E. Avol & J. M. Peters (2006)**: Predicting residential ozone deficits from nearby traffic. *Sci. Total Environ.*, 363(1–3), 166–174.
- Mohamed, M. F., D. Kang & V. P. Aneja (2002)**: Volatile organic compounds in some urban locations in United States. *Chemosphere*, 47, 863–882.
- NC DHHS (1999)**: Risk assessment of ambient ozone concentrations found in North Carolina.
- Olcese, L. E. & B. M. Toselli (2006)**: Recovery of the histogram of hourly ozone distribution from weekly average concentrations. *Environ. Pollut.*, 141, 81–89.
- Sather, M. E., J. L. Varns, J. D. Mulik, G. Glen, L. Smith & C. Stallings (2001)**: Passive ozone network of Dallas: a modeling opportunity with community involvement, 2. *Environ. Sci. Technol.*, 35(22), 4426–4435.
- Silman, S. (1999)**: The relation between ozone,  $NO_x$  and hydrocarbons in urban and polluted rural environments. *Atmos. Environ.*, 33(12), 1821–1845.
- Sørensen, J. H. & N. W. Nielsen (2001)**: Intrusion of stratospheric ozone to the free troposphere through tropopause folds – a case study. *Phys. Chem. Earth B*, 26(10), 801–806.
- Trainer, M., D. D. Parrish, P. D. Goldan, J. Roberts & F. C. Fehsenfeld (2000)**: Review of observation-based analysis of the regional factors influencing ozone concentrations. *Atmosph. Environ.*, 34(12–14), 2045–2061.
- Uradni list RS (2003)**: Uredba o ozonu v zunanjem zraku, Ur.l. RS, 8/2003.
- Weschler, C. J., H. Shields & D. V. Naik (1989)**: Indoor ozone exposures. *JAPCA Journal*, 39(12), 1562–1568.
- Weschler, C. J. (2004)**: New Directions; Ozone-initiated reaction products indoors may be more harmful than ozone itself. *Atmos. Environ.*, 38, 5715–5716.
- WHO (2005)**: WHO air quality guidelines global update 2005. Report on a working group meeting. EUR/05/5046029. WHO, Copenhagen.
- Žabkar, R. (2007)**: Statistično napovedovanje ozona s predhodnimi razvrščanjem trajektorij v skupine. Končno poročilo o rezultatih študije. FMF, UL in ARSO, Ljubljana.